



Propriedades Reológicas de Misturas de Diesel e Biodiesel de Óleo de Mamona e Etanol ou Metanol

**Alessandra Maciel dos Santos
Aline de Abreu Dutra
Danielle Pontes de Menezes
Francis Rocha Custodio
Paula Chaves**

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Setembro de 2005

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL DE ÓLEO DE MAMONA E ETANOL OU METANOL

Alessandra Maciel dos Santos

Aline de Abreu Dutra

Danielle Pontes de Menezes

Francis Rocha Custodio

Paula Chaves

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Affonso Carlos Seabra da Silva Telles, Ph.D.

Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Cleber Couto da Costa, M.Sc.

Orientado por:

Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2005

Chaves, Paula. Custodio, Francis Rocha. Dutra, Aline de Abreu. Menezes, Danielle Pontes. Santos, Alessandra Maciel.

Propriedades reológicas de misturas de diesel e biodiesel de óleo de mamona e etanol ou metanol/ Alessandra Maciel dos Santos, Aline de Abreu Dutra, Danielle Pontes de Menezes, Francis Rocha Custodio, Paula Chaves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2005.

xi, 69 p.; il. (Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2005. Orientadores: Prof. Ricardo Pires Peçanha e Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda.

1. Reologia. 2. Biodiesel. 3. Diesel. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Prof. Ricardo Pires Peçanha e Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda. I. Título.

Dedicamos este trabalho a todos aqueles que
contribuíram para a sua realização.

AGRADECIMENTOS

Ao final desta tarefa, gostaríamos de manifestar nossos sinceros agradecimentos:

A Deus, por mais esta conquista e por estar sempre presente em nossas vidas nos dando saúde e força para seguir adiante.

Aos nossos orientadores, Ricardo Pires Peçanha e Donato Alexandre Gomes Aranda, pelos conhecimentos transmitidos na realização deste trabalho.

Aos nossos pais, amigos e aos que amamos por compreenderem nossas ausências e compartilharem nossos ideais.

Aos funcionários do Laboratório de Tecnologia Verde da EQ-UFRJ, que nos forneceram as amostras de biodiesel e os funcionários do LADEQ-UFRJ, Dona Maria e Vilaça.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MISTURAS DE DIESEL E BIODIESEL DE ÓLEO DE MAMONA E ETANOL OU METANOL

Alessandra Maciel dos Santos

Aline de Abreu Dutra

Danielle Pontes de Menezes

Francis Rocha Custodio

Paula Chaves

Setembro, 2005

Orientadores: Prof. Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Devido à diminuição das reservas e aumento dos preços dos combustíveis fósseis, pesquisa-se um combustível vegetal capaz de substituir o óleo diesel em quase todas as suas aplicações. Neste contexto, surge o biodiesel, que é um combustível alternativo para motores a diesel.

O presente trabalho, consiste na avaliação das propriedades reológicas das misturas a 2, 5, 10, 15% (p/p) de biodiesel etílico ou metílico de mamona em óleo diesel.

Assim, no decorrer do trabalho foi possível provar que as soluções de biodiesel em óleo diesel nas proporções citadas anteriormente, assim como, o óleo diesel e o biodiesel puros são fluidos newtonianos. Dos modelos utilizados para o cálculo estimativo da viscosidade dos fluidos a 40°C, conclui-se que os resultados obtidos pela equação de Lewis-Squires foram os melhores, com um erro relativo na faixa de 1-3%, para o diesel (padrão CENPES).

Os valores de viscosidade das misturas de biodiesel metílico ou etílico em diesel a 2%, 5%, 10% e 15% p/p diferiram da viscosidade do diesel puro por, no máximo, cerca de 9% (BM 15%).

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução

1

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica - Fundamentos Teóricos

3

2.1 - Reologia

3

2.2 - Fluidos	3
2.2.1 - Fluidos Newtonianos	4
2.2.2 - Fluidos Não-Newtonianos	5
2.2.2.1 - Fluidos Independentes do Tempo	6
2.2.2.2 - Fluidos Dependentes do Tempo	7
2.2.2.3 - Fluidos Viscoelásticos	8
2.3 - Aproximações Empíricas Utilizadas na Previsão da Viscosidade do Biodiesel a Diferentes Temperaturas	9
2.4 - Biodiesel	11
2.4.1 - Síntese	11
2.4.2 - Catalisadores Empregados na Transesterificação	12
2.4.2.1 - Catalisadores Ácidos	13
2.4.2.1 - Catalisadores Alcalinos	13
2.4.2.2 - Catalisadores Enzimáticos	14
2.4.3 - Produção de Biodiesel	15
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	18
3.1 - Preparo das Amostras	18

3.2 - O Equipamento

19

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

23

4.1 - Parâmetros Viscoelásticos

28

Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões

32

5.1 - Conclusões

32

5.2 - Sugestões

32

Referência Bibliográfica

34

Apêndice A - Guia para Realização de Testes

36

Apêndice B - Gráficos dos Ensaios Realizados

43

Apêndice C - Tabelas de Resultados

64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de blocos de classificação dos fluidos	4
Figura 2.2 - Diagrama reológico	5
Figura 2.3 - Gráfico Lewis-Squires	10
Figura 2.4 - Equação geral do processo de transesterificação	11
Figura 2.5 - Tipos de catálise empregada na produção de biodiesel	12
Figura 2.6 - Reação de saponificação	13
Figura 2.7 - Processo esquemático para produção de biodiesel	15
Figura 3.1 - Amostras de Biodiesel Etílico, Metílico e as respectivas soluções	18

Figura 3.2 - Reômetro científico Universal Stress Rheometer – SR5

20

Figura 3.3 - Tela do software TA Orchestrator

20

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre catalisadores alcalinos e lipases na produção do biodiesel

14

Tabela 3.1 - Quantidade de produto utilizada no preparo das amostras

19

Tabela 3.2 - Parâmetros Computacionais

21

Tabela 4.1 - Valores de viscosidade a 40°C calculados pela Equação de

Guzman-Andrade a partir dos valores obtidos experimentalmente

a 10°C e 20°C

24

Tabela 4.2 - Valores das constantes da Equação de Guzman-Andrade

25

Tabela 4.3 - Valores de viscosidade a 40°C calculados pela Eq.2.6

(Lewis-Squires) a partir dos dados experimentais a 10°C

26

Tabela 4.4 - Valores de viscosidade a 40°C calculados pela Eq.2.6

(Lewis-Squires) a partir dos dados experimentais a 20°C

27

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição
A, B	Constantes de equações
D	Taxa de deformação

G'	Módulo de armazenamento ou rigidez dinâmica
G''	Módulo de cisalhamento ou de perda
G^*	Módulo complexo
k	Índice de consistência
T	Temperatura absoluta
T_K	Temperatura absoluta conhecida

LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição
γ_{\max}	Taxa de deformação ou de cisalhamento máxima no movimento oscilatório
δ	Ângulo de fase ou de perda
η	Viscosidade aparente
μ_L	Viscosidade do líquido a T , cP (Eq. 2.6)
μ_K	Viscosidade conhecida do líquido a T_K , cP (Eq. 2.6)
μ	Coefficiente de viscosidade - viscosidade dinâmica absoluta ou Newtoniana
μ_p	Viscosidade plástica
μ'	Viscosidade dinâmica
μ''	Viscosidade de armazenamento
μ^*	Viscosidade complexa
τ	Tensão de cisalhamento
τ_0	Limite de escoamento do fluido de Bingham
τ_{\max}	Tensão máxima em movimento oscilatório
ω	Velocidade angular

SOBRESCRITOS

Símbolo	Descrição
n	Índice de comportamento do escoamento

Capítulo 1:

Introdução

A necessidade de diversificação da matriz energética foi evidenciada desde as crises do petróleo em 1973 e 1979. Devido à diminuição das reservas e aumento dos preços de combustíveis fósseis, há tempos, pesquisa-se um combustível vegetal capaz de substituir o óleo diesel em quase todas as suas aplicações. E é neste começo de século, caracterizado por um mundo cada vez mais globalizado e ávido por tecnologia, que o biodiesel reluz como uma fonte de energia promissora.

Inicialmente, óleos vegetais foram considerados como alternativa ao diesel, entretanto como possuem elevada viscosidade, mostraram-se inadequados a esta função. Desse modo, os óleos vegetais são convertidos em biodiesel por processo de transesterificação. Uma das maiores diferenças entre óleos vegetais e biodiesel é a viscosidade (Krisnangkura, 2005).

O biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel. É produzido por reação química de um óleo vegetal ou gordura animal com metanol ou etanol. A reação requer um catalisador, geralmente uma base forte, como um hidróxido de sódio ou potássio e produz novos compostos químicos - ésteres metílicos ou etílicos – considerados renováveis, uma vez que provêm de óleos vegetais ou gorduras animais (Gerpen, 2004). Estes ésteres são conhecidos como biodiesel. Ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais (biodiesel) possuem viscosidade bem mais baixa que os respectivos óleos vegetais.

O impacto ambiental causado pela emissão de gases poluentes das descargas de automóveis é uma realidade do processo de urbanização – fenômeno de alcance mundial. Com o intuito de contornar esta situação, muitos países assinaram o Tratado de Kyoto, comprometendo-se em reduzir, em 5%, a emissão de poluentes causadores do efeito estufa. Sob esse aspecto, o biodiesel tem um papel oportuno, uma vez que gera menores emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não reagidos, material particulado e não possui enxofre em sua composição.

Poucos países têm condições tão favoráveis quanto o Brasil para produzir biocombustíveis, que são as melhores fontes alternativas de energia que a humanidade dispõe.

Com o respaldo da comunidade científica, o governo brasileiro está introduzindo o Programa Brasileiro de Biocombustíveis, iniciado com a adição de 2% (v/v) de biodiesel no diesel.

Plantas oleaginosas se revelam como a matéria-prima para produção de biodiesel, entre elas, pode-se citar palma, babaçu, soja, mamona, algodão, girassol, colza e coco. No Brasil, assume posição de destaque, a fabricação a partir da mamona. A mamona é uma planta resistente à seca e é de fácil cultivo, porém apresenta valores de viscosidade maiores quando comparados às demais matérias-primas (Faria, 2004). A região Nordeste é a mais favorável ao cultivo de oleaginosas. O cenário em que está inserido o biodiesel, envolve aspectos de caráter tecnológico, econômico, energético e também social.

O biodiesel de mamona possui uma enorme vantagem de ordem social por incentivar a geração de empregos na área rural, fixando o homem no campo, além de possuir algumas vantagens de ordem técnica. Seu óleo é predominantemente composto (90%) de ácido ricinoléico combinado. Esse ácido possui 18 átomos de carbonos em sua molécula, além de uma dupla no carbono 9 e uma hidroxila no carbono 12. Isso quer dizer que ele possui a vantagem de conter predominantemente um ácido mono-insaturado.

Com isso, estudos realizados pela FIAT demonstraram que, devido a essas características, o biodiesel de mamona, dentre os demais, foi o que apresentou os melhores resultados em testes de aplicabilidade em seus motores (maior torque, maior potência e menor consumo específico), além de, em consequência à melhoria na qualidade de combustão, apresentar uma maior redução das emissões poluentes, se comparado ao biodiesel obtido de outras matérias primas (Tecbio, 2005).

Por tudo isso, o objetivo deste trabalho consiste na avaliação das propriedades reológicas de misturas de 2, 5, 10 e 15% (p/p) de biodiesel de mamona - etílico e metílico – em diesel, bem como, do diesel puro. Dessa forma, é possível verificar os efeitos causados na viscosidade do diesel, quando este recebe adições de biodiesel de mamona.

Capítulo 2:

Revisão Bibliográfica - Fundamentos Teóricos

2.1. Reologia

A palavra reologia origina-se do grego **rhéos**, que significa fluxo ou corrente e, **logia** significa estudo (Baptista, 1991). Reologia é a ciência que estuda a forma de como os materiais se deformam quando submetidos a uma tensão.

Há quatro razões que justifiquem o estudo do comportamento reológico dos corpos (Muller, 1973):

1. Contribui para o conhecimento de sua estrutura: existe relação entre tamanho e forma molecular das substâncias em solução e sua viscosidade;
2. Controle de processo: em muitas indústrias são realizadas, com frequência, medidas reológicas da matéria-prima e do produto, o que auxilia no controle de processo;
3. Projeto de máquinas: é preciso que as bombas, os tubos e os reatores, por exemplo, se adaptem às características dos produtos com os quais eles serão utilizados. Quanto mais se conhecer a reologia dos produtos que vão processar, mais eficazes serão os equipamentos;
4. Aceitação do produto: as características reológicas influenciam, de modo considerável, na aceitação de um produto. Ex: cremosidade da margarina, dureza da carne, entre outros.

2.2. Fluidos

Define-se fluido como sendo uma substância que se deforma continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento por menor que ela seja. Na ausência desta, não haverá deformação. Os fluidos podem ser classificados, de modo geral, de acordo com a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de deformação.

Os fluidos se dividem em ideais e reais. Os ideais são aqueles que possuem viscosidade igual a zero, ou seja, são hipotéticos. Os gases, por exemplo, são os que mais se assemelham ao fluido ideal, pois possuem baixos valores de viscosidade. Num escoamento ideal não existem tensões cisalhantes.

Os fluidos reais são divididos em newtonianos e não-newtonianos. A diferença básica entre os dois é que os fluidos newtonianos possuem viscosidade constante, o que não acontece com os não-newtonianos. A figura 2.1 apresenta um diagrama de blocos com a classificação dos fluidos.

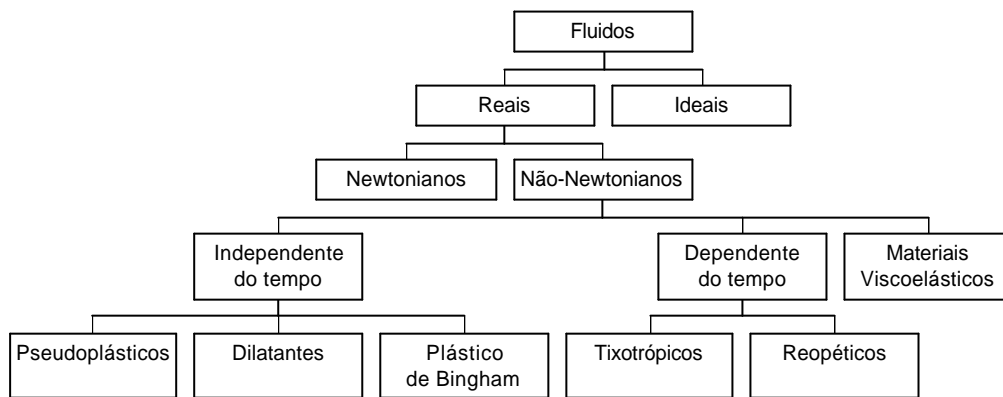


Figura 2.1: Diagrama de blocos de classificação dos fluidos (Adaptado de Soares,1985).

2.2.1. Fluidos Newtonianos

A deformação cresce continua e linearmente, qualquer que seja a tensão aplicada. A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é linear e a reta passa pela origem. A constante de proporcionalidade m apresentada na equação 2.1 é a viscosidade absoluta (ou dinâmica).

$$\tau = \mu \times D \tag{Eq.2.1}$$

onde: τ é a tensão de cisalhamento, μ é o coeficiente de viscosidade e D é a taxa de deformação.

A resistência ao escoamento, ou seja, a viscosidade, independe da taxa de deformação.

2.2.2. Fluidos Não-Newtonianos

São aqueles que têm fluxo uniforme mas a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação, ou seja, a viscosidade não é constante.

Os fluidos não-newtonianos são geralmente classificados como tendo comportamento independente ou dependente do tempo. Os fluidos que possuem comportamento independente do tempo são os *pseudoplásticos*, *dilatantes* e *plásticos de Bingham* e os que apresentam comportamento dependente do tempo são os *tixotrópicos* e *reopéticos*. Alguns fluidos, após a deformação retornam parcialmente à sua forma original quando a tensão aplicada é liberada; estes fluidos são chamados *viscoelásticos*. Exemplos de comportamento independente do tempo são apresentados no diagrama reológico da figura 2.2.

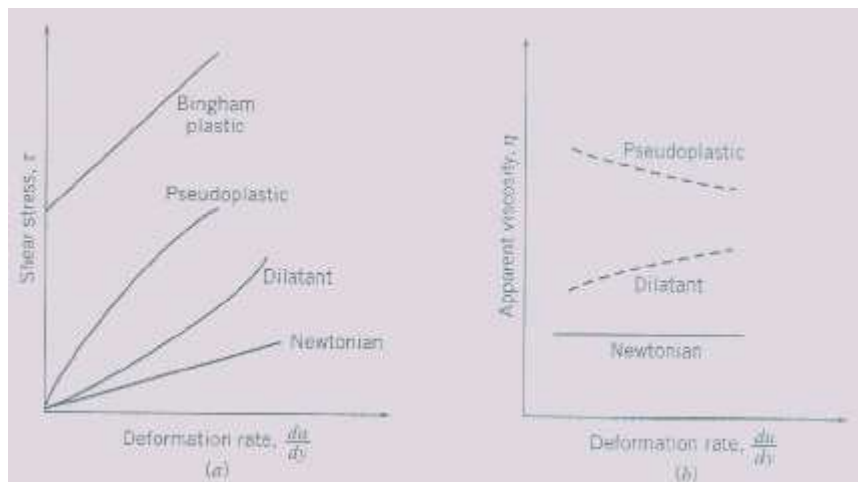


Figura 2.2: (a) Tensão de cisalhamento, τ , e (b) viscosidade aparente η , como função da taxa de deformação para o escoamento unidimensional de diversos fluidos não-newtonianos (Adaptado de Fox, 1998).

2.2.2.1. Fluidos Independentes do Tempo

Numerosas equações empíricas têm sido propostas para modelar relações observadas entre τ (tensão de cisalhamento) e D (taxa de deformação) para fluidos com comportamento independente do tempo. Elas podem ser adequadamente representadas, para muitas aplicações da engenharia, pelo modelo exponencial, que para o escoamento unidimensional é descrito na equação 2.2

$$\tau = k \times D^n \quad (\text{Eq.2.2})$$

onde o expoente n é chamado de índice de comportamento do escoamento e o coeficiente k , o índice de consistência. Esta equação reduz-se à lei de Newton para a viscosidade para $n=1$ com $k=\mu$.

Para assegurar que τ tenha o mesmo sinal de D , a equação 2.2 é rescrita na forma apresentada pela equação 2.3:

$$\tau = k \times |D|^{n-1} \times D = \eta \times D \quad (\text{Eq.2.3})$$

O termo $\eta = k \times |D|^{n-1}$ é referenciado como a *viscosidade aparente*. A maioria dos fluidos não-newtonianos tem viscosidade aparente relativamente elevada em comparação com a viscosidade da água.

a) Fluidos Pseudoplásticos

São os fluidos nos quais a viscosidade aparente diminui com a taxa de deformação crescente ($n < 1$), ou seja, tornam-se delgados com as tensões tangenciais. A maioria dos fluidos não-newtonianos enquadra-se neste grupo; os exemplos incluem as soluções de polímeros, as suspensões coloidais e a polpa de papel em água.

Em soluções poliméricas, além da orientação das macromoléculas na direção do fluxo, dois outros fatores contribuem para suas propriedades pseudoplásticas: o primeiro é a modificação na forma de moléculas flexíveis, com a velocidade de cisalhamento e, o segundo é o efeito do fluxo no rompimento de interações intermoleculares.

No caso de soluções diluídas, a orientação e a mudança na forma das moléculas podem explicar o comportamento pseudoplástico. Em soluções concentradas, o afrouxamento dos entrelaçamentos moleculares é o fator principal.

b) Fluidos Dilatantes

São os fluidos nos quais a viscosidade aparente aumenta com a taxa de deformação crescente ($n > 1$), ou seja, tornam-se mais espessos com as tensões tangenciais. O comportamento dilatante pode ser evidenciado em suspensões altamente concentradas, cujas partículas constituintes são irregulares e não se orientam facilmente, ou em polímeros fundidos onde há formação de cristais durante o processo de escoamento.

c) Plásticos de Bingham

São os fluidos que se comportam como um sólido até que uma tensão limítrofe, τ_0 , seja excedida, e subsequentemente apresenta uma relação linear entre tensão e taxa de deformação. O modelo correspondente para a tensão de cisalhamento é representado na equação 2.4:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \times D \quad (\text{Eq.2.4})$$

Suspensões de argila, lama de perfuração e pasta dental são exemplos de substâncias que exibem esse comportamento.

2.2.2.2. Fluidos Dependentes do Tempo

O estudo dos fluidos não-newtonianos é adicionalmente complicado pelo fato de que a viscosidade aparente depende tanto do valor instantâneo como dos valores anteriores da tensão de cisalhamento. A viscosidade, neste caso, varia com o tempo de atuação da deformação, quando se mantêm constantes as outras variáveis, como temperatura, pressão e taxa de deformação.

a) Fluidos Tixotrópicos

Um sistema é descrito como tixotrópico quando um decréscimo nas suas grandezas reológicas, como coeficiente de viscosidade ou módulo de elasticidade, ocorre reversível e isotermicamente, com uma nítida dependência do tempo de atuação da deformação cisalhante. Sistemas deste tipo podem apresentar-se como sólidos, de baixo módulo de elasticidade, quando submetidos a baixas tensões. Sob agitação rigorosa, no entanto, esses materiais passam a se comportar como líquidos, permanecendo desse jeito enquanto permanecer a agitação. Quando esta é interrompida e a dispersão mantida em repouso por algum tempo, observa-se que o sistema volta a adquirir sua rigidez original.

A curva de tixotropia é similar à da pseudoplasticidade enquanto a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de deformação aumenta. Difere dela, porém, quando a viscosidade aparente não depende só da taxa de deformação mas também do tempo.

b) Fluidos Reopéticos

De forma semelhante a um fluido dilatante, um material reopético exhibe um aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Porém, a viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento a uma variação constante da taxa de deformação. A reopexia é um espessamento dependente do tempo. A tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não são univocamente relacionadas, ou seja, existem dois valores de tensão de cisalhamento para cada valor de taxa de deformação e vice-versa.

2.2.2.3. Fluidos Viscoelásticos

São os fluidos que apresentam propriedades que poderiam ser caracterizadas como intermediárias entre as de um sólido ideal (elástico) e as de um líquido ideal (newtoniano). Quando um trabalho mecânico é aplicado a um sólido perfeito, este, durante a deformação armazena todo o trabalho como energia elástica.

Quando o trabalho, ou força externa, é removido, o sólido ideal retorna à sua forma original pela ação dessa energia nele armazenada. Em um líquido perfeito, a tensão depende unicamente da taxa de deformação. Nos líquidos newtonianos, o trabalho mecânico gasto para produzir a deformação é dissipado instantaneamente sob a forma de calor.

Um material é descrito como viscoelástico quando, em suas propriedades mecânicas, parte da energia é armazenada e outra é dissipada, como calor. Em outras palavras, após a deformação, estes fluidos retornam parcialmente à sua forma original quando a tensão aplicada é liberada.

2.3. Aproximações Empíricas Utilizadas na Previsão da Viscosidade do Biodiesel a Diferentes Temperaturas

A viscosidade dos líquidos decresce com o aumento da temperatura tanto em condições isobáricas quanto em líquidos saturados.

A melhor equação que correlaciona viscosidade de líquidos e temperatura dentro da acurácia da maioria dos dados experimentais (1 a 2%) é a Equação Guzman-Andrade como mostra a equação 2.5:

$$\mu = Ae^{B/T} \quad (\text{Eq.2.5})$$

onde A e B são constantes, T é a temperatura absoluta.

O uso da Equação de Guzman-Andrade requer o conhecimento de pelo menos dois dados de viscosidade e temperatura para a determinação das constantes A e B.

Se somente um ponto experimental é disponível, uma das poucas formas é empregar o gráfico aproximado Lewis-Squires (1934). Este gráfico, mostrado na figura 2.3, baseia-se no fato empírico de que a sensibilidade a variações da viscosidade em função da temperatura parece depender fundamentalmente do valor da viscosidade (Poling, 2001). Para usá-lo, é necessário localizar o valor conhecido de viscosidade na ordenada, seguir até encontrar a curva e percorrê-la no sentido adequado (conforme indicado na escala relativa de temperaturas da abcissa) para atingir a temperatura na qual a viscosidade é desejada..

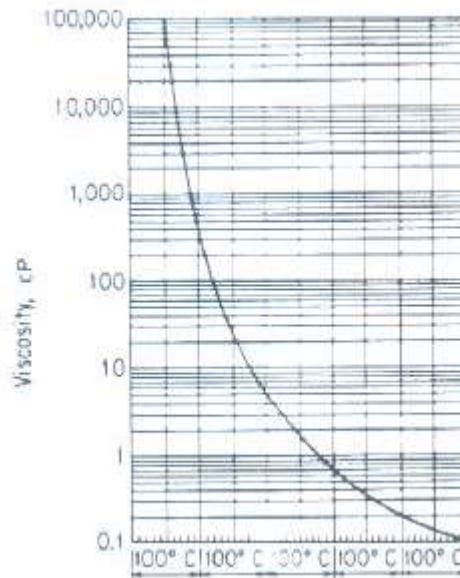


Figura 2.3: Gráfico Lewis-Squires (1934),
(Adaptado de Poling, 2001).

A figura 2.3 pode ser expressa na forma da equação 2.6 que se segue:

$$\mu_L^{-0,2661} = \mu_K^{-0,2661} + [(T - T_K)/233] \quad (\text{Eq.2.6})$$

onde:

μ_L = viscosidade do líquido a T, cP

μ_K = valor conhecido da viscosidade do líquido a T, cP

T_K = temperatura conhecida

T e T_K podem ser expressas tanto em °C ou K. Assim, dado o valor de μ_K a T_K , é possível estimar o valor de μ_L em outras temperaturas. A equação 2.6 ou o gráfico da figura 2.3 trata-se de aproximações onde erros que variam de 5 a 15% podem ser esperados. Este método não deve ser usado se a temperatura for muito acima do ponto normal de ebulição.

Resumindo, entre o ponto de congelamento e o ponto de ebulição, a Equação Guzman-Andrade é satisfatória, porém é necessário o conhecimento de dois valores de viscosidade e temperatura. No caso de se conhecer somente um valor, uma aproximação imprecisa mas de uso simples, como visto na figura 2.3, pode ser empregada.

Deve-se ressaltar que existem outros modelos na literatura, porém mais complexos. Tal complexidade pode ser explicada pelo maior número de constantes, exigindo assim o conhecimento de mais de dois valores de viscosidade e temperatura e pela quantidade de parâmetros que muitas das vezes são difíceis de serem determinados.

2.4. Biodiesel

2.4.1. Síntese

O biodiesel é um combustível alternativo para motores diesel produzido a partir de uma reação catalítica entre um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta (normalmente emprega-se metanol ou etanol) gerando ésteres metílicos ou etílicos e glicerol. Estes ésteres metílicos são conhecidos como biodiesel.

O biodiesel é produzido por um processo conhecido como *transesterificação* como mostra a figura 2.4, onde R_1 , R_2 e R_3 são radicais alquila de hidrocarbonetos de cadeia longa.

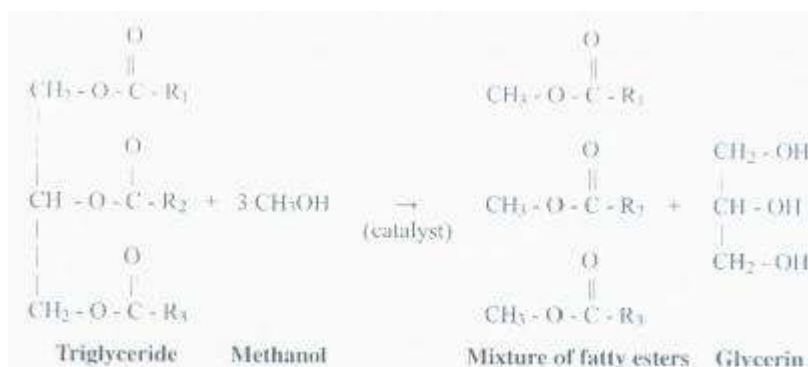


Figura 2.4: Equação geral do processo de transesterificação do triglicerídeo com metanol (Adaptado de Gerpen, 2004).

Este tipo de transesterificação também é conhecido como alcoólise. O principal produto secundário formado é a glicerina. Além dela, estão presentes mono e diésteres, resultantes da esterificação parcial dos triglicerídeos.

Como se trata de uma reação de equilíbrio, o favorecimento dos produtos de interesse é alcançado com a utilização de excesso de álcool ou pela retirada de um dos produtos. Outro contaminante é o produto resultante da saponificação do óleo.

Nas reações de transesterificação, o álcool em excesso e o catalisador são adicionados ao óleo que poderá estar aquecido ou não. A temperatura máxima de reação é limitada pela temperatura de ebulição do álcool. O tempo de reação, o excesso de álcool e a quantidade de catalisador empregado dependem do triglicerídeo e do álcool utilizado. A reatividade do álcool diminui com o aumento de átomos na cadeia carbônica, assim o metanol é mais reativo que o etanol.

Deve-se ressaltar o efeito da razão molar entre o álcool e o óleo na produção de éster. A estequiometria da reação de transesterificação requer 3 mols de álcool por mol de triglicerídeo na produção de 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol. Razões molares maiores resultam em uma maior conversão de éster em um tempo mais curto.

Os processos industriais geralmente utilizam a razão molar 6:1 obtendo ésteres com rendimentos superiores a 98% em massa.

2.4.2. Catalisadores empregados na transesterificação

O esquema a seguir representa o tipo de catálise que pode ser utilizado na reação de transesterificação (figura 2.5):

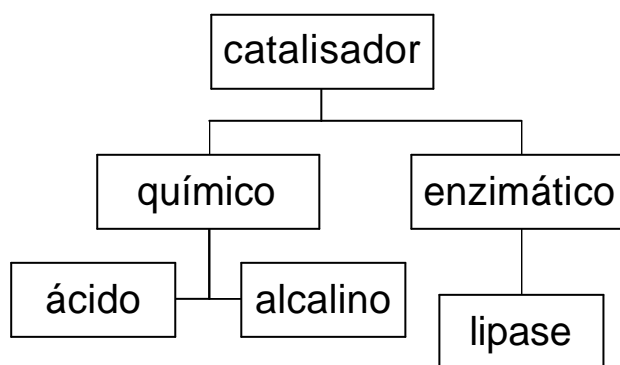


Figura 2.5: Esquema representativo dos tipos de catálise empregada na produção de biodiesel.

2.4.2.1. Catalisadores Ácidos

Os catalisadores ácidos usados na transesterificação incluem o ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico e sulfônico orgânico. Embora a transesterificação por catálise ácida seja muito mais lenta que por catálise alcalina, seu uso é conveniente em glicerídeos que possuem elevados teores de ácidos graxos livre, convertendo-os em ésteres. A partir deste conhecimento, é possível realizar a transesterificação em duas etapas onde na primeira etapa efetua-se a catálise ácida convertendo os ácidos graxos livres em ésteres e na etapa seguinte procede-se a catálise alcalina, convertendo os triglicerídeos em ésteres.

2.4.2.2. Catalisadores Alcalinos

Os catalisadores alcalinos usados na transesterificação incluem NaOH, KOH, carbonatos e alcóxidos tal como metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio. A transesterificação por catálise alcalina é aproximadamente 4000 vezes mais rápida que a catálise utilizando a mesma quantidade de catalisador ácido. Por esta razão, a catálise alcalina é comercialmente a mais usada.

Os glicerídeos e o álcool devem estar isentos de umidade pois estes compostos, na presença de hidróxido, aceleram a reação secundária de saponificação como ilustra a figura 2.6.

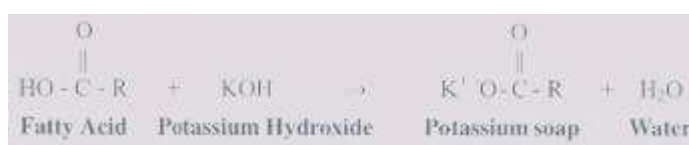


Figura 2.6: Reação de saponificação (Adaptado de Gerpen).

O sabão formado consome o catalisador e reduzindo assim a sua eficiência, além de causar aumento da viscosidade, formação de géis e dificuldade de separação do glicerol.

2.4.2.3. Catalisadores Enzimáticos

Apesar da transesterificação química, usando um catalisador alcalino apresentar um alto nível de conversão dos triglicerídeos nos seus correspondentes ésteres em um curto tempo de reação, há uma série de obstáculos (Fukuda, 2001):

- Dificuldade em recuperar o glicerol;
- O catalisador ácido ou alcalino deve ser removido do produto;
- O excesso de água presente no meio requer tratamento;
- Ácidos graxos livres e água interferem na reação.

As enzimas têm mostrado boa tolerância para os ácidos graxos livres e a vantagem de utilizá-las está na minimização dos problemas citados anteriormente.

A tabela 2.1 apresenta as principais diferenças entre o uso do catalisador químico e enzimático no processo de obtenção do biodiesel.

Tabela 2.1: Comparação entre catalisadores alcalinos e lipases na produção do biodiesel (Adaptado de Fukuda, 2001).

	Processo com catalisador alcalino	Processo com catalisador enzimático - lipase
Temperatura de reação	60 – 70°C	30 – 40°C
Ácidos graxos livres presentes na matéria prima	Produtos da saponificação	Ésteres
Água presente na matéria prima	Interfere na reação, diminuindo seu rendimento.	Não influencia
Produção de ésteres	Normal	Elevada
Recuperação de glicerol	Difícil	Fácil
Purificação dos ésteres	Efetuar lavagens	Não é necessária
Custo de produção	Baixo	Relativamente elevado

2.4.3. Produção de Biodiesel

A figura 2.7 apresenta um diagrama esquemático de um processo envolvendo a produção de biodiesel.

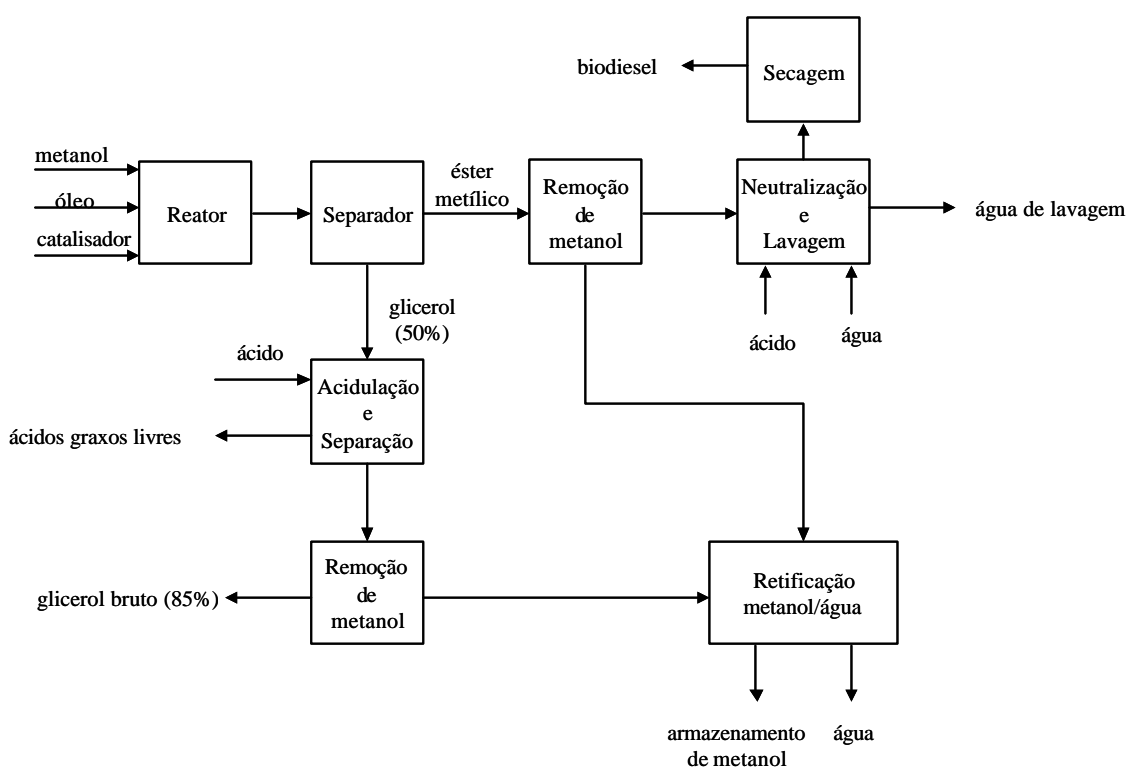


Figura 2.7: Processo esquemático para produção de biodiesel (Adaptado de Gerpen, 2004).

Álcool, catalisador e óleo são misturados em um reator do tipo tanque agitado por cerca de 1 hora a 60°C. Pequenas plantas geralmente usam reatores batelada mas as grandes plantas (com produção superior a 4 milhões de litros por ano) usam processos contínuos envolvendo reatores do tipo CSTR (continuous stirred-tank reactors) ou PFR (plug flow reactors). A reação pode ser realizada em duas etapas. No 1º reator, aproximadamente 80% do álcool e do catalisador são adicionados ao óleo. Então, esta corrente reacional é enviada para uma unidade onde ocorre a remoção do glicerol antes de entrar no 2º reator. Os 20% de álcool e catalisador remanescentes são adicionados no 2º reator.

Este sistema garante uma reação mais completa com a vantagem de usar uma quantidade de álcool menor que no processo de uma única etapa.

Devido à baixa solubilidade do glicerol no éster, a separação ocorre rapidamente podendo ser realizada decantação ou centrifugação. O excesso de metanol tende a agir como um solvente e pode tornar a separação lenta. Entretanto o excesso de metanol não é usualmente removido do meio reacional até que o glicerol e o éster metílico sejam separados, pois a reação é reversível, como já descrito no item 2.4.1.. Água pode ser adicionada à mistura reacional após a etapa de transesterificação para melhorar a separação do glicerol.

Após a separação do glicerol, o éster metílico formado vai para a etapa de neutralização e então passa através de um “stripper” de metanol, antes da lavagem. No caso do processo de transesterificação ser realizado na presença de um catalisador alcalino, deve-se adicionar um ácido para neutralizar algum resíduo de catalisador e separar algum sabão que tenha sido formado durante a reação. O sabão reagirá com o ácido formando sais solúveis em água e ácidos graxos livres. Os sais serão removidos na etapa de lavagem e os ácidos graxos livres permanecerão no biodiesel. A etapa de lavagem tem por objetivo remover algum catalisador remanescente, sabão, sais, metanol ou glicerol livre do biodiesel. A neutralização deve ser realizada antes da lavagem de modo a reduzir a quantidade de água requerida na lavagem e minimizar a formação de emulsões. Após a etapa de lavagem, a água remanescente é removida por um processo de flash a vácuo.

A corrente que deixa o separador possui, excesso de metanol, catalisador, sabão e apenas 50% em glicerol, o que torna difícil sua separação. O primeiro passo no refino do glicerol é adicionar ao sabão ácidos graxos e sais.

Os ácidos graxos livres não são solúveis no glicerol, permanecendo no topo de onde podem ser removidos e reciclados. Os sais permanecem com o glicerol, contudo dependendo dos compostos químicos presentes, alguns podem precipitar. Após a separação dos ácidos graxos livres, o metanol é removido do glicerol por um processo de flash a vácuo ou por qualquer outro tipo de evaporador, restando o glicerol com 85% de pureza aproximadamente.

O metanol que é removido das correntes de éster metílico e de glicerol tende a absorver água que entra no processo. Esta água deve ser removida em uma coluna de destilação antes que o metanol retorne ao processo.

Capítulo 3:

Materiais e Métodos

3.1. Preparo das Amostras

Para a realização da fase experimental o projeto recebeu amostra de Biodiesel Metílico (BM) e Biodiesel Etílico (BE), fornecidos pelo laboratório de Tecnologia Verde da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A obtenção do BM ocorreu mediante 1000g de óleo de mamona, 300 mL de metanol e 7,5g de KOH com reação conduzida à temperatura ambiente. O BE foi obtido através de reação a temperatura ambiente utilizando 1000g de óleo de mamona, 300 mL de etanol e 7,5g de KOH. A amostra de diesel foi comprada no Posto de Abastecimento Fundão LTDA, localizada na Avenida Um, nº 1701, Cidade Universitária / RJ.

As amostras utilizadas na fase experimental foram o diesel, o BM, o BE, as soluções de BM - diesel a 2%, 5%,10% e 15% p/p, e as soluções de BE - diesel a 2%, 5%,10% e 15% p/p.

O preparo das soluções consistia em pesar por diferença a solução em uma balança digital, da marca Mettler Toledo PB602-S. A pesagem foi realizada diretamente num frasco, devidamente higienizado para armazenamento e posterior utilização. As amostras constituídas unicamente pelo BM e BE foram transferidas para um frasco.



Figura 3.1: Amostras de Biodiesel Etílico, Metílico e as respectivas soluções a 2, 5, 10 e 15% p/p.

A Tabela 3.1 ilustra a quantidade, em gramas, de diesel, BM e BE utilizada para o preparo das soluções.

Tabela 3.1: Quantidade de produto utilizada no preparo das amostras.

Amostra	Massa de Biodiesel Metílico (g)	Massa de Biodiesel Etilico (g)	Massa de Diesel (g)	Fração Mássica de Biodiesel
BM 2%	1,03	-	49	0,021
BM 5%	5,05	-	95,08	0,050
BM 10%	10,04	-	90,05	0,100
BM 15%	7,56	-	42,58	0,151
BM 2%	-	2,03	98,59	0,020
BE 5%	-	5,08	97,05	0,050
BE 10%	-	10,04	90,28	0,100
BE 15%	-	15,03	85,01	0,150

3.2. O Equipamento

Durante a realização da fase experimental, utilizou-se o reômetro Universal Stress Rheometer SR5 (Rheometric Scientific™, NJ – USA) (figura 3.2) com geometria de pratos paralelos e programado para operar com a taxa de cisalhamento ou deformação controlada. O instrumento aplica uma taxa de deformação controlada, especificada pelo operador e a tensão de cisalhamento resultante é registrada (Barnes, 2000). Todas as propriedades do material são, então, calculadas analisando a deformação aplicada e a tensão resultante. Estas análises são realizadas através do programa computacional, TA Orchestrator, como o mostrado a seguir na Figura 3.3.



Figura 3.2: Reômetro SR5 (Rheometric Scientific™, NJ – USA)

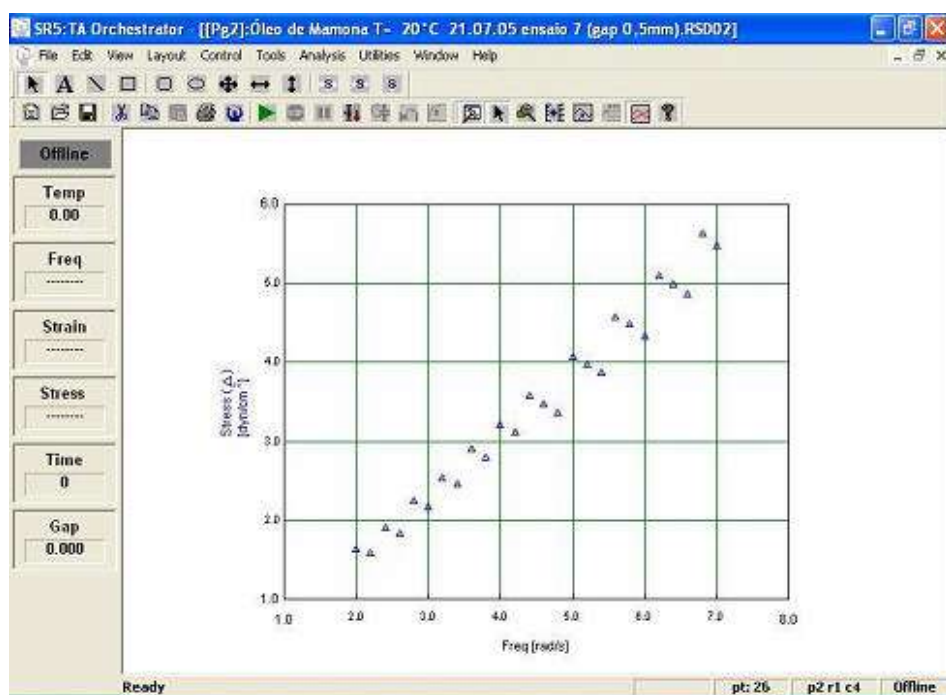


Figura 3.3: Tela do software TA Orchestrator.

O ajuste dos parâmetros inerentes ao funcionamento do equipamento foi realizado a partir de ensaios com diesel, que é um fluido newtoniano. Cada parâmetro foi variado individualmente e os resultados obtidos foram analisados levando em consideração os seguintes aspectos:

- O conhecimento do valor da viscosidade do diesel a 40°C obtido através de análise realizada em um viscosímetro no Centro de Pesquisa Petrobras, CENPES.

- O comportamento do gráfico obtido; como trata-se de um fluido newtoniano, este deve ser uma reta passando pela origem e com coeficiente angular (viscosidade) próximo ao valor medido no CENPES.

Os parâmetros do instrumento são:

- Gap: distância entre os discos fixo e móvel.
- Strain: percentagem das amplitudes máxima e mínima da taxa de deformação senoidal usada durante o teste.
- Frequência: taxa de deformação ou taxa de cisalhamento. É importante ressaltar que no software TA Orchestrator a taxa de deformação é chamada de frequência, pois ambas apresentam a mesma dimensão de $1/t$.

Os valores utilizados para a análise das amostras estão expostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros Computacionais.

Gap	0,03mm
Strain	80%
Frequência	2-7rad/s
Incremento	0,2rad/s

Todos os ensaios foram realizados no modo dinâmico onde os resultados são obtidos rapidamente, evitando-se perdas por evaporação e por escape centrífugo da amostra.

Os testes dinâmicos efetuados no reômetro geram dados sobre a viscosidade e elasticidade relacionados com seus tempos de resposta. Estes relacionam a velocidade angular ou frequência imposta com a tensão ou deformação oscilatória resultante. Normalmente, eles são realizados em um vasto intervalo de velocidade ou de frequências, sendo que as amostras não são perturbadas mecanicamente nem suas estruturas internas são rompidas. As amostras são apenas investigadas reologicamente, com as estruturas em repouso (Machado, 2002), (Schramm, 1994).

Outro motivo é o fato de que o modo dinâmico é recomendado para fluidos com memória sendo o resultado expresso na forma de uma viscosidade complexa composta por uma parte real e uma parte imaginária. Para fluidos newtonianos como o diesel, a componente elástica será igual a zero restando somente a parte componente viscosa. Tais parâmetros dinâmicos serão discutidos no capítulo 4.

Os ensaios ocorreram em duas temperaturas distintas: $T=10^{\circ}\text{C}$ e $T=20^{\circ}\text{C}$. A partir dos modelos matemáticos apresentados no capítulo 2, equações de Guzman-Andrade e de Lewis-Squires, calculou-se a viscosidade a $t=40^{\circ}\text{C}$, que é uma temperatura padrão na qual são especificadas as propriedades físicas de combustíveis em geral.

Capítulo 4:

Resultados e Discussão

Os primeiros ensaios consistiam na realização das análises a 40°C. Para isto, foi necessário o conhecimento do valor da viscosidade do diesel a esta temperatura, sendo assim possível o ajuste dos parâmetros do software de modo que os resultados obtidos fossem coerentes. Porém, devido à baixa viscosidade do diesel a esta temperatura e o tipo de geometria presente no equipamento (pratos paralelos, sendo a parte inferior fixa e a parte superior móvel), durante a realização dos ensaios, observou-se o espalhamento do diesel prejudicando a manutenção de um filme ao longo do experimento e consequentemente gerando resultados errôneos.

Para eliminar este problema, o ideal seria a utilização de uma geometria mais adequada a este tipo de fluido; no presente caso uma célula do tipo Couette, (que se trata de dois cilindros concêntricos), porém, não tínhamos tal célula.

A partir daí, optou-se pela utilização de modelos matemáticos, como a Equação de Guzman-Andrade (Eq.2.5) e a equação que expressa o gráfico de Lewis-Squires (Eq.2.6) de forma que fosse possível estimar a viscosidade das amostras na temperatura de 40°C. Diante do conhecimento da viscosidade do diesel a 40°C (3,926 cP) foram efetuadas medidas de viscosidades a diferentes temperaturas (8, 10, 12, 15 e 20°C) sendo 20°C a maior temperatura onde não havia espalhamento da amostra e 8°C a menor temperatura onde não ocorria condensação no prato. Os dois valores de temperatura (e suas respectivas viscosidades) aplicados à Equação de Guzman-Andrade que resultou em um valor de viscosidade a 40°C mais próximo do valor real (3,926 cP) foi 10°C e 20°C com um erro relativo de 10,93%.

Com os resultados obtidos experimentalmente, selecionou-se aqueles que possuíam coeficiente linear $\leq 0,099$ e $r^2 \geq 0,95$ e calculou-se a média conforme indicado nas tabelas contidas no apêndice C. A partir destes valores médios realizou-se os cálculos da viscosidade a 40°C utilizando as equações de Guzman-Andrade e Lewis-Squires.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores de viscosidade das diferentes amostras nas temperaturas de 10, 20 e 40°C respectivamente e os valores das constantes A e B da Equação de Guzman-Andrade.

Tabela 4.1: Valores de viscosidade a 40°C calculados pela Equação de Guzman-Andrade a partir dos valores obtidos experimentalmente a 10°C e 20°C.

Viscosidade (cP)			
Amostra	10°C	20°C	40°C
Diesel	8,187	6,567	4,408
BE 2%	9,060	7,299	4,938
BE 5%	8,141	7,089	5,520
BE 10%	8,795	7,542	5,712
BE 15%	9,149	7,027	4,360
BE 100%	28,340	19,260	9,579
BM 2%	8,440	7,641	6,383
BM 5%	8,528	7,038	4,973
BM 10%	8,631	7,187	5,161
BM 15%	9,140	8,293	6,956
BM 100%	28,858	18,620	8,431

Tabela 4.2: Valores das constantes da Equação de Guzman-Andrade.

Amostra	A (cP)	B (K)
Diesel	$5,151 \cdot 10^{-3}$	1830,190
BE 2%	$1,276 \cdot 10^{-2}$	1794,011
BE 5%	$1,409 \cdot 10^{-1}$	1148,536
BE 10%	$9,716 \cdot 10^{-2}$	1275,760
BE 15%	$3,997 \cdot 10^{-3}$	2190,386
BE 100%	$3,428 \cdot 10^{-4}$	3206,033
BM 2%	$4,573 \cdot 10^{-1}$	825,521
BM 5%	$3,062 \cdot 10^{-2}$	1593,960
BM 10%	$4,028 \cdot 10^{-2}$	1519,718
BM 15%	$5,283 \cdot 10^{-1}$	807,216
BM 100%	$7,621 \cdot 10^{-5}$	3636,891

Sabendo-se que a equação que expressa o gráfico de Lewis-Squires necessita de apenas um ponto experimental, ou seja, um valor de temperatura e viscosidade, calculou-se os valores de viscosidade das amostras a 40°C utilizando dados a 10°C (tabela 4.3) e a 20°C (tabela 4.4).

Tabela 4.3: Valores de viscosidade a 40°C calculados pela Eq.2.6 (Lewis-Squires) a partir dos dados experimentais a 10°C.

Viscosidade (cP)		
Amostra	10°C	40°C
Diesel	8,187	3,815
BE 2%	9,060	4,143
BE 5%	8,141	3,798
BE 10%	8,795	4,045
BE 15%	9,149	4,176
BE 100%	28,340	10,170
BM 2%	8,440	3,911
BM 5%	8,528	3,944
BM 10%	8,631	3,983
BM 15%	9,140	4,173
BM 100%	28,858	8,625

Tabela 4.4: Valores de viscosidade a 40°C calculados pela Eq.2.6 (Lewis-Squires) a partir dos dados experimentais a 20°C.

Viscosidade (cP)		
Amostra	20°C	40°C
Diesel	6,567	3,992
BE 2%	7,299	4,378
BE 5%	7,089	4,268
BE 10%	7,542	4,505
BE 15%	7,027	4,235
BE 100%	19,260	10,062
BM 2%	7,641	4,557
BM 5%	7,038	4,241
BM 10%	7,187	4,320
BM 15%	8,293	4,893
BM 100%	18,620	9,780

Analisando os gráficos obtidos (apêndice B) observa-se que a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação, ou seja, todos os fluidos analisados neste trabalho e suas respectivas misturas são newtonianos.

Podemos verificar que pelos dois modelos matemáticos aplicados (Guzman-Andrade e Lewis-Squires), a viscosidade do biodiesel etílico puro (BE 100%) mostrou-se maior que a do biodiesel metílico puro (BM 100%), como esperado.

Os valores de viscosidade obtidos pelo modelo de Lewis-Squires para as amostras de diesel puro e de biodiesel etílico e metílico misturados ao diesel mostraram-se bastante semelhantes, ou seja, a viscosidade das misturas nas proporções estudada praticamente não se altera. Uma explicação para tal fato deve-se ao elevado teor de diesel presente nas amostras, de modo que a viscosidades das misturam sejam próximas à do diesel puro.

A viscosidade do diesel calculada pelo modelo de Lewis-Squires apresenta-se bem próxima do valor real (3,926 cP) com um erro relativo a 2,91% e 1,65% em relação ao valor calculado a partir da viscosidade a 10°C e 20°C respectivamente.

4.1. Parâmetros Viscoelásticos

Como descrito no capítulo 3, foram realizados testes dinâmicos com controle da deformação. Realizar um teste dinâmico significa que a parte giratória do sensor, no caso a placa, não gira continuamente em uma direção, mas movimenta-se alternativamente, descrevendo uma função senoidal com o tempo, alcançando pequenos ângulos de deflexão, para a esquerda e para a direita. A amostra situada no gap do reômetro é então forçada a se deformar segundo uma função senoidal similar, provocando tensões que também seguem uma lei senoidal, cuja amplitude está relacionada com a natureza do material (Machado, 2002), (Schramm, 1994).

Com a finalidade de facilitar a interpretação dos testes dinâmicos é importante introduzir a definição de *módulo complexo* G^* , cuja equação é :

$$G^* = \frac{t_{\max}}{g_{\max}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde G^* representa a resistência total de um material a uma deformação aplicada t_{\max} e g_{\max} são a tensão e a taxa de cisalhamento máximas.

Considerando a teoria dos números complexos e as suas definições, podemos descrever as componentes viscosa e elástica através de uma única expressão, uma vez que o número complexo é definido por um vetor que contém uma parte real e outra imaginária. Daí, o módulo complexo, G^* , ser definido de outra forma, por uma equação contendo uma parte real e outra imaginária, que engloba as suas componentes viscosa e elástica:

$$G^* = G' + i \cdot G'' = \frac{t_{\max}}{g_{\max}}$$

(Eq.4.2)

Na equação 4.2 aparecem dois novos parâmetros viscoelásticos importantes. O **módulo de armazenamento** ou de **rigidez dinâmica**, G' , que indica a parcela equivalente de energia proveniente da tensão aplicada, que é temporariamente armazenada durante o teste, mas que pode ser recuperada, posteriormente. Matematicamente, G' é definido por:

$$G' = G^* \cdot \cos d = \left(\frac{t_{\max}}{g_{\max}} \right) \cdot \cos d \quad (\text{Eq.4.3})$$

O segundo membro da equação 4.2 contém o segundo parâmetro, definido por **módulo de cisalhamento ou de perda**, G'' , que indica a parcela de energia que foi utilizada para iniciar o escoamento e transferida irreversivelmente para a forma de calor, definido matematicamente por:

$$G'' = G^* \cdot \sin d = \left(\frac{t_{\max}}{g_{\max}} \right) \cdot \sin d \quad (\text{Eq.4.4})$$

Quando uma substância é puramente viscosa, seu ângulo de mudança de fase é 90° e, conseqüentemente, seu módulo de armazenamento é zero ($G'=0$), e o módulo complexo é igual ao módulo de perda, $G^*=G''$. Por outro lado, se a substância é puramente elástica, o módulo complexo é igual ao módulo de armazenamento, $G^*=G'$.

Outro parâmetro importante na investigação do comportamento viscoelástico de um material é o **ângulo de fase** (δ), também denominado de **ângulo de perda**, que sempre aparece nas equações senoidais da deformação elástica.

Os ângulos de mudança de fase dos materiais viscoelásticos se situam entre $0 < \delta < 90^\circ$. Por questões de simplicidade, seu resultado pode ser registrado sob a forma da **tangente do ângulo de perda**, $\tan(\delta)$, também chamada de fricção interna ou amortecimento, que é a razão entre a energia dissipada e a energia potencial armazenada por ciclo, cuja definição matemática é dada na equação 4.5, a seguir.

$$\tan d = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Porém todos os fluidos estudados neste trabalho são newtonianos, portanto $G' = 0$ e desta forma não faz sentido associarmos o parâmetro ângulo de perda nas discussões inerentes a este trabalho.

À semelhança dos fluidos puramente viscosos, para um certo valor de módulo complexo, G^* , pode-se definir uma **viscosidade complexa**, μ^* , dada por:

$$m^* = \frac{G^*}{\omega} = \frac{t_{\max}}{g_{\max} \cdot \omega} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

A **viscosidade complexa** descreve a resistência total ao cisalhamento dinâmico, que pode ser segmentado novamente em duas componentes: a viscosidade de armazenamento, μ'' , que seria a componente elástica, e a viscosidade dinâmica, μ' , a componente viscosa. As suas respectivas definições matemáticas, seriam, portanto:

$$m' = \frac{G''}{\omega} = \frac{t_{\max}}{g_{\max} \cdot \omega} \cdot \sin d \quad (\text{Eq. 4.7})$$

$$\mathbf{m}' = \frac{G'}{\omega} = \frac{t_{\max}}{g_{\max} \cdot \omega} \cdot \cos d \quad (\text{Eq. 4.8})$$

A viscosidade complexa pode ser definida, também, à semelhança do que foi feito para o módulo complexo, através do conceito de número complexo, por:

$$\mathbf{m}^* = \mathbf{m}'' + i \cdot \mathbf{m}' \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Para fluidos newtonianos, ou seja, puramente viscosos ($\mathbf{G}' = 0$). Substituindo $G' = 0$ na equação 4.8, a viscosidade de armazenamento, μ'' é igual a zero. Portanto a equação 4.9 para tais fluidos é expressa da seguinte forma:

$$\mathbf{m}^* = i \cdot \mathbf{m}' \quad (\text{Eq. 4.10})$$

A viscosidade dos fluidos newtonianos está contida na parte imaginária da viscosidade complexa. Em outras palavras $\mu' = \mu$.

Capítulo 5:

Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho, mostram que o diesel, o biodiesel metílico (BM), o biodiesel etílico (BE), as soluções de BM - diesel a 2%, 5%, 10% e 15% p/p, e as soluções de BE - diesel a 2%, 5%, 10% e 15% p/p são todos fluidos newtonianos.

Dos modelos utilizados para o cálculo estimativo da viscosidade dos fluidos a 40°C, equação de Guzman-Andrade e a de Lewis-Squires, conclui-se que os resultados obtidos com o último foram os melhores, com um erro relativo na faixa de 1-3%, para o diesel (padrão CENPES).

Os valores de viscosidade das misturas de biodiesel metílico ou etílico em diesel a 2%, 5%, 10% e 15% p/p diferiram da viscosidade do diesel puro por, no máximo, cerca de 9% (BM 15%).

5.2. Sugestões

Tendo em vista a faixa relativamente baixa de viscosidades estudada (3 a 4 cP) sugere-se que em um trabalho futuro sejam obtidos novos reogramas, com o uso de uma célula Couette acoplada ao reômetro. Este tipo de célula (cilindros concêntricos) é mais adequado a líquidos pouco viscosos.

Considerando que misturas de biodiesel e diesel com teores mais elevados de biodiesel podem vir a ser utilizadas comercialmente, sugere-se a extensão do presente estudo a tais misturas.

Uma outra possibilidade de continuação deste trabalho seria a verificação do comportamento reológico de misturas do diesel com o biodiesel originado da transesterificação de outras oleaginosas como, por exemplo, a soja e a palma.

Apêndice A:

Guia para realização de testes

1. Ligando o reômetro Universal Stress Rheometer

- a. Abrir a válvula de ar comprimido e verificar no manômetro situado atrás do equipamento o valor da pressão que deve ser de 60 psi. Há um botão situado acima do manômetro do reômetro que permite o ajuste da pressão no valor indicado. Para ajustá-la, deve-se puxar o botão para destravá-lo, gire-o até o valor de pressão desejado e empurre-o para travá-lo novamente.
- b. A seguir acione a tecla situada na parte de trás do equipamento, acima do cabo de força. Aparecerão no display do reômetro as palavras temperatura e gap.
- c. Ligue a tecla inferior e superior do banho e quando aparecer a palavra OFF no display do banho, aperte o botão verde (liga/desliga) no painel do banho e a temperatura do banho naquele momento será visualizada no visor do equipamento.
- d. Ligue o computador e selecione o programa TA Orchestrator.

2. Configurando os parâmetros do teste.

- a. Clique no botão Edit/Start Test na barra de ferramentas. A janela Edit/Start Test mostrada na figura A.1 é a base para condução do teste.

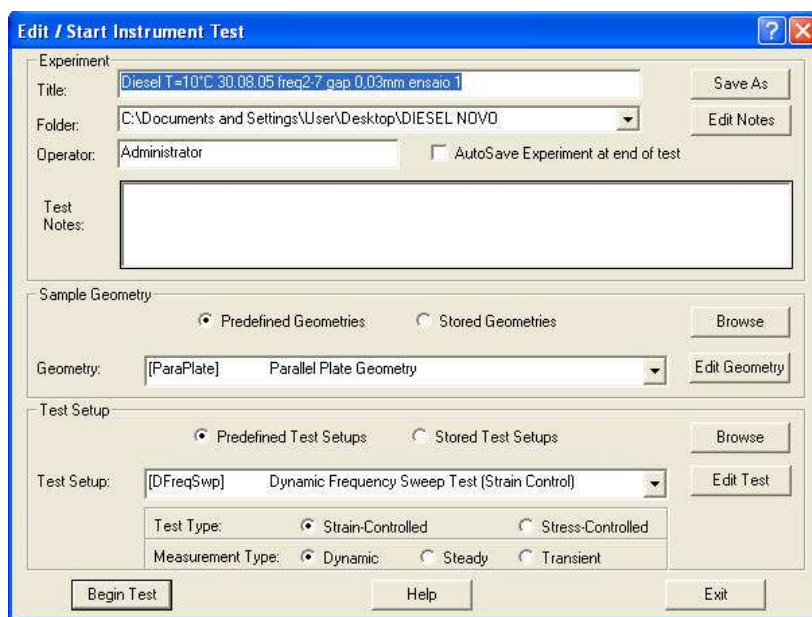


Figura A.1: Janela Edit/Start Test

- b. Na caixa Title, digite o nome do arquivo onde os dados serão salvos.
- c. Na caixa Folder, digite o nome da pasta onde o arquivo será salvo. O botão Save as também pode ser usado. Nesse caso, pode ser selecionado arquivo e pasta. O nome de um arquivo existente pode ser mudado.
- d. Os testes podem ser salvos automaticamente após o término de cada teste, para isso clique no botão Auto Save Experiment at end of teste. Se o botão Auto Save Experiment at end of teste não for acionado, os dados permanecerão em suas janelas até serem salvos.
- e. O nome do operador pode ser digitado na caixa Operator e na caixa Teste Notes podem ser incluídas algumas informações referentes ao teste.
- f. Na caixa Geometry selecione geometria. Esta caixa contém todas as geometrias disponíveis para uso com o instrumento. Cada um desses itens é um arquivo que especifica o tipo e as dimensões físicas da geometria usada para conduzir o teste. Se o botão Predefined Geometries for selecionado, somente as geometrias selecionadas pelo operador serão mostradas. Se o botão Stored Geometries for selecionado, somente geometrias criadas pelo operador irão aparecer. Você pode criar um banco de geometrias clicando no botão Edit Geometry. Nesse caso, você pode mudar os parâmetros de uma geometria pré-definida e salva-la com outro nome.

Dados e parâmetros do teste (como limites de deformação e tensão) são calculados baseados em valores especificados na geometria, portanto selecione a geometria antes de selecionar ou modificar as configurações do teste.

- g. Selecione as configurações do teste na caixa Teste Setup, pois ela contém todos os testes disponíveis para usar com o instrumento. Cada um desses itens é um arquivo que especifica o tipo e os parâmetros do teste que será conduzido (condições que o teste será conduzido).
- h. Se o botão Predefined Test Setups for selecionado, somente os testes configurados pelo operador serão selecionados. Se o botão Stored Test Setups for selecionado, somente seqüências de testes criadas pelo operador serão mostradas. Você pode criar um banco de testes usando o botão Edit Test. Os parâmetros de um teste também podem ser mudados e, desse modo, ele deve ser renomeado e salvo. O botão Browse pode ser usado para localizar e escolher um teste existente.

A tabela A.1 pode ser usada para escolher um dos tipos de testes que são listados na caixa Setup. A tabela A.2 refere-se ao tipo de medida de cada teste.

Tabela A.1: Tipo e descrição do teste.

Tipo de Teste	Descrição do Teste
Strain-Controlled (Deformação Controlada)	O grau de deformação da amostra depende do valor de deformação (strain) aplicada (deslocamento angular)
Stress-Controlled (Tensão Controlada)	O grau de deformação da amostra depende da tensão (stress) aplicada (força aplicada por unidade de área)

Tabela A.2: Medida e descrição do teste.

Medida do Teste	Descrição do Teste
Dynamic (Dinâmico)	Dados são coletados durante movimento senoidal
Steady (Estacionário)	Dados são coletados durante movimento linear
Transient (Transiente)	Dados são coletados em função do tempo

3. Zerando e Ajustando o Gap

- a. Clique no botão Gap Control Panel no menu ou na barra de ferramentas.



Uma caixa de diálogo como a mostrada na figura A.2 irá aparecer.

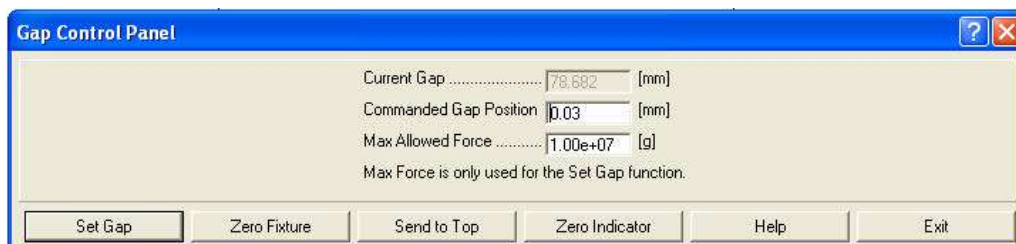


Figura A.2: Gap Control Panel.

- b. Na caixa Commanded Gap Position, digite o valor de Gap desejado (em milímetro).
- c. Na caixa Max Allowed Force, digite o valor da máxima força (em gramas-força) que será aplicada à amostra quando a mesma estiver sendo comprimida.
- d. Clique no botão Set Gap. Uma informação indicando o tempo decorrido dessa operação irá aparecer. O tempo de descida é relativamente pequeno, pois a velocidade de descida é aproximadamente 5 mm/s.
- e. Clique no botão Zero Fixture. Uma informação indicando o tempo decorrido dessa operação irá aparecer.
- f. Clique no botão Send to Top.

4. Colocando a amostra

- a. A amostra deve ser colocada no centro do prato como mostra a figura A.3.

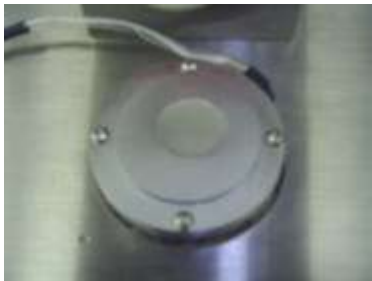


Figura A.3: Posição da amostra no prato.

- b. Clique no botão Set Gap.
- c. Clique no botão Exit para fechar a janela .

5. Iniciando o teste

- a. Clique no botão Begin Test para iniciar o teste. Os dados do teste serão transmitidos do instrumento para programa RSI Orchestrator, para que este inicia o tratamento dos dados.

As figuras A.4 e A.5 mostram duas maneiras de se visualizar os dados dos testes.

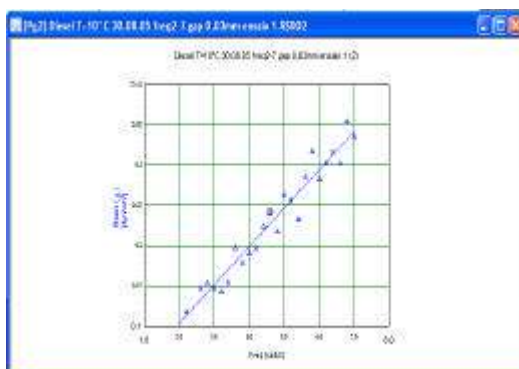


Figura A.4: Dados do teste (gráfico).

	A Ploq teste	B B' dyn/cm ²	C C' dyn/cm ²	D tan delta	E Shear dyn/cm ²	F
1	2.00000	0.25740	0.09519	0.21030		
2	2.20000	0.13990	-0.00011	-0.5440	0.11818	
3	2.40000	0.22225	0.08805	0.30645		
4	2.60000	0.15605	0.08968	0.57138	0.14762	
5	2.80000	0.18981	0.10647	0.90154	0.15383	
6	3.00000	0.16488	0.09234	0.54004	0.14743	
7	3.20000	0.18008	0.09320	0.48084	0.14305	
8	3.40000	0.17905	0.09511	0.49194	0.15511	
9	3.60000	0.24215	0.13263	0.77788	0.19777	
10	3.80000	0.18916	0.13289	0.71780	0.17903	
11	4.00000	0.22904	0.13839	0.80422	0.19111	
12	4.20000	0.20015	0.13574	0.95621	0.19692	

Figura A.5: Dados do teste (tabela) .

Cada teste contém um gráfico (x-y) e uma tabela que podem ser acionados pelos botões abaixo.



Botão para acionar o gráfico



Botão para acionar a tabela

- b. As configurações do gráfico podem ser mudadas usando a função Plot Layout, que pode ser ativada pelo menu (com um clique duplo no gráfico) ou pelo botão na barra de ferramentas.



Botão Plot Layout

A caixa de diálogo do Plot Layout mostrada na figura A.6 consiste de sete funções que permitem modificar as propriedades do gráfico.

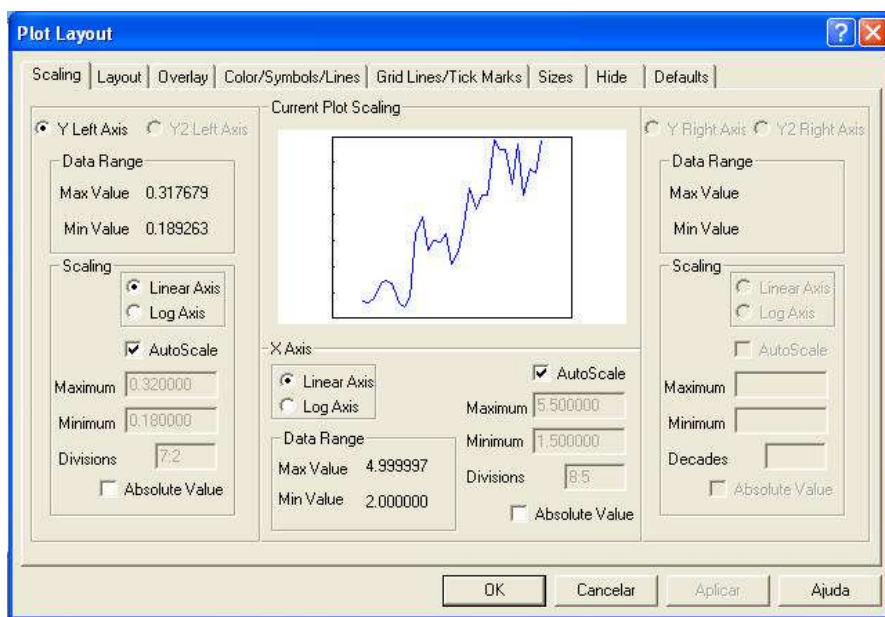


Figura A.6: Plot Layout.

A tabela A.3 mostra as funções com suas respectivas descrições.

Tabela A.3: Funções do Plot Layout.

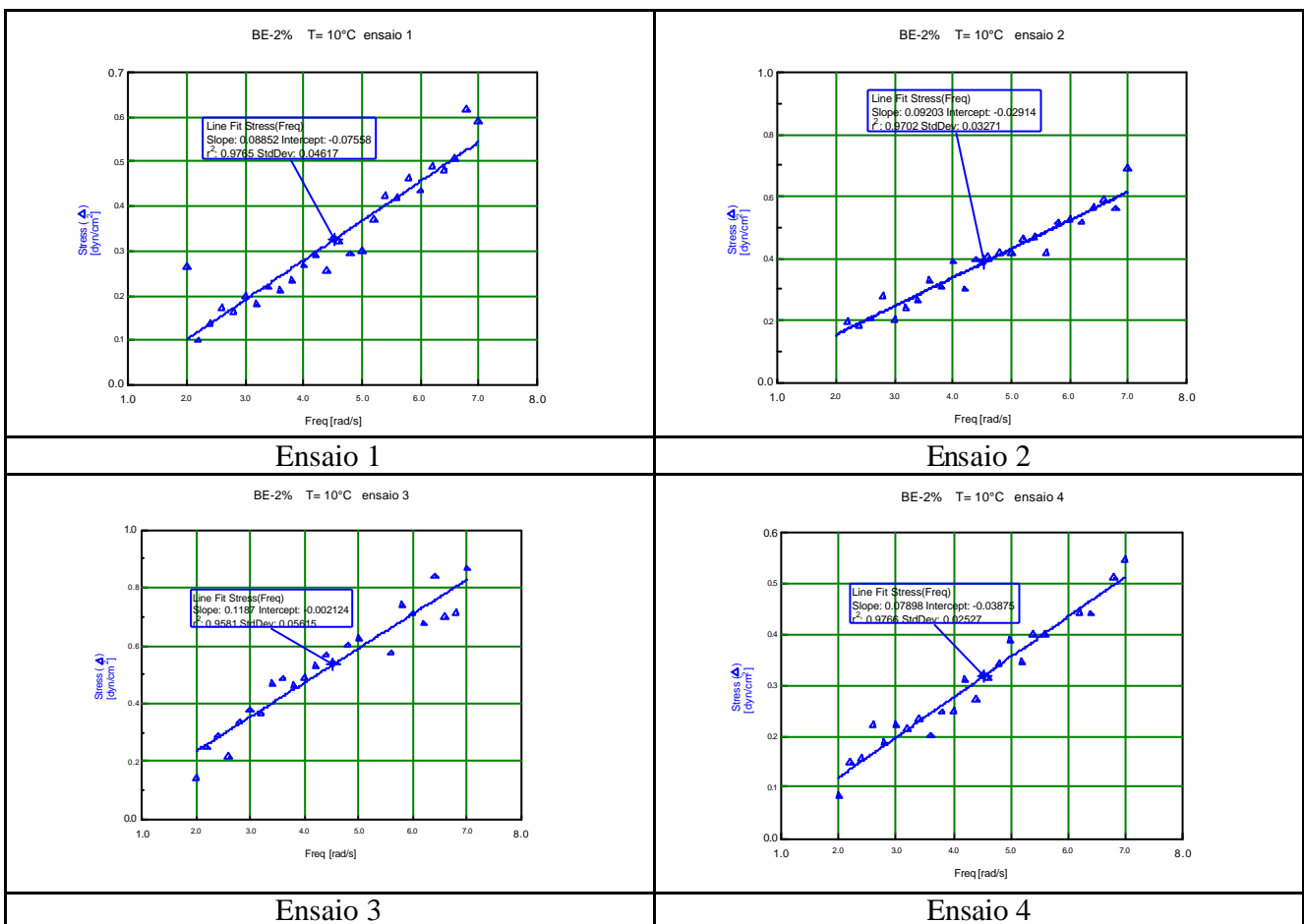
Função	Descrição da Função
Scaling	Seleciona a escala para todos os eixos
Layout	Atribui variáveis aos eixos e recupera dados do arquivo
Overlay	Sobrepõe gráficos
Color/Symbols/Lines	Ajuda a identificar variáveis em um único eixo
Gridlines/TickMarks	Mostra e formata os eixos
Size	Muda o tamanho das fontes, símbolos.
Defaults	Salva o layout do gráfico e recupera algum layout que tenha sido salvo

