

Estimativa de densidade de álcoois biocombustíveis pelo segundo coeficiente da equação virial

Estimación de la densidad de los alcoholes de biocombustibles por el segundo coeficiente de la ecuación virial

Estimating of alcohol density from biofuels using the second virial coefficient

Nadine Pereira Merlo¹; Moilton Ribeiro Franco Júnior^{2*}; Samuel Peres Chagas²;
Nattácia Rodrigues de Araújo Felipe Rocha¹; Warley Augusto Pereira¹; Gabriela Ciribelli Santos
Pompêu²; Lynicker Yan Oliveira Dourado²

¹Faculdade de Engenharia Ambiental - UniRV – Universidade de Rio Verde – Fazenda Fontes do Saber – Rio Verde- Goiás – Brazil.

²Instituto de Química – UFU – Universidade Federal de Uberlândia – Santa Monica – 38408 100 – Brazil.

*e-mail: moilton@ufu.br

Fecha recepción: 21 de marzo 2019

Fecha aceptación: 24 de julio 2019

Resumo

Os volumes molares ou densidades de seis álcoois puros pertencentes à indústria de biocombustíveis foram estimados para diferentes valores de temperaturas dentro da faixa entre 280 K e 333 K, utilizando um modelo desenvolvido a partir da equação de equilíbrio líquido-vapor ou Equação de Clausius-Clapeyron. O segundo coeficiente virial (B) foi calculado a partir de dados preditivos aplicados ao modelo. Como amplamente conhecido, variações no valor de B refletiriam nos volumes molares dos compostos com resultado semelhante. Neste trabalho, observou-se que os desvios foram positivos para todas as espécies estudadas e aumentaram entre os álcoois de longa cadeia de carbono. Quando disponível, foi feita uma comparação entre o volume molar experimental e o predito.

Palavras-chave: fase gasosa; volume molar; propriedade termodinâmica.

Resumen

Se estimaron los volúmenes molares o las densidades de seis alcoholes puros pertenecientes a la industria de biocombustibles para diferentes valores de temperatