



AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS DE BIOQUEROSENE COM QUEROSENE DE AVIAÇÃO VISANDO CONTROLE DE QUALIDADE

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves¹, Luis Augusto Medeiros Rutledge¹, Luciana L. de Pinho¹, Silvia Maria Zanini Sebrão¹ e Krishnaswamy Rajagopal¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909, Brasil.

*K Rajagopal (raja@eq.ufrj.br)

RESUMO

O bioquerosene farnesano é um iso-parafínico com uso já autorizado no Brasil pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em misturas de até 10% em volume com o querosene de aviação (QAv). Visando a flexibilização do uso deste bioquerosene, investigamos a possibilidade do uso das misturas de bioquerosene de aviação com o querosene de aviação em todas as proporções. As misturas de bioquerosene e querosene de aviação foram preparadas para toda faixa de composição e as propriedades físico-químicas relevantes das misturas do farnesano com o querosene de aviação, como a massa específica, coeficiente de dilatação volumétrica e viscosidade foram medidas com precisão no LATCA nas temperaturas de 293,15 a 353,15 K, à pressão atmosférica. Foi verificada a variação contínua das propriedades das misturas com a composição, indicando uso adequado como bioquerosene de aviação. As propriedades termodinâmicas mostram que o farnesano forma uma mistura assimétrica com QAv, necessitando conhecimento das propriedades físico-químicas em todas as proporções. Por exemplo, o conhecimento do coeficiente de dilatação volumétrica permite melhorar o sistema de medição volumétrica em razão da variação da temperatura.

Palavras-chaves: Blending, Dilatação volumétrica de misturas, Bioquerosene, Farnesano, Medição.

1. INTRODUÇÃO

O setor de aviação cresce a cada ano, por isso a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) reforça a importância de um bioquerosene de aviação (BioQAv) capaz de substituir totalmente ou parcialmente o querosene de origem fóssil. O bioquerosene de aviação farnesano é um iso-parafínico sintetizado (SIP) produzido a partir da cana-de-açúcar, permitindo misturas em proporções de até 10% com querosene de aviação fóssil (QAv) (CONCONI, 2016).



As propriedades físico-químicas são importantes para as definições de parâmetros de dimensionamento de vasos e outros equipamentos, sobretudo em função da sua composição química (JERONIMO; FERNANDES; BALBINO, 2012).

De acordo com Conconi (2016), a massa específica para um combustível relaciona a quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor. A massa específica dos líquidos pode ser determinada pelo método padrão ATSM D 4052, e pode ser obtida pela Equação 1.

$$\rho = m/V \quad (1)$$

Onde m é a massa em kg, V é o volume em m^3 e ρ é a massa específica com unidade kg/m^3 no SI.

O coeficiente de dilatação volumétrica é de extrema importância no cálculo do faturamento nas indústrias e/ou bases de carregamento e no projeto de equipamentos e acessórios (CANCIAM, 2014). O coeficiente de dilatação volumétrica (β) indica a variação de volume (V) provocada pela variação da temperatura (T) enquanto a pressão (P) e a composição (\underline{X}) permanecem constantes e pode ser obtida pela Equação 2 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \underline{X}} = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P, \underline{X}} \quad (2)$$

O volume molar em excesso é definido pela diferença do valor da propriedade da mistura à temperatura e pressão determinadas e o valor dessa mesma propriedade da mistura, com o comportamento de mistura ideal (SANDLER, 1989). A termodinâmica clássica apresenta o volume molar em excesso pela Equação 3 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$V^E = V_m - \sum_i x_i V_{mi} \quad (3)$$

Onde V_m é o volume molar da mistura, x_i é a fração molar do componente i , V_{mi} é o volume molar do componente i e o subscrito E representa excesso.

O volume molar em excesso pode ser explicado por: (1) quebra da ordem da estrutura líquida no processo de mistura; (2) interações físicas não específicas desfavoráveis entre grupos; (3) efeitos estruturais devido às diferenças no volume molar e no volume livre entre as moléculas dos componentes na mistura; (4) interações químicas ou específicas, por exemplo, formação de complexo de transferência de carga (MAGALHÃES, 2007).



Viscosidade é a grandeza física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento. O conhecimento da viscosidade de misturas como função de temperatura, pressão e composição, podem fornecer informações importantes sobre o comportamento dos fluidos (ANDRADE, 2010).

Os objetivos deste trabalho foram medir e modelar as propriedades volumétricas das misturas de querosene de aviação em toda a faixa de composição de bioquerosene de aviação, a partir de dados experimentais de massa específica nas temperaturas entre 293,15 e 353,15 K, à pressão atmosférica, e medir a viscosidade das misturas nas temperaturas entre 303,15 e 333,15 K nas pressões entre (3 e 21) MPa, visando o controle de qualidade dos combustíveis de aviação.

2. METODOLOGIA

2.1 Massa Específica (ρ)

As massas específicas dos combustíveis e das misturas foram obtidas utilizando densímetro digital Anton Paar, modelo DMA 4500, nas temperaturas de 293,15 a 353,15 K, com intervalo de 20 K. As massas específicas foram avaliadas segundo a ASTM D 4052.

2.2 Coeficiente de dilatação volumétrica (β)

O coeficiente de dilatação volumétrica foi obtido nas temperaturas de 293,15 a 353,15 K, pela análise de regressão linear de dados em um gráfico $\ln(\rho_0/\rho)$ em função de $(T-T_0)$ para a obtenção do β , Equação 4.

$$\ln \frac{\rho_0}{\rho} = \beta(T - T_0) \quad (4)$$

Neste modelo ρ_0 corresponde à massa específica na temperatura inicial T_0 e ρ é a massa específica na temperatura final T .

2.3 Volume molar em excesso (V^E)

O volume molar em excesso, para as misturas preparadas a uma determinada temperatura, foi calculado a partir dos valores das massas específicas das espécies, resultando na Equação 5.

$$V^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + (1 - x_1) M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (5)$$

Onde ρ é a massa específica da mistura, x_1 é a fração molar do BioQAv, M_1 é a massa molar do BioQAv, M_2 é a massa molar do QAv, ρ_1 é a massa específica do BioQAv e ρ_2 é a massa específica do QAv.



2.4 Viscosidade

As medidas experimentais de viscosidade de BioQAv e QAv e das suas misturas foram realizadas com um viscosímetro eletromagnético de alta pressão com pistão oscilante, VISCOLab PVT (Pressão-Volume-Temperatura) modelo SPL440, Cambridge Viscosity.

Um modelo simplificado proposto por ANDRADE (2010) que descreve o logaritmo da viscosidade como função quadrática da pressão, Equação 6, foi utilizado para cálculo da viscosidade para o sistema BioQAv e QAv. Este modelo descreve dados dos componentes puros usando somente seis parâmetros para cada componente, Equações (7 a 9), e usa o modelo de aditividade em fração molar para modelar a viscosidade das misturas estudadas, sendo os parâmetros dos componentes puros reestimados para descrever o seu comportamento.

$$\ln(\eta) = A(T) + B(T)T + C(T)P^2 \quad (6)$$

$$A(T) = A_0 \exp(A_1/T) \quad (7)$$

$$B(T) = B_0 \exp(B_1/T) \quad (8)$$

$$C(T) = C_0 \exp(C_1/T) \quad (9)$$

Modelo de aditividade em fração molar:

$$\eta = \sum_i x_i \eta_i \quad (10)$$

Onde x_i é a fração molar do componente i e η a viscosidade do componente i .

Os parâmetros para os componentes puros nas Equações (7 a 9) são estimados pela minimização da função objetivo, Equação 11, usando os dados de viscosidade das misturas.

$$f^{obj} = \sqrt{\frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{\eta_{calc,i} - \eta_{exp,i}}{\eta_{exp,i}} \right)^2} \quad (11)$$

Onde $\eta_{calc,i}$ é a viscosidade calculada, $\eta_{exp,i}$ é a viscosidade experimental e NP o número de dados experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Massa Específica (ρ)

O efeito da temperatura sobre a massa específica das misturas do BioQAv e do QAv nas temperaturas de 293,15 K a 353,15 K pode ser observado na Tabela 1. As massas específicas decrescem linearmente com o aumento da temperatura.



Tabela 1: Massa específica experimental para os combustíveis e para as misturas QAv + BioQAv.

T (K)	BioQAv	10% BioQAv	20% BioQAv	40% BioQAv	60% BioQAv	80% BioQAv	QAv
	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)	ρ (kg/m ³)
293,15	768,82	794,06	790,45	783,92	778,1	772,95	798,01
313,15	754,72	779,20	775,69	769,37	763,70	758,72	783,01
333,15	740,58	764,19	760,81	754,71	749,22	744,43	767,85
353,15	726,30	749,01	745,75	739,89	734,61	729,99	752,51

3.2 Coeficiente de dilatação volumétrica (β)

A Tabela 2 indica os resultados obtidos pela análise da regressão linear pela Equação 4.

Tabela 2: Coeficientes de dilatação volumétrica e a correlação linear.

Porcentagem Molar de BioQAv	β (10^{-4} K^{-1})	Desvio Padrão (10^{-4} K^{-1})	R ²
0 % (QAv)	9,78	0.148	0,9998
10%	9,73	0.144	0,9998
20%	9,70	0.141	0,9998
40%	9,63	0.133	0,9998
60%	9,58	0.127	0,9999
80%	9,53	0.123	0,9999
100% (BioQAv)	9,48	0.114	0,9999

Segundo Lira (2004), valores do coeficiente de correlação maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1, indicam que a correlação linear é muito forte. Com base nos valores encontrados para o coeficiente de correlação na Tabela 2, podemos verificar que a correlação linear é muito forte.. Verifica-se que os coeficientes de dilatação volumétrica para as misturas são diferentes do valor do QAv, onde β é $9,78 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$ e do valor do BioQAv, onde β é $9,48 \times 10^{-4} \text{ C}^{-1}$.

3.3 Volume molar em excesso (V^E)

O volume molar em excesso diminui com o aumento da temperatura para frações molares de BioQAv até 0,4, esse comportamento evidencia o efeito estrutural, pois para valores negativos de V^E há um empacotamento das moléculas segundo Srirachat *et al.* (2017). Enquanto que para frações molares de BioQAv maiores que 0,4, o volume molar em excesso aumentou com o aumento da temperatura, o que sugere efeito de interação física. De acordo com Feyzi, Shahbazi e Norouzi (2018), o aumento da presença de espécies com carbono apolar de cadeia longa reduz a área de

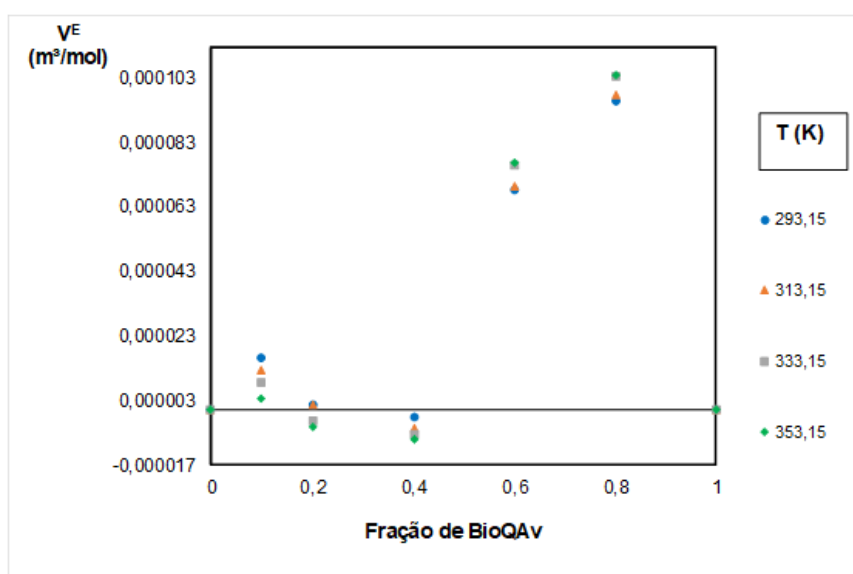


contato, não permitindo uma interação específica, como foi observado pelo V^E excesso positivo, como pode ser visto na Tabela 3. A Figura 2 mostra o comportamento do volume molar em excesso experimental para as misturas de BioQAv e QAv.

Tabela 3: Volumes molares em excesso das misturas de BioQAv e QAv.

x_1	$V^E \times 10^{-6} \text{ (m}^3\text{/mol)}$			
	$T \text{ (K)}$			
	293,15	313,15	333,15	353,15
0,1001	15,83	11,96	8,46	3,32
0,2017	1,51	1,41	-2,86	-5,51
0,4034	-2,25	-5,99	-7,83	-9,34
0,6006	71,63	69,29	75,49	76,20
0,8023	101,92	97,23	103,11	103,40

Figura 2: Volumes molares em excesso das misturas de BioQAv e QAv.



3.4 Viscosidade

Dados de viscosidade do BioQAv, QAv e suas misturas binárias foram obtidos nas temperaturas de 303,15 K, 313,15 K e 333,15 K e nas pressões de 3,549 MPa, 6,996 MPa, 13,891 MPa e 20,786 MPa e são apresentados na Tabela 4.

Os parâmetros obtidos para os componentes puros a partir das viscosidades experimentais das misturas pela minimização da função objetivo são apresentados na Tabela 5.



Tabela 4: Valores experimentais de viscosidade para BioQAv (1), QAv (2) e suas misturas.