Apêndice B

Gráficos dos Ensaio Realizados

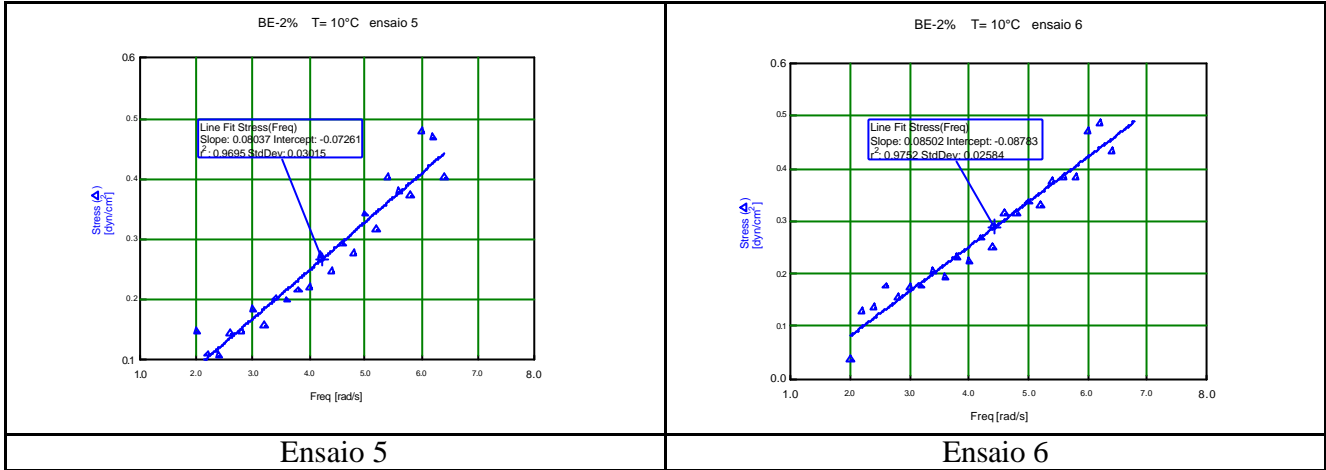
1. Gráficos Biodiesel Etilico 2%

1.1. Temperatura a 10°C

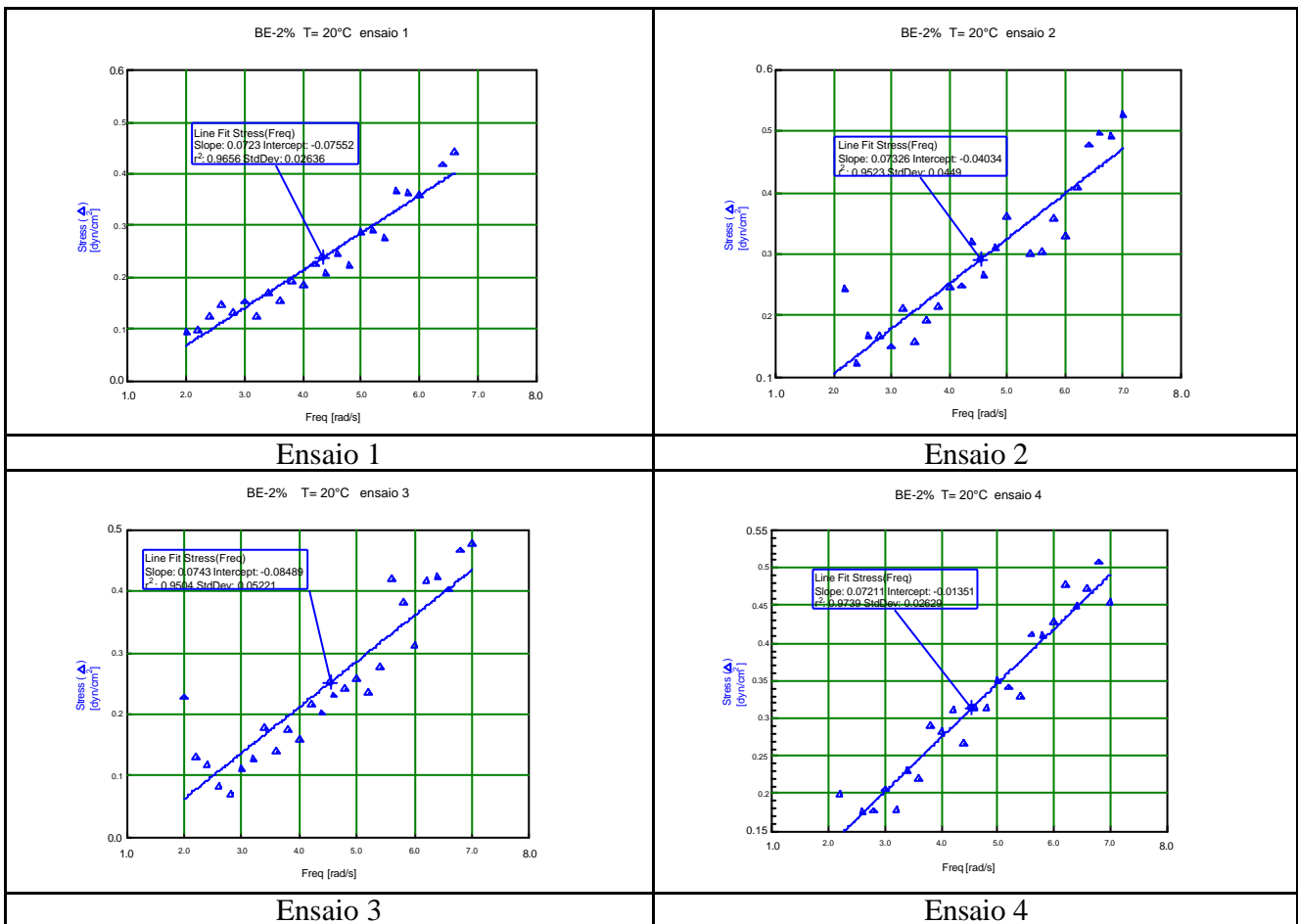


Apêndice B

Gráficos dos Ensaios Realizados

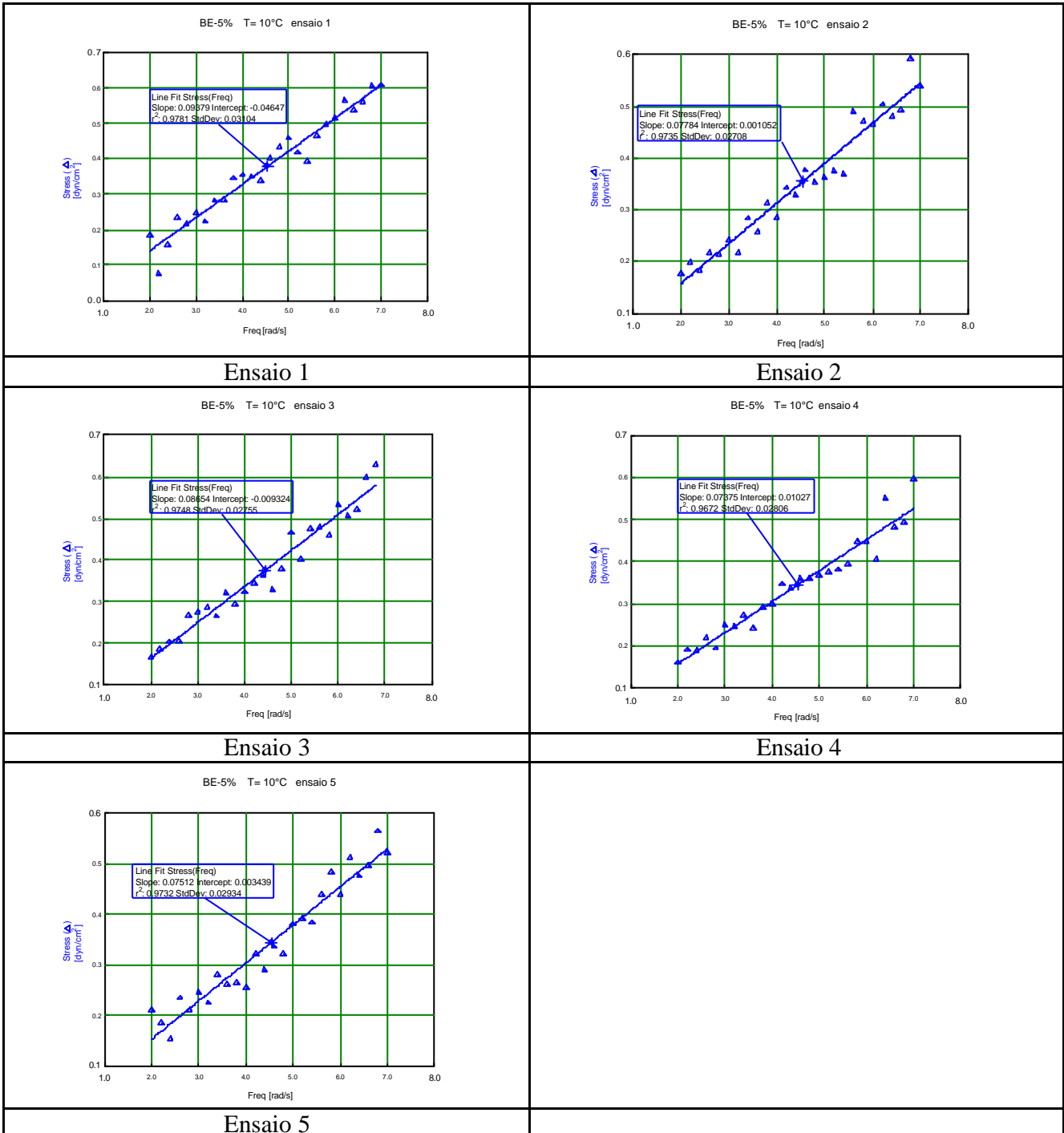


1.2. Temperatura a 20°C

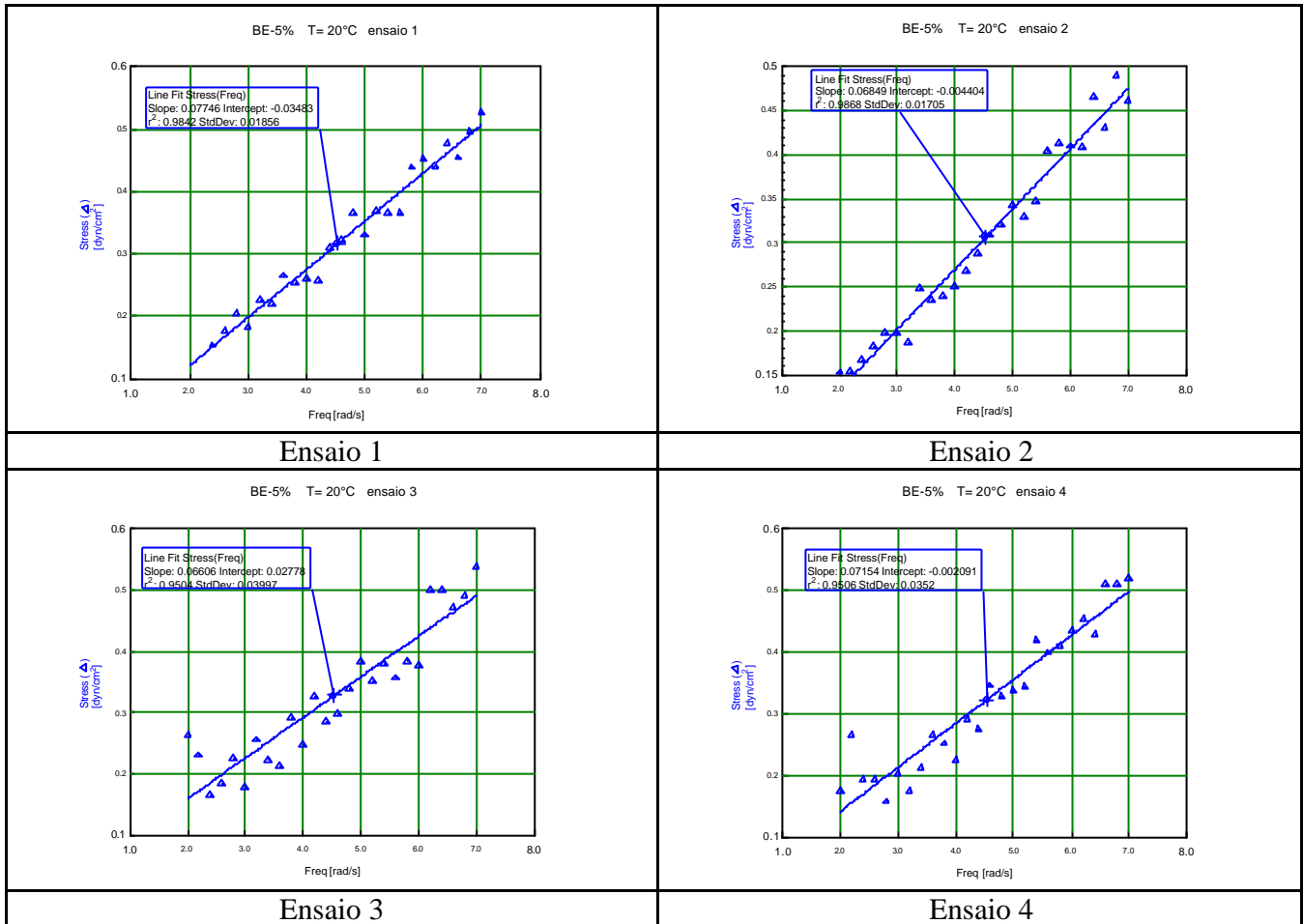


2. Gráficos Biodiesel Étílico 5%

2.1. Temperatura a 10°C

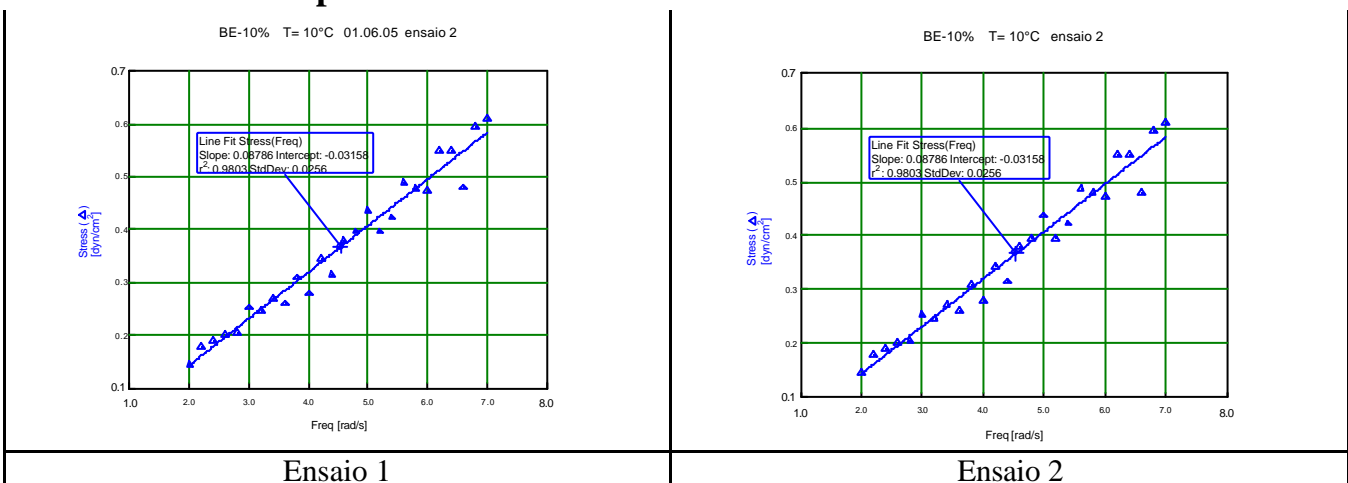


2.2. Temperatura a 20°C



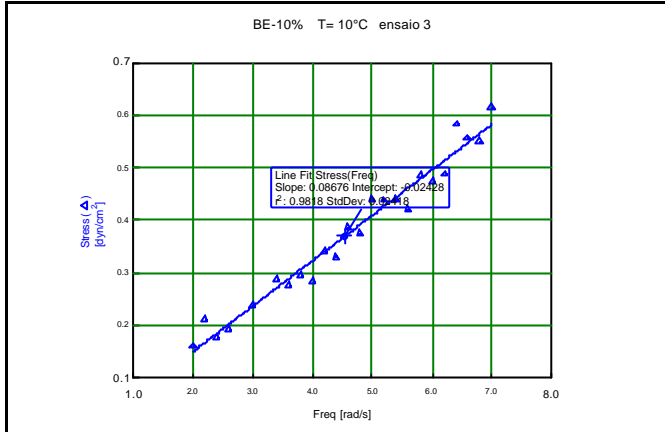
3. Gráficos Biodiesel Etílico 10%

3.1. Temperatura a 10°C

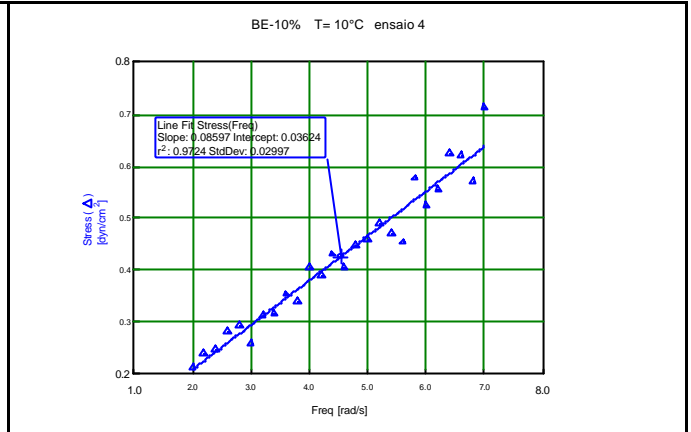


Apêndice B

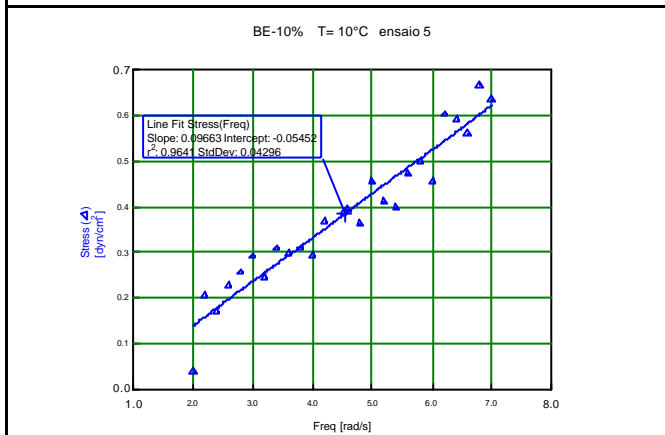
Gráficos dos Ensaios Realizados



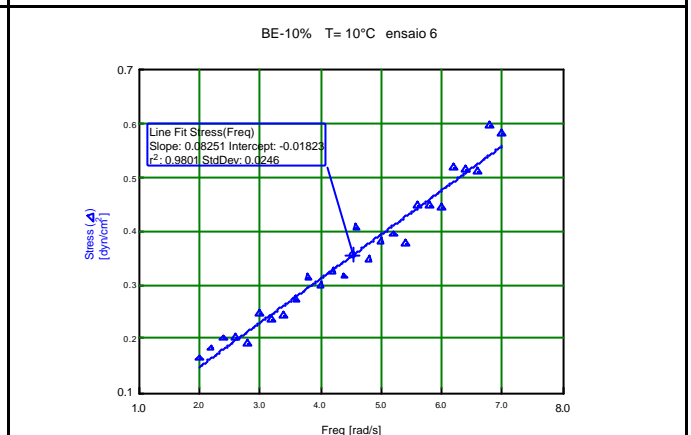
Ensaio 3



Ensaio 4

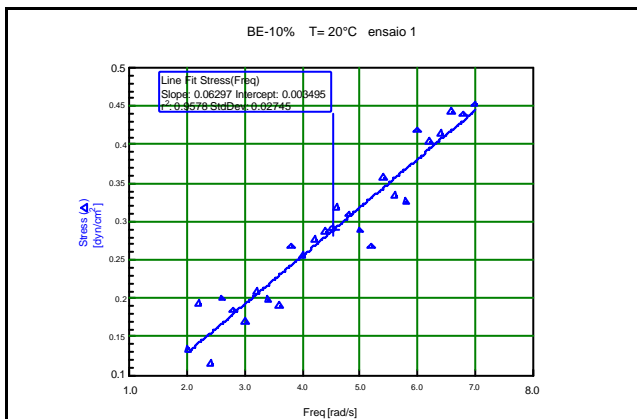


Ensaio 5

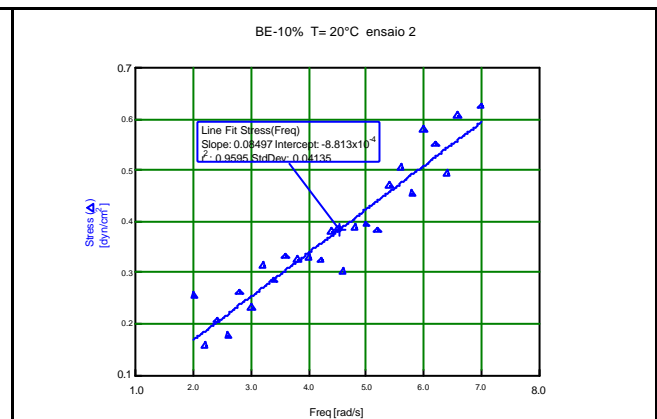


Ensaio 6

3.2. Temperatura a 20°C



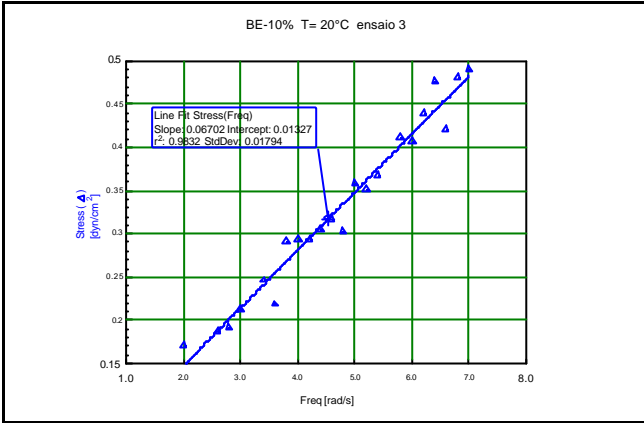
Ensaio 1



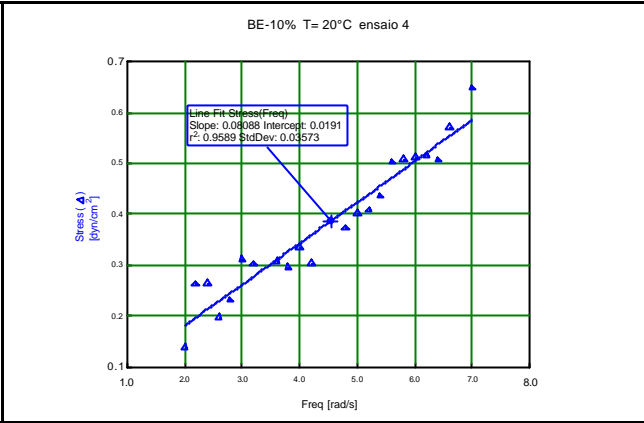
Ensaio 2

Apêndice B

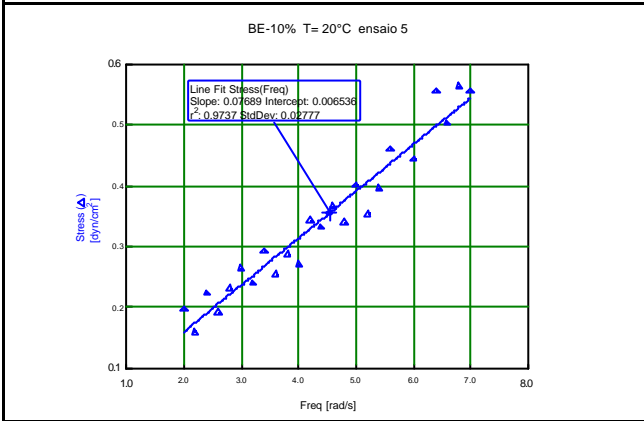
Gráficos dos Ensaio Realizados



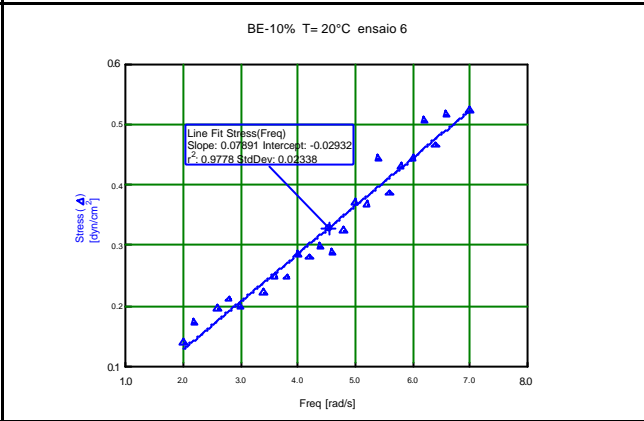
Ensaio 3



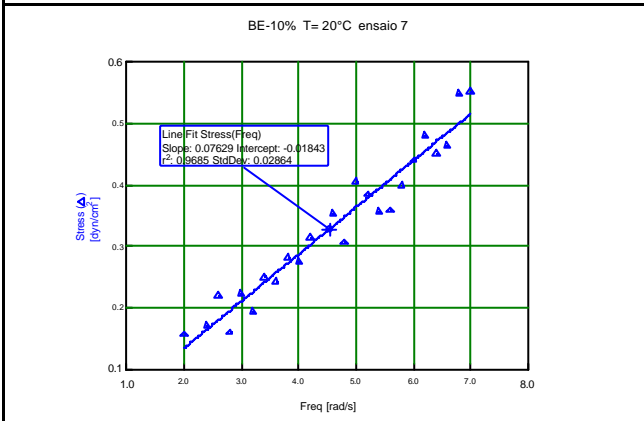
Ensaio 4



Ensaio 5



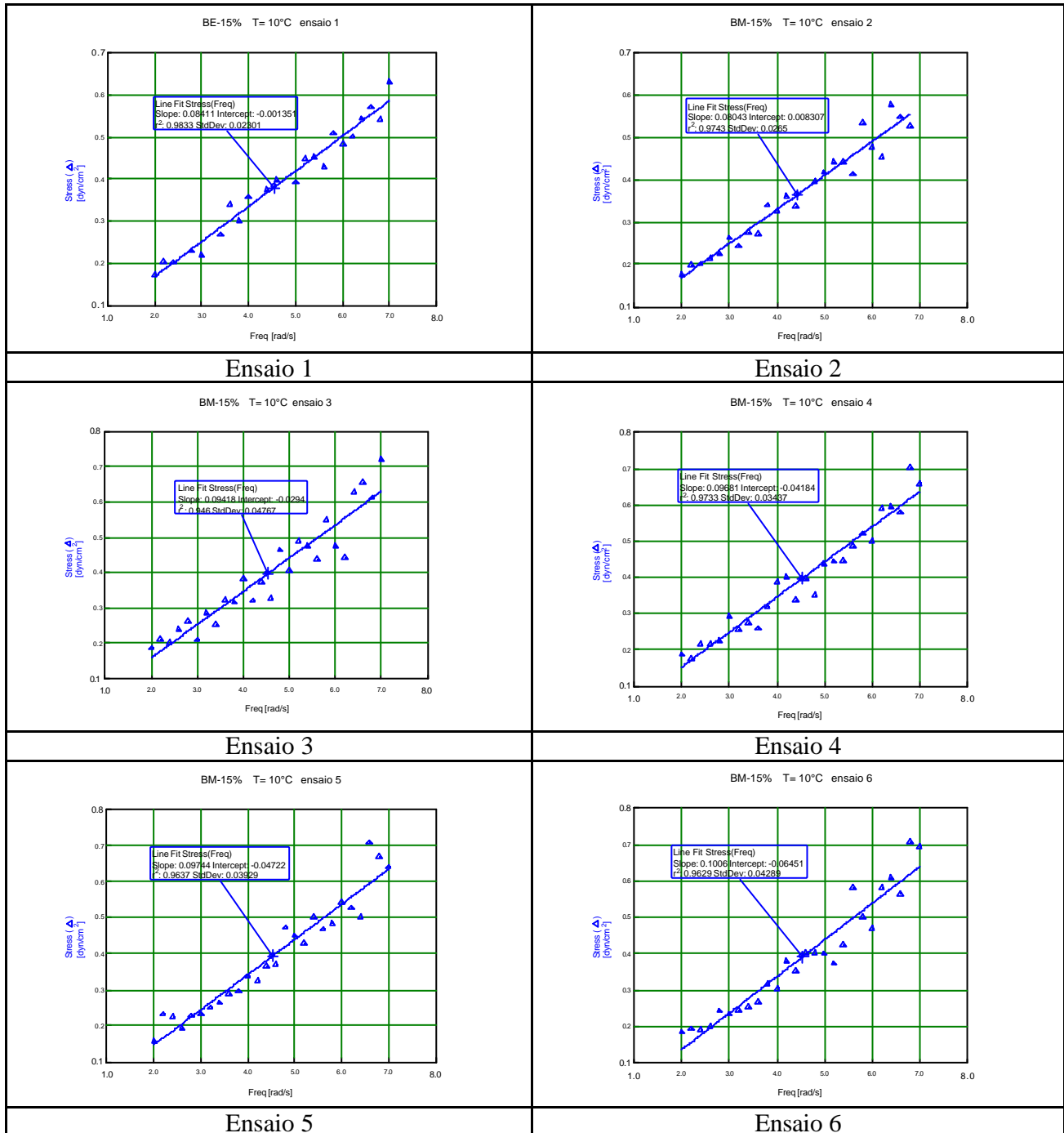
Ensaio 6



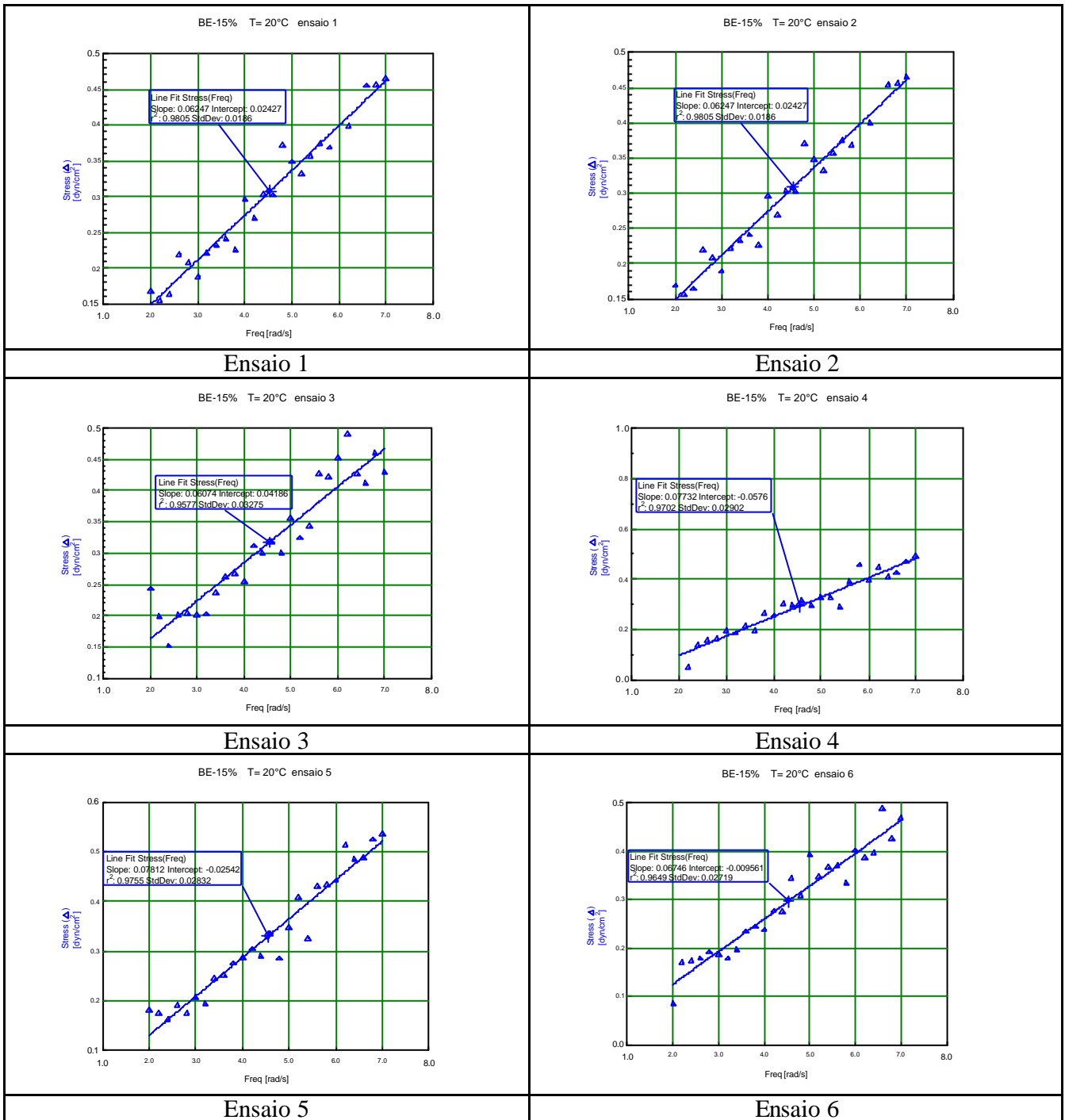
Ensaio 7

4. Gráficos Biodiesel Étílico 15%

4.1. Temperatura a 10°C

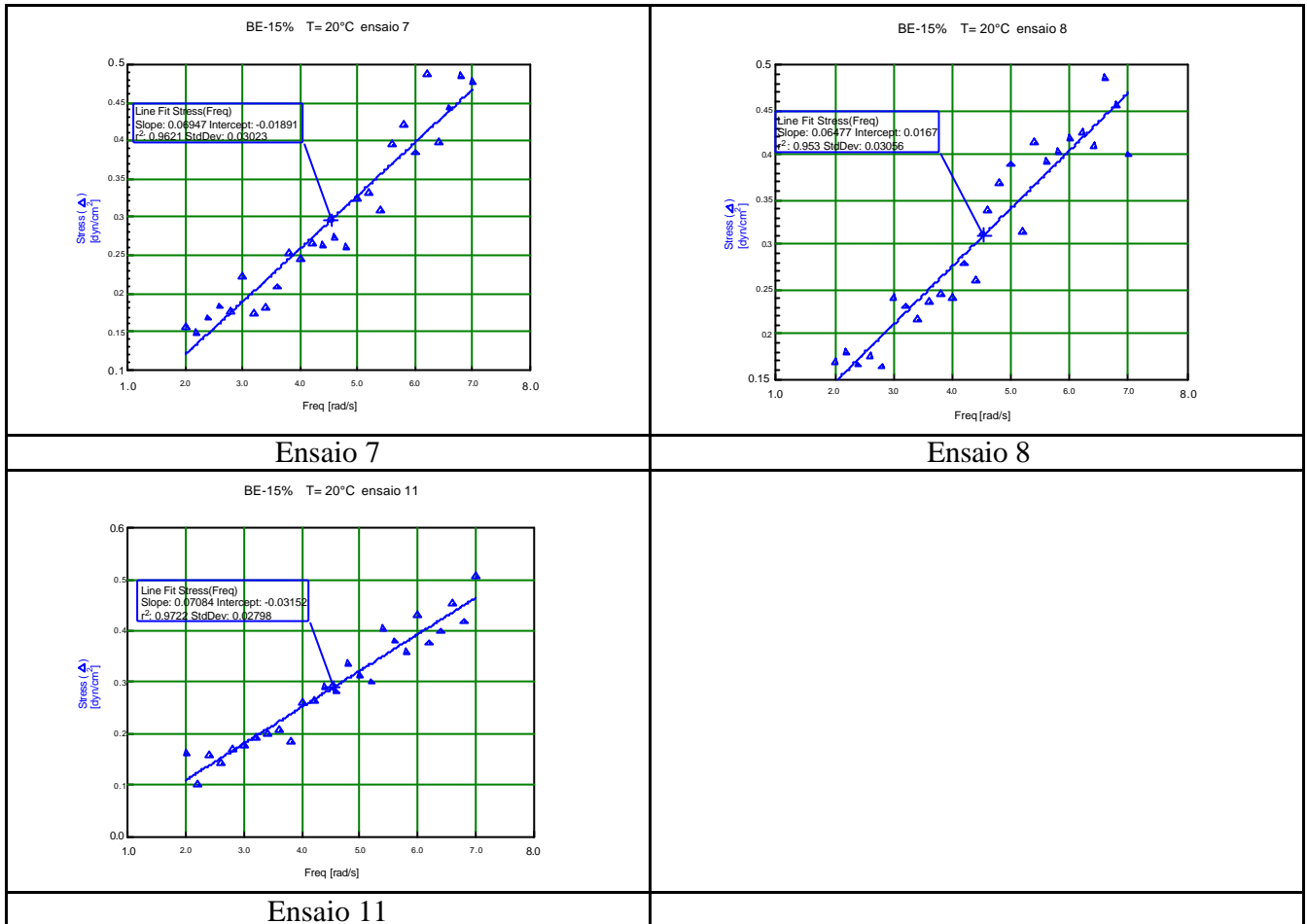


4.2. Temperatura a 20°C



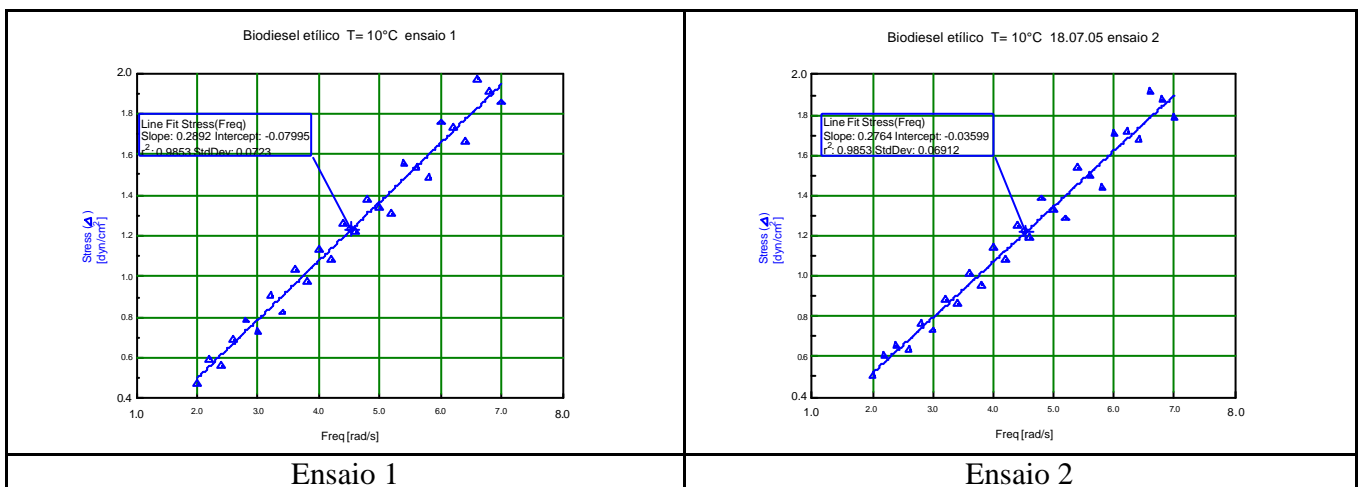
Apêndice B

Gráficos dos Ensaio Realizados



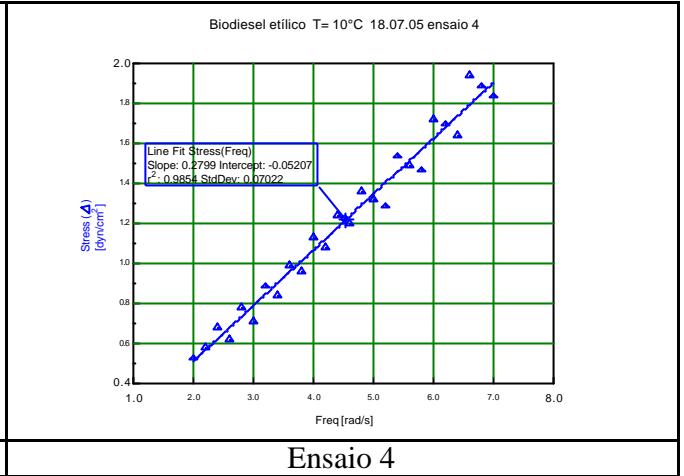
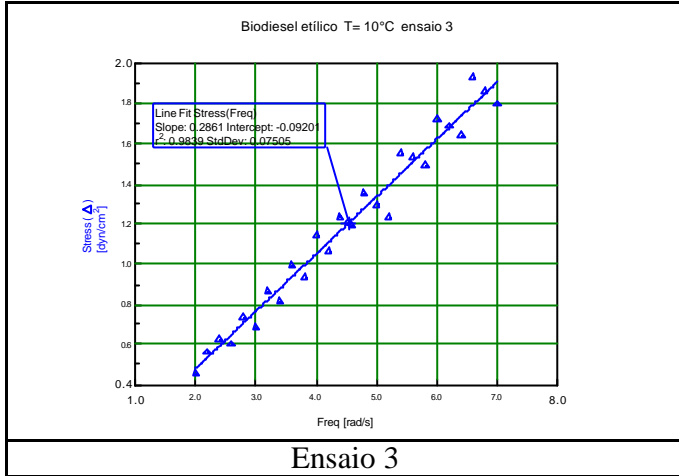
5. Gráfico Biodiesel Etílico Puro

5.1. Temperatura a 10°C

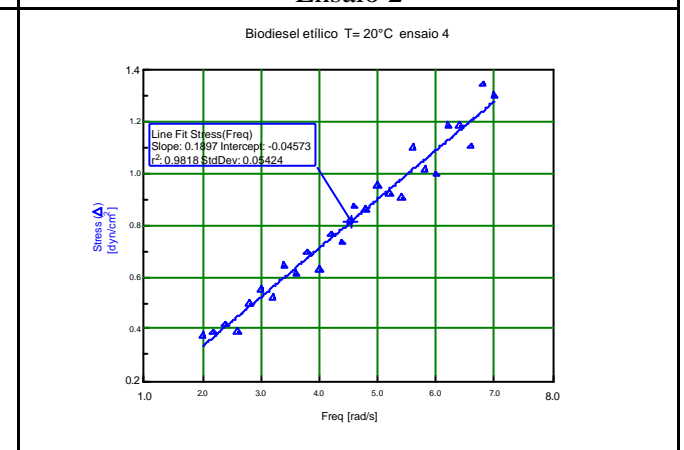
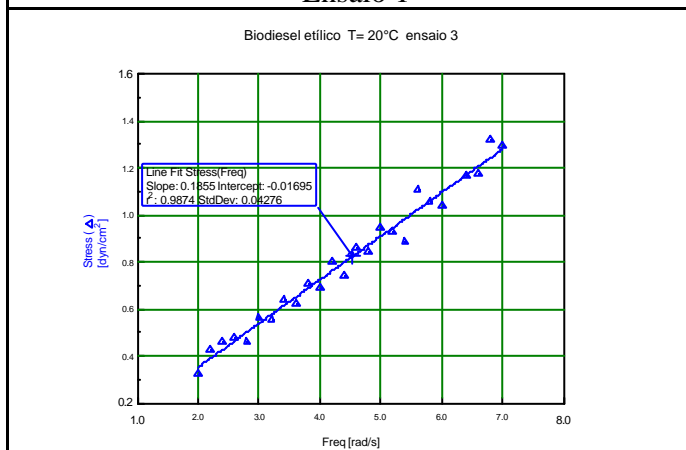
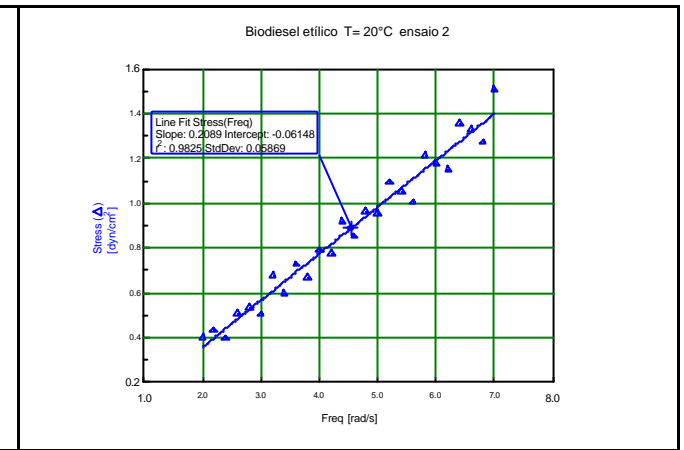
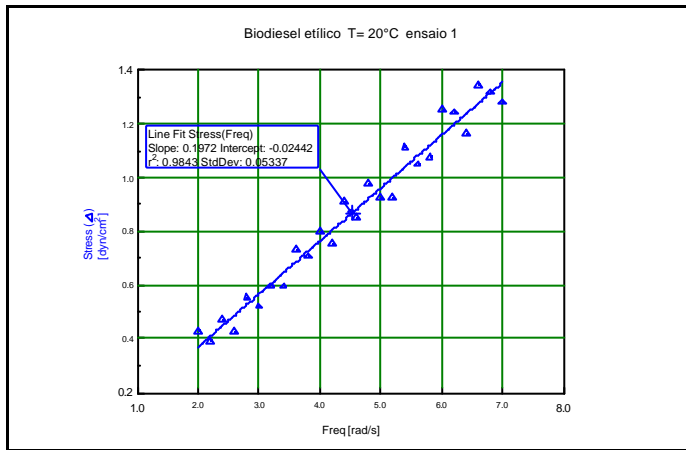