<i>P</i> (MPa)	$x_1 = 1$	$x_1 = 0,6$	$x_1 = 0,4$	$x_1 = 0,2$	$x_1 = 0,1$	$x_1 = 0$
	η (mPa.s)	η (mPa.s)	η (mPa.s)	η (mPa.s)	η (mPa.s)	η (mPa.s)
<i>T(K) = 303,15</i>						
3,549	2,550	2,102	1,869	1,713	1,705	1,039
6,996	2,676	2,168	1,905	1,736	1,723	1,083
13,891	2,944	2,281	1,984	1,798	1,759	1,170
20,786	3,230	2,408	2,058	1,863	1,806	1,258
<i>T(K) = 313,15</i>						
3,549	1,880	1,848	1,734	1,613	1,580	0,927
6,996	1,965	1,889	1,766	1,636	1,610	0,967
13,891	2,149	1,983	1,834	1,685	1,640	1,050
20,786	2,353	2,088	1,900	1,738	1,672	1,135
<i>T(K) = 333,15</i>						
3,549	1,300	1,619	1,525	1,468	1,460	0,723
6,996	1,351	1,642	1,548	1,484	1,471	0,746
13,891	1,460	1,696	1,585	1,518	1,506	0,796
20,786	1,578	1,751	1,627	1,547	1,532	0,853

Tabela 5: Parâmetros nas Equações 7 a 9 para os componentes puros.

Componente	$10^{-2} A_0$	$10^3 A_1$ K	$10^{-3} B_0$ MPa ⁻¹	$10^3 B_1$ K.MPa ⁻¹	$10^{-3} C_0$ MPa ⁻²	$10^2 C_1$ K.MPa ⁻²
(1) BioQAv	2,22498	1,07772	0,03769	1,79229	-1,58568	-7,56918
(2) Qav	0,41941	1,42595	4,47004	-0,04523	-0,02808	1,54653

Seguindo a metodologia descrita, foram calculadas as viscosidades das misturas de BioQAv e QAv e o desvio encontrado foi 1,7 %, comparável à incerteza dos valores experimentais, 2,0 %.

4. CONCLUSÕES

As massas específicas das misturas decrescem linearmente com o aumento da temperatura devido ao aumento da mobilidade das moléculas.

O volume ocupado pelo querosene de aviação, bioquerosene e das misturas quando armazenados no interior de tanques sofrem influência do gradiente de temperatura. Os coeficientes de dilatação volumétrica diminuem com o aumento da quantidade de bioquerosene de aviação. Para o uso do bioquerosene como substituto ao querosene de aviação, há a necessidade da correção do volume à temperatura ambiente, utilizando o coeficiente de dilatação volumétrica calculado no trabalho. Os volumes molares em excesso encontrados para as misturas são devido



aos efeitos estruturais e aos efeitos das interações físicas não específicas. Os efeitos estruturais são decorrentes das acomodações intersticiais do QAv no BioQAv, tornando o volume molar em excesso negativo. Enquanto que, o efeito da interação física é devido ao aumento da quantidade de BioQAv, que possui carbono apolar de cadeia longa, reduzindo a área de contato resultando em uma expansão e exibindo volume molar em excesso positivo.

As viscosidades das misturas aumentam com a pressão e a concentração de BioQAv na mesma temperatura. O modelo estudado é capaz de prever as viscosidades das misturas a diversas temperaturas e composições utilizando seis parâmetros para cada componente puro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, L. L. P. Determinação da viscosidade de misturas assimétricas em alta pressão usando regras de mistura. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de algodão. **REVISTA PUBLICATIO UEPG–Ciências exatas e da terra, ciências agrárias e engenharias**, v. 11, n. 3, p. 27-31, 2005.

CANCIAM, César Augusto. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NA DILATAÇÃO VOLUMÉTRICA DO SUÇO DE AMORA-PRETA. **Revista CIATEC-UPF**, v. 6, n. 1, p. 26-36, 2014.

CONCONI, Charles Corrêa. **Avaliação físico-química e o potencial de desempenho do farnesano, biodiesel de soja, diesel fóssil e suas misturas por meio da energia de ativação e da correlação com as emissões em motores diesel**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2016.

FEYZI, Mostafa; SHAHBAZI, Zahra; NOROUZI, Leila. Excess molar volumes of binary and ternary mixture of sunflower Biodiesel, diesel and 2-Propanol at 293.15–353.15 K and ambient pressure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1271-1278, 2018.

JERONIMO, Carlos EM; FERNANDES, Hermano Gomes; BALBINO, Caio Pio. Coeficiente de dilatação volumétrica determinados pela curva de destilação ASTM em frações de petróleo. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012.

MAGALHÃES, Jucelio Gobi. **Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo clorofórmio e animas a diferentes temperaturas e a pressão atmosférica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SANDLER, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 2nd ed., **Wiley Series in Chemical Engineering**, New York, 1989.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª edição. **LTC, Rio de Janeiro**, v. 200, 2007.

SRIRACHAT, Wanchalerm et al. Effect of polarity and temperature on the binary interaction between D2EHPA extractant and organic solvents (kerosene, n-heptane, chlorobenzene and 1-octanol): experimental and thermodynamics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 434, p. 117-129, 2017.