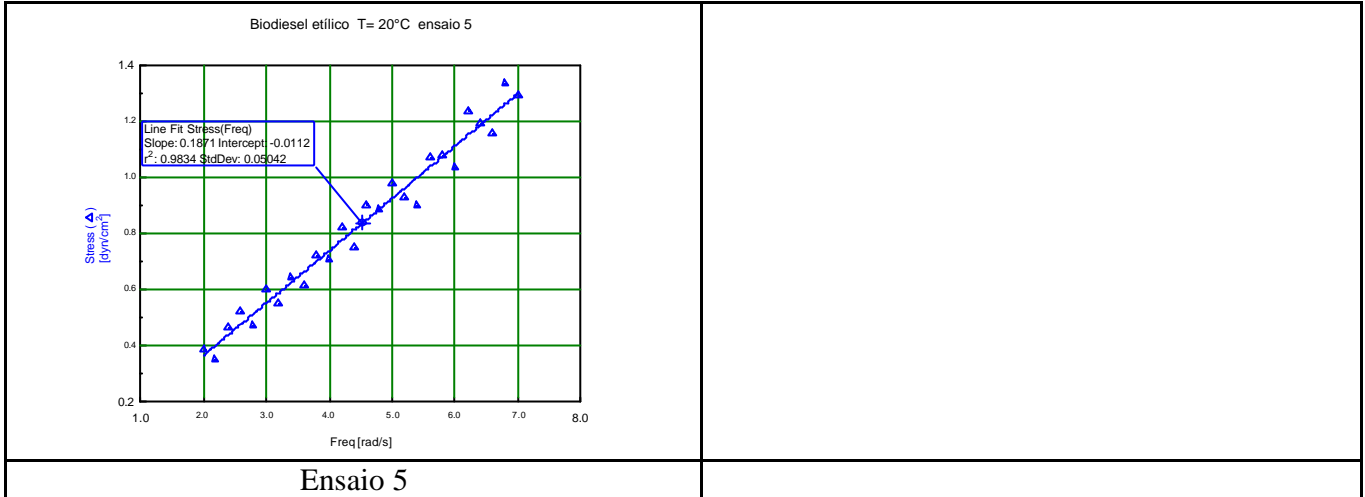
Apêndice B

Gráficos dos Ensaios Realizados



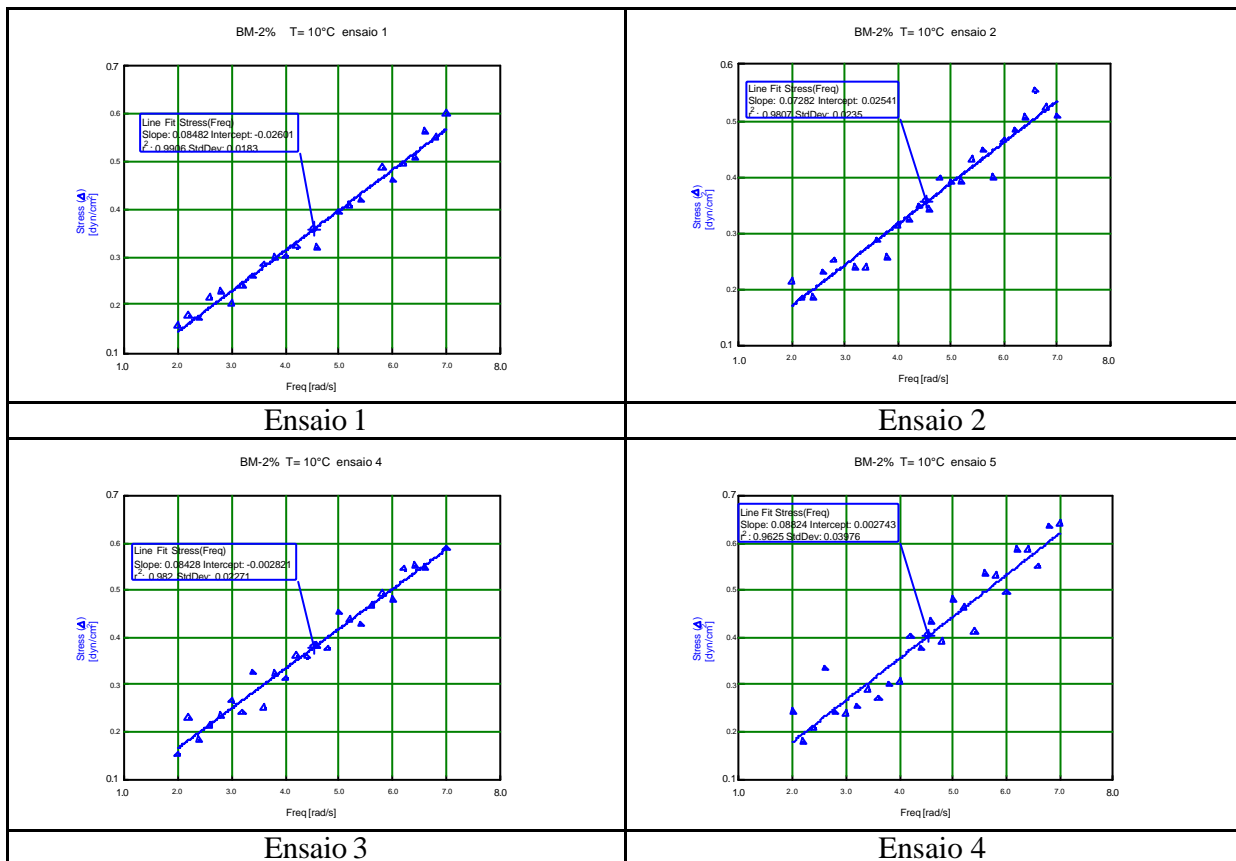
5.2. Temperatura a 20°C

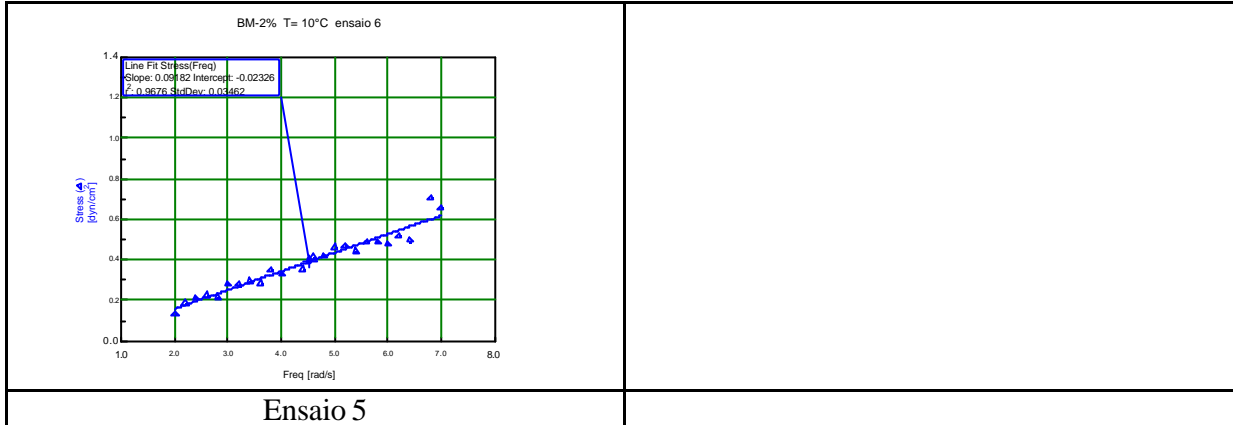




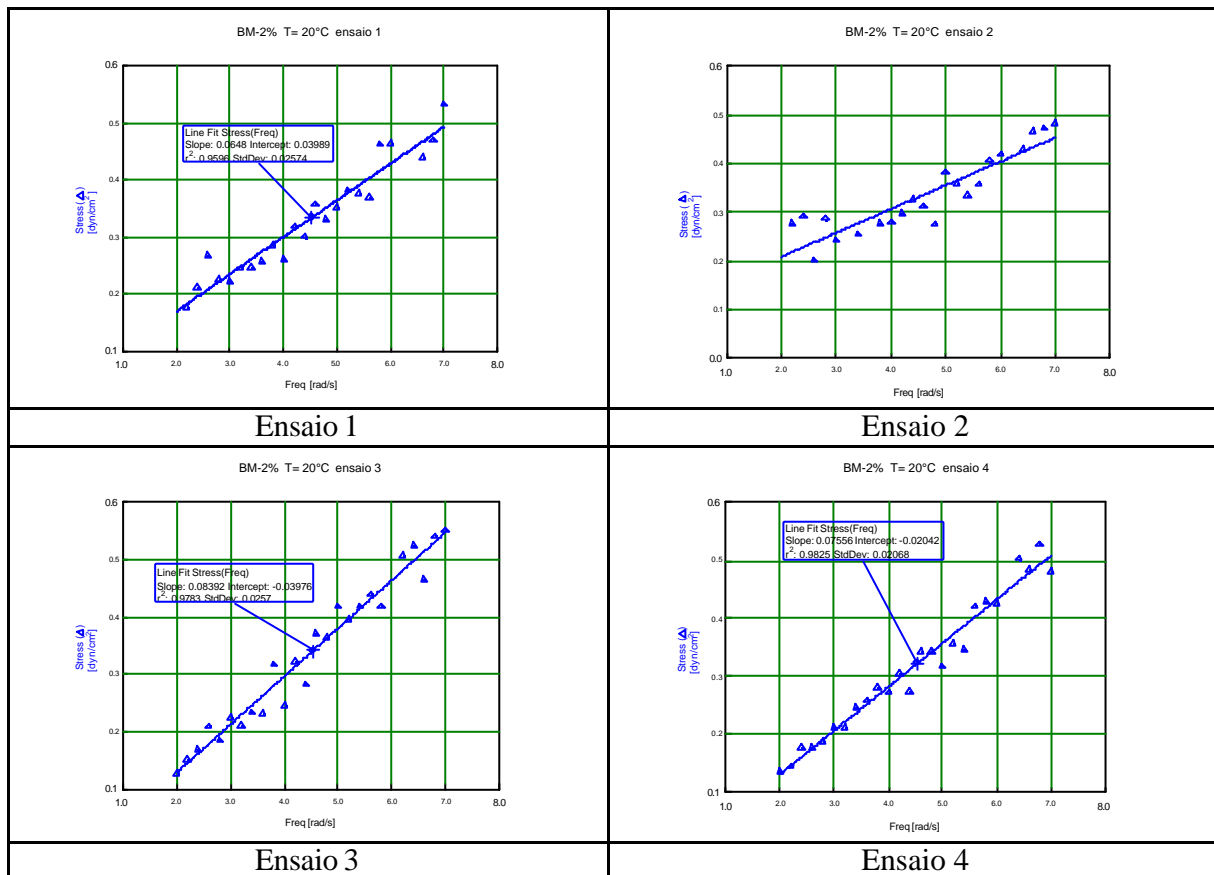
6. Gráfico Biodiesel Metílico 2%

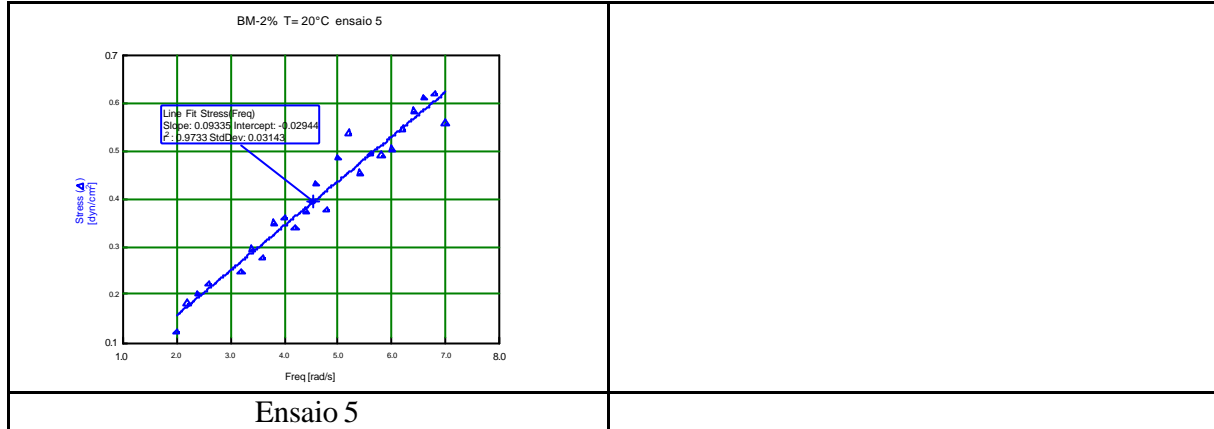
6.1. Temperatura a 10°C





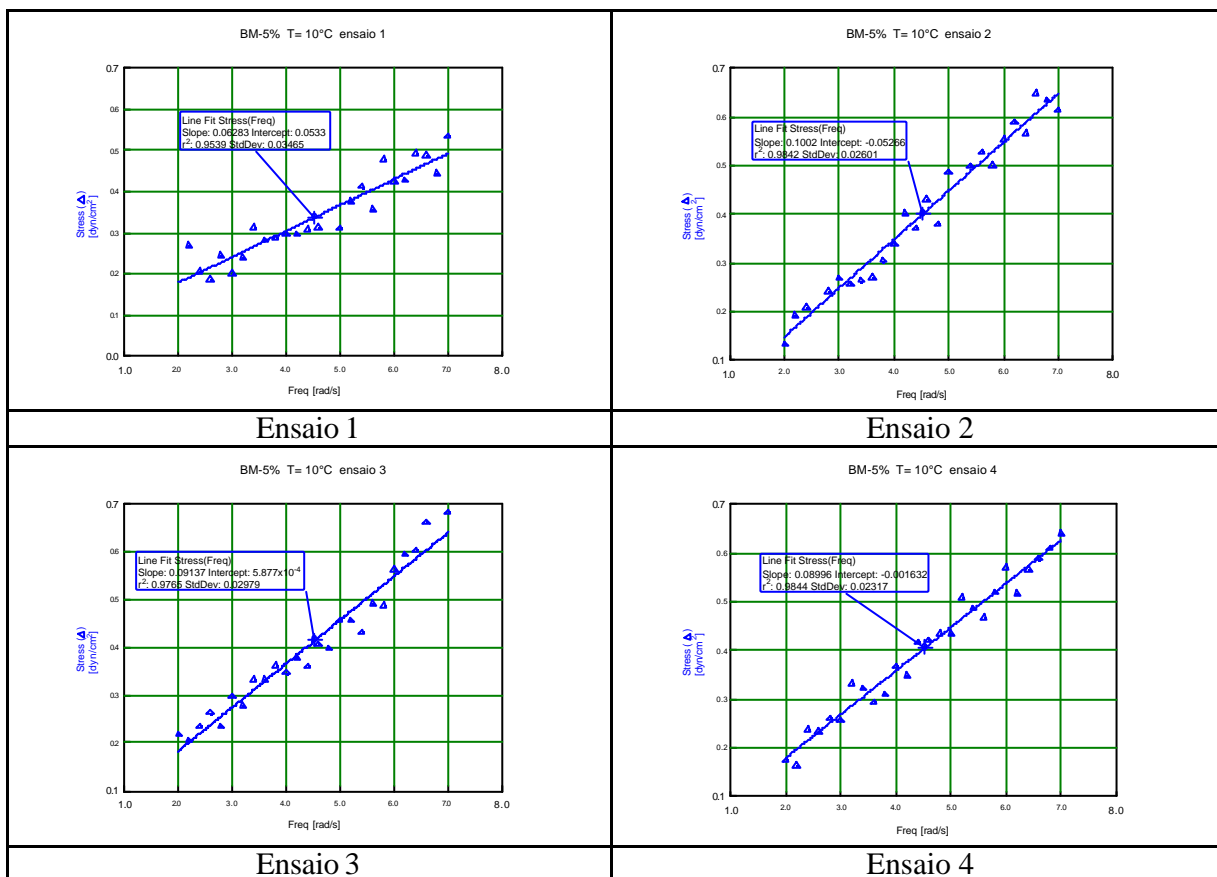
6.2. Temperatura a 20°C

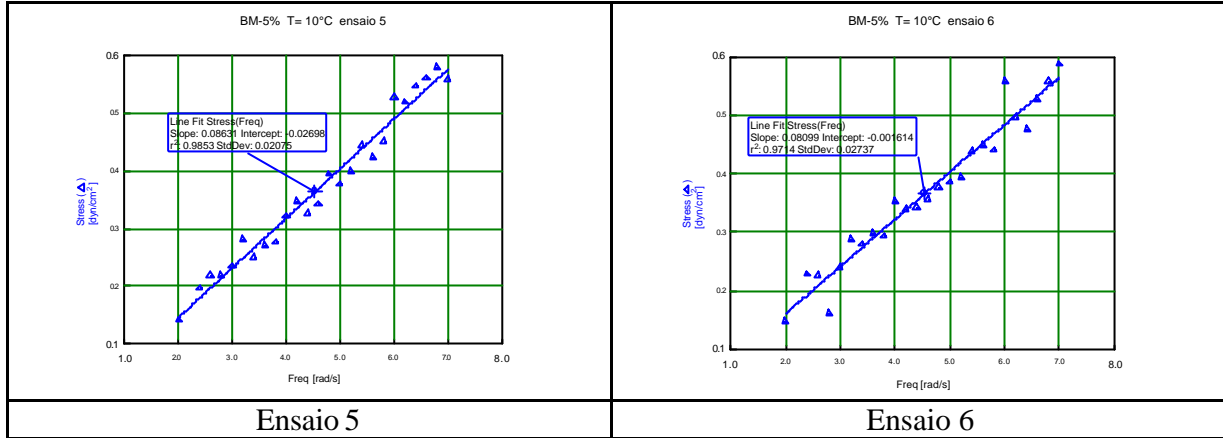




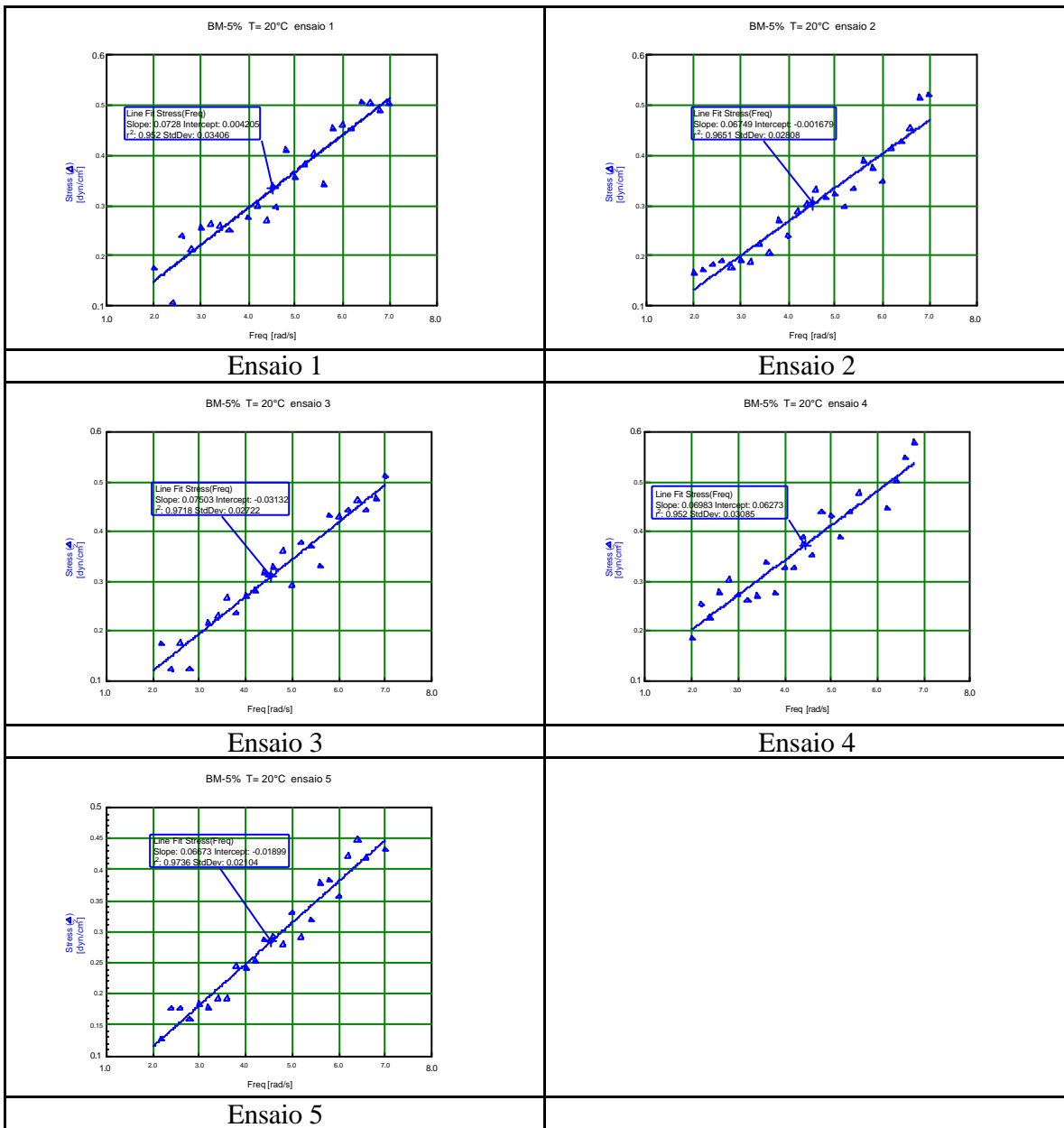
7. Gráfico Biodiesel Metílico 5%

7.1. Temperatura a 10°C



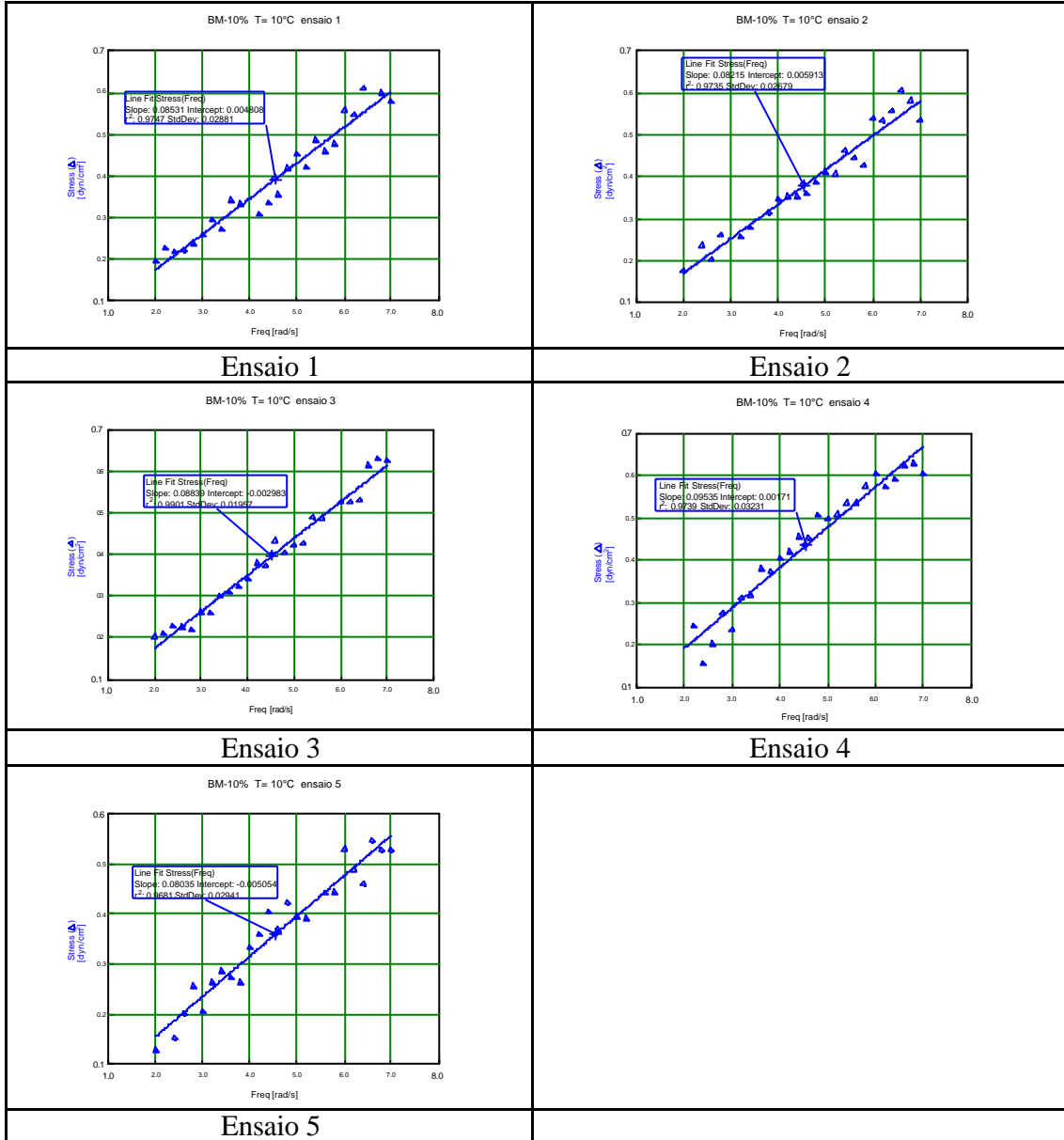


7.2. Temperatura a 20°C

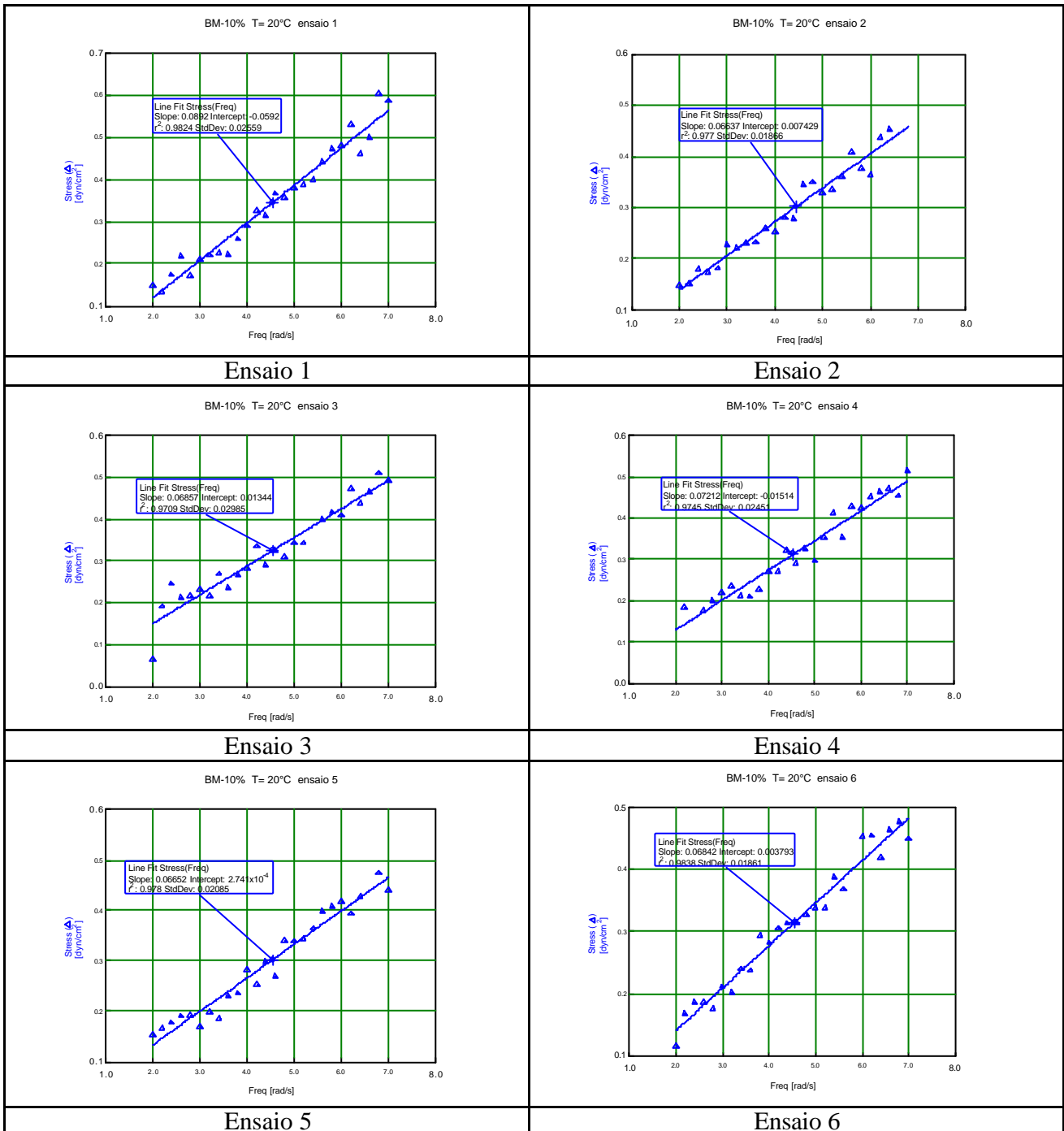


8. Gráficos Biodiesel Metílico 10%

8.1. Temperatura a 10°C

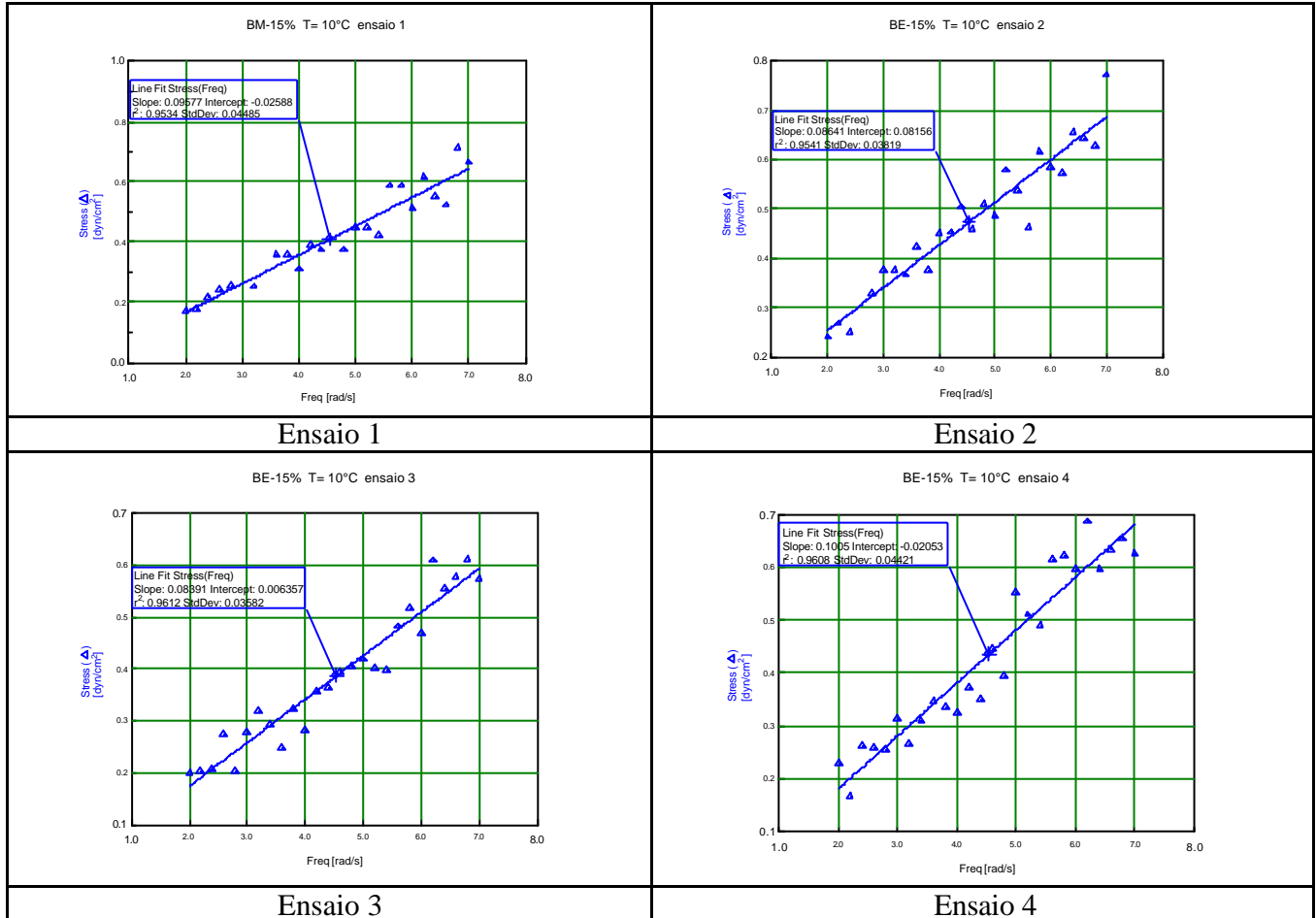


8.2. Temperatura a 20°C

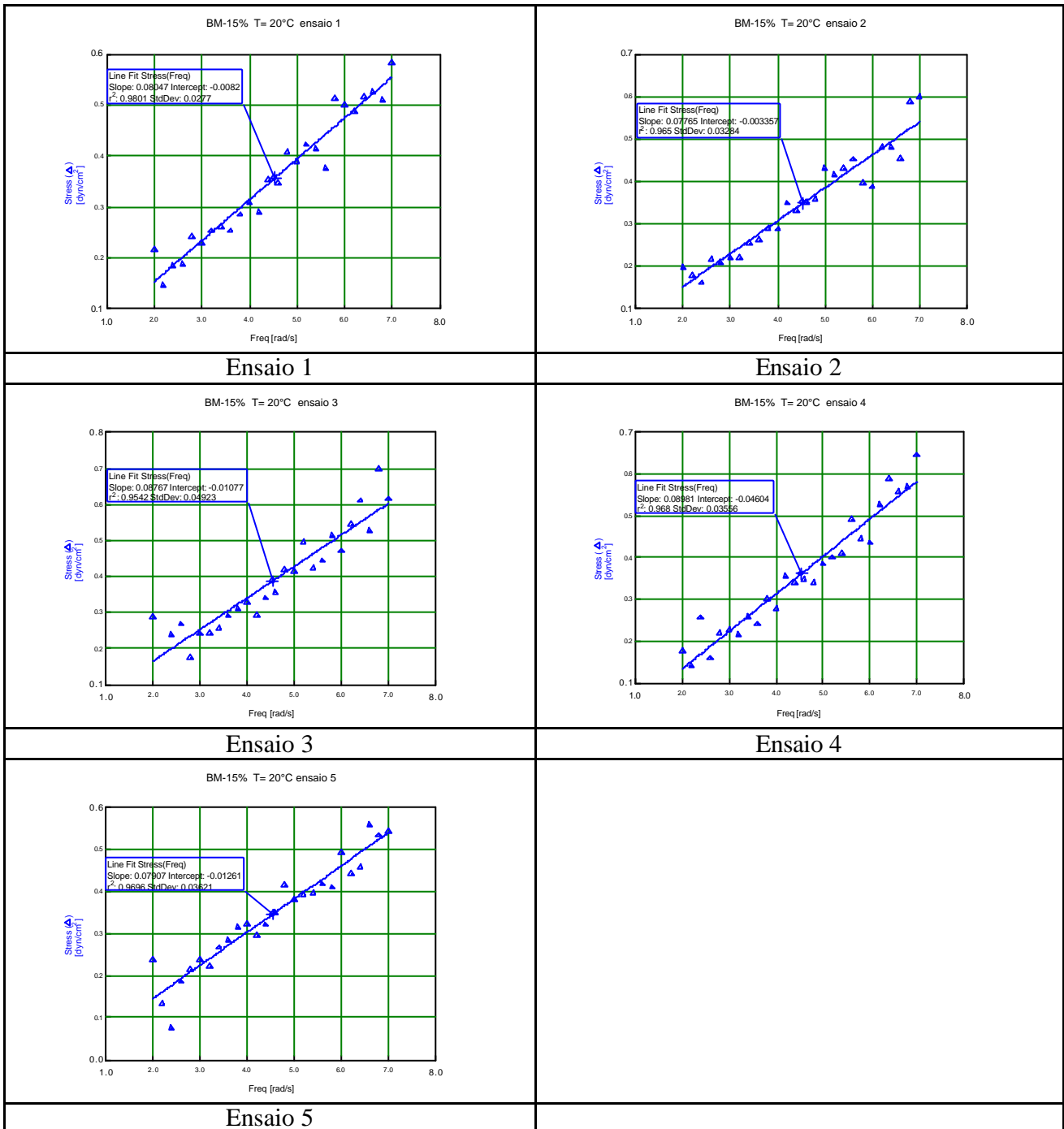


9. Gráficos Biodiesel Metílico 15%

9.1. Temperatura a 10°C

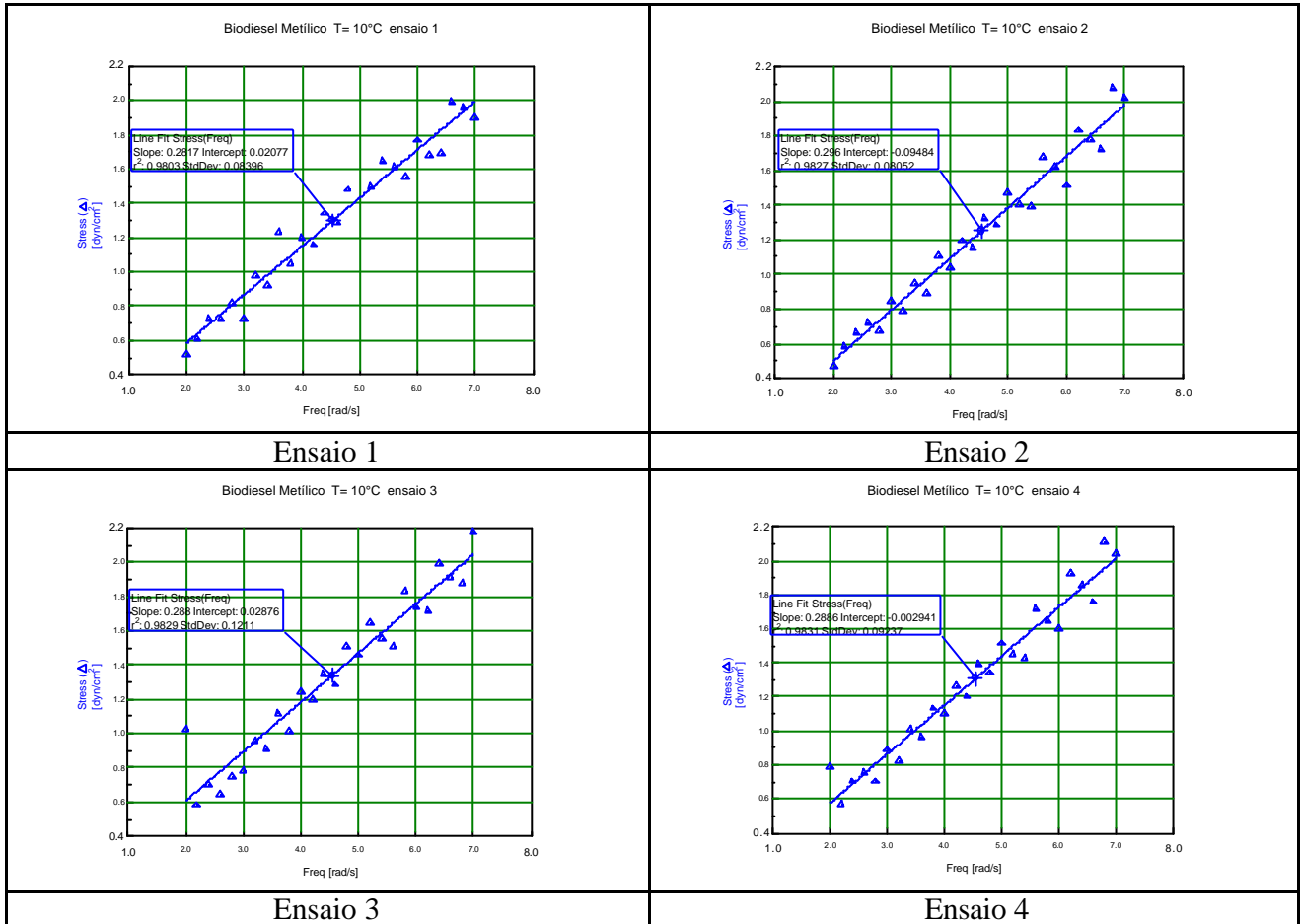


9.2. Temperatura a 20°C

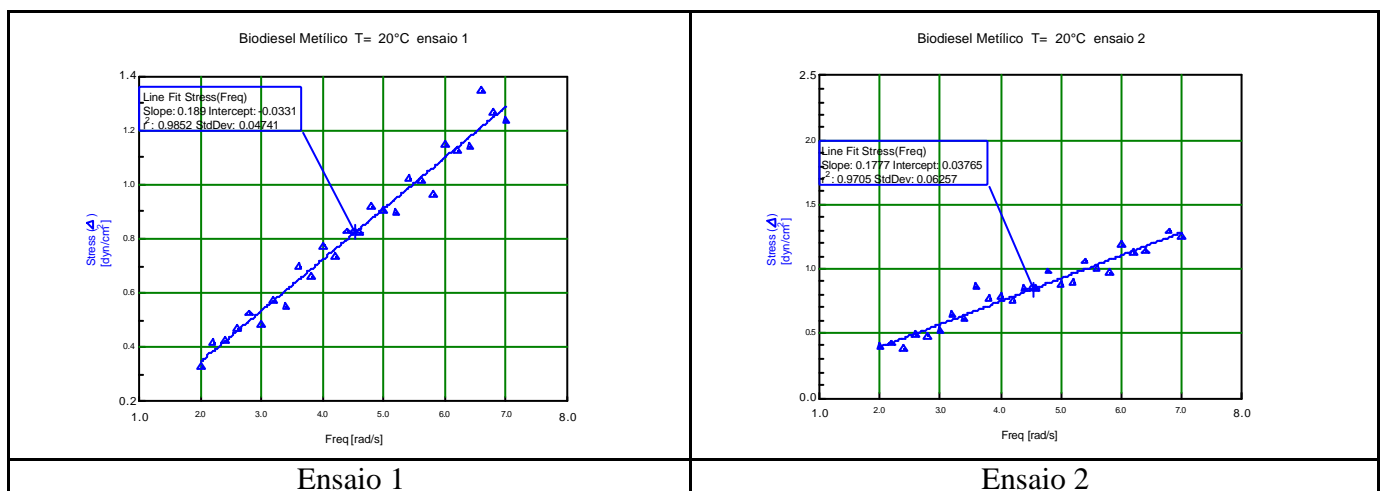


10. Gráficos Biodiesel Metílico Puro

10.1. Temperatura a 10°C

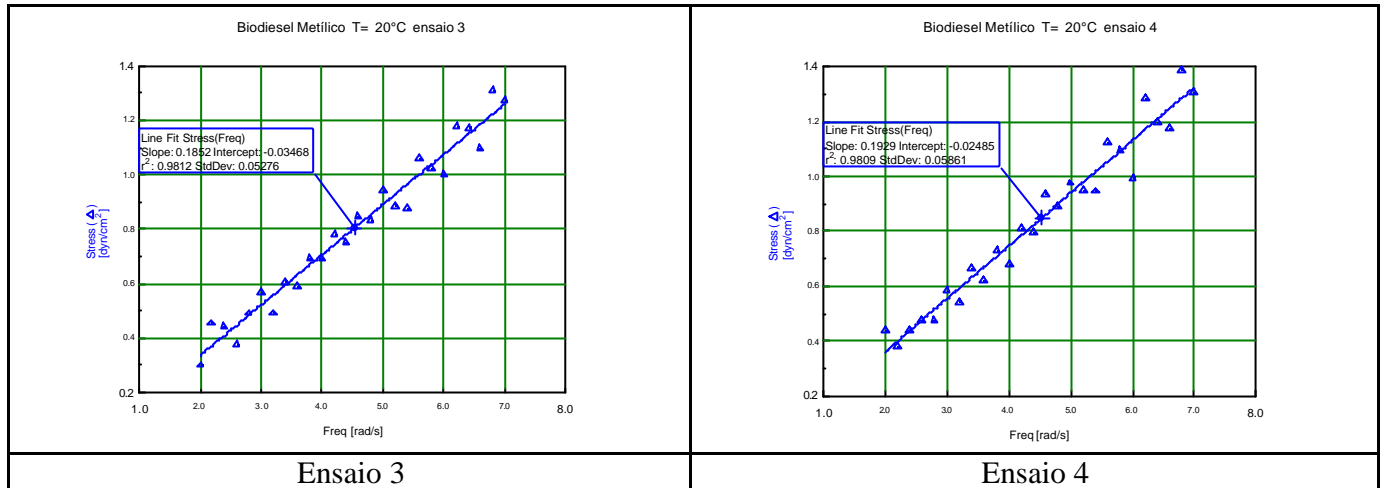


10.2. Temperatura a 20°C



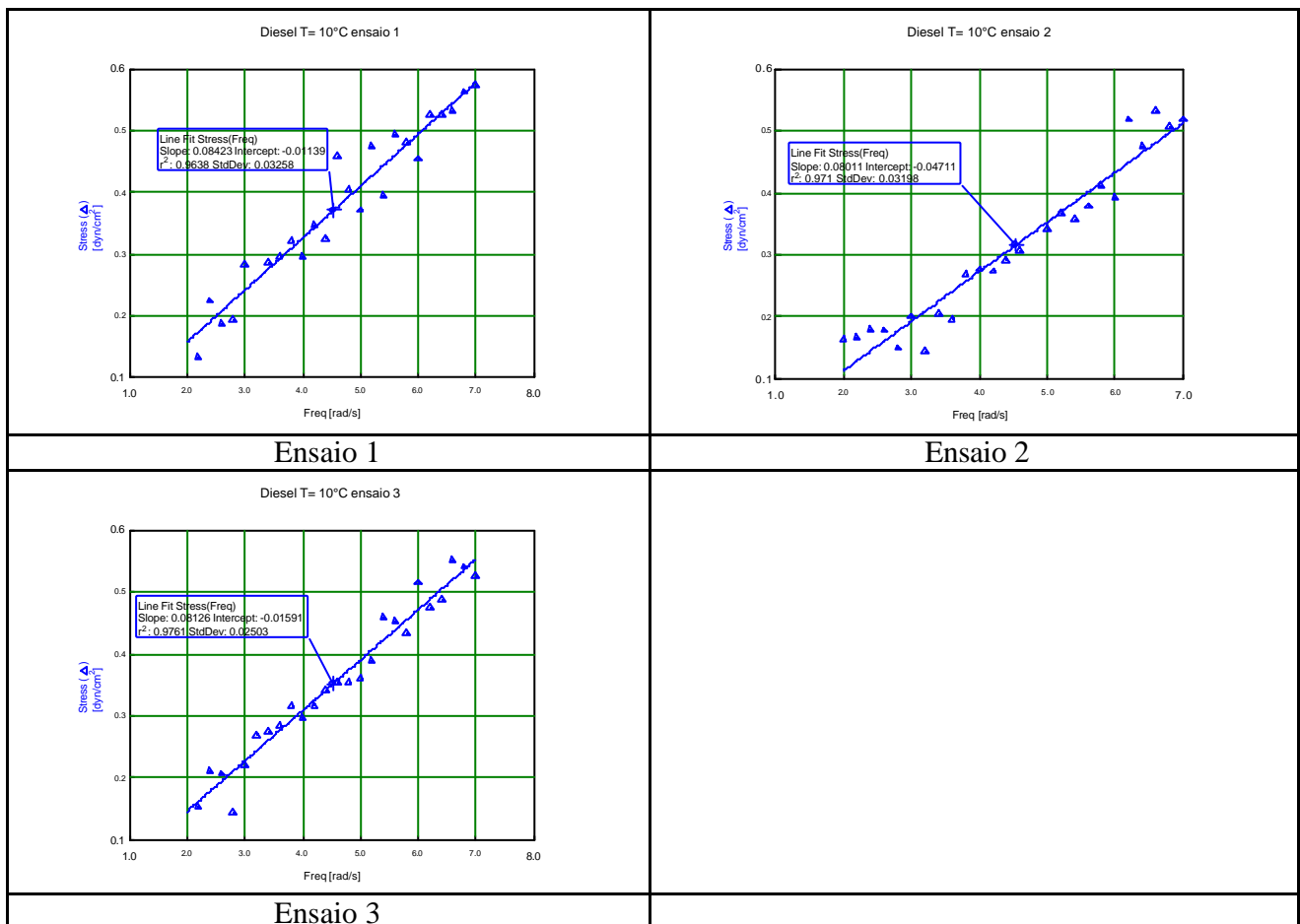
Apêndice B

Gráficos dos Ensaios Realizados

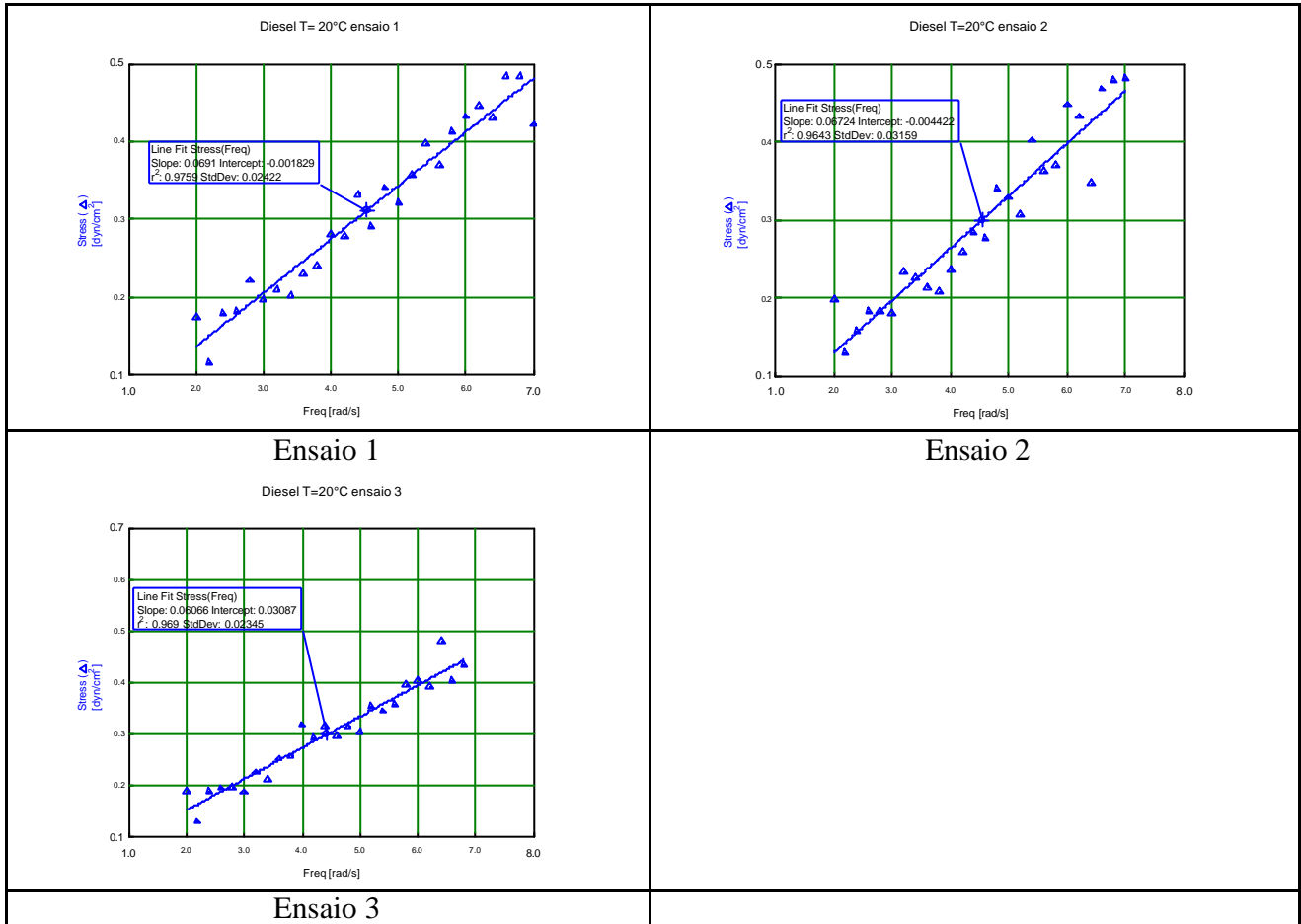


11. Diesel Puro

11.1. Temperatura a 10°C



11.2. Temperatura a 20°C



Apêndice C

Tabelas de Resultados

Amostra Biodiesel Etílico 2%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,08852	-0,07558	0,97650	1	0,07430	-0,08489	0,95040
2	0,09203	-0,02914	0,97020	2	0,07230	-0,07552	0,96560
3	0,11870	-0,00212	0,95810	3	0,07326	-0,04034	0,95230
4	0,07898	-0,03875	0,97660	4	0,07211	-0,01351	0,97390
5	0,08037	-0,07261	0,96950				
6	0,08502	-0,08783	0,97520				
MÉDIA	0,09060	-0,05101	0,97102		0,07299	-0,05357	0,96055

Amostra Biodiesel Etílico 5%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,09379	-0,04670	0,97810	1	0,07746	-0,03483	0,98420
2	0,07784	0,00105	0,97350	2	0,06849	-0,00440	0,98680
3	0,08654	-0,00932	0,97480	3	0,06606	0,02778	0,95040
4	0,07375	0,01027	0,96720	4	0,07154	-0,00209	0,95060
5	0,07512	0,00344	0,97320				
MÉDIA	0,08141	-0,00825	0,97336		0,07089	-0,00339	0,96800

Amostra Biodiesel Etílico 10%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,08786	-0,03158	0,98030	1	0,06297	0,00350	0,95780
2	0,08676	-0,02428	0,98180	2	0,08497	-0,00088	0,95950
3	0,08597	0,03624	0,97240	3	0,06702	0,01327	0,98320
4	0,09663	-0,05420	0,96410	4	0,08088	0,01910	0,95890
5	0,08251	-0,01823	0,98010	5	0,07689	0,00654	0,97370
				6	0,07891	-0,02932	0,97780
				7	0,07629	-0,01843	0,96850
MÉDIA	0,08795	-0,01841	0,97574		0,07542	-0,00089	0,96849

Amostra Biodiesel Etílico 15%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,08411	-0,00135	0,98330	1	0,06247	0,02427	0,98050
2	0,08043	0,00831	0,97430	2	0,07168	0,00737	0,97080
3	0,10010	-0,04869	0,96610	3	0,07732	-0,05760	0,97020
4	0,09681	-0,04184	0,97330	4	0,07812	-0,02542	0,97550
5	0,08689	-0,01042	0,96950	5	0,06746	-0,00956	0,96490
6	0,10060	-0,06451	0,96290	6	0,06947	-0,01891	0,96210
				7	0,06477	0,01670	0,95300
				8	0,07084	-0,03152	0,97220
MÉDIA	0,09149	-0,02642	0,97157		0,07027	-0,01183	0,96865

Amostra Biodiesel Etílico Puro	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,28920	-0,07995	0,98530	1	0,19720	-0,02442	0,98430
2	0,27640	-0,03599	0,98530	2	0,20890	-0,06148	0,98250
3	0,28810	-0,09457	0,98690	3	0,18550	-0,01695	0,98740
4	0,27990	-0,05207	0,98540	4	0,18970	-0,04573	0,98180
				5	0,18170	-0,01120	0,98340
MÉDIA	0,28340	-0,06565	0,98573		0,19260	-0,03196	0,98388

Amostra Biodiesel Metílico 2%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,08482	-0,02601	0,99060	1	0,06480	0,03989	0,95960
2	0,07282	0,02541	0,98070	2	0,06443	0,04014	0,96790
3	0,08428	-0,00282	0,98200	3	0,08392	-0,03976	0,97830
4	0,08824	0,00274	0,96250	4	0,07556	-0,02042	0,98250
5	0,09182	-0,02326	0,96760	5	0,09335	-0,02944	0,97330
MÉDIA	0,08440	-0,00479	0,97668		0,07641	-0,00192	0,97232

Amostra Biodiesel Metílico 5%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,06283	0,05330	0,95390	1	0,07280	0,00421	0,95200
2	0,10020	-0,05266	0,98420	2	0,06749	-0,00168	0,96510
3	0,09137	0,00059	0,97650	3	0,07503	-0,03132	0,97180
4	0,08996	-0,00163	0,98440	4	0,06983	0,06273	0,95200
5	0,08631	-0,02698	0,98530	5	0,06673	-0,01899	0,97360
6	0,08099	-0,00161	0,97140				
MÉDIA	0,08528	-0,00483	0,97595		0,07038	0,00299	0,96290

Amostra Biodiesel Metílico 10%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,08531	0,00481	0,97470	1	0,08920	-0,05920	0,98240
2	0,08215	0,00591	0,97350	2	0,06637	0,00743	0,97700
3	0,08839	-0,00298	0,99010	3	0,06857	0,01344	0,97090
4	0,09535	0,00171	0,97390	4	0,07212	-0,01514	0,97450
5	0,08035	-0,00505	0,96810	5	0,06652	0,00027	0,97800
				6	0,06842	0,00379	0,98380
MÉDIA	0,08631	0,00088	0,97606		0,07187	-0,00823	0,97777

Amostra Biodiesel Metílico 15%	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,09577	-0,02512	0,95340	1	0,08047	-0,00820	0,98010
2	0,08641	0,08156	0,95410	2	0,07765	-0,00336	0,96500
3	0,08391	0,00636	0,96120	3	0,08767	-0,01077	0,95420
4	0,10050	-0,02053	0,96080	4	0,08981	-0,04604	0,96800
5	0,09068	-0,00533	0,98150	5	0,07907	-0,01261	0,96960
6	0,09113	-0,00661	0,96200				
MÉDIA	0,09140	0,00505	0,96217		0,08293	-0,01620	0,96738

Amostra Biodiesel Metílico Puro	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,28170	0,02077	0,98030	1	0,18900	-0,03310	0,98520
2	0,29600	-0,09484	0,98270	2	0,17770	0,03765	0,97050
3	0,28800	0,02876	0,98290	3	0,18520	-0,03468	0,98120
4	0,28860	-0,00294	0,98310	4	0,19290	-0,02485	0,98050
MÉDIA	0,28858	-0,01206	0,98225		0,18620	-0,01375	0,97935

Amostra Diesel Puro	Temperatura						
	10°C			20°C			
Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²	Ensaio n°	Slope	Intercept	R ²
1	0,08423	-0,01139	0,96380	1	0,06910	-0,00182	0,97590
2	0,08011	-0,04711	0,97100	2	0,06724	-0,00442	0,96430
3	0,08126	-0,01591	0,97610	3	0,06066	0,03087	0,96900
MÉDIA	0,08187	-0,02480	0,97030		0,06567	0,00821	0,96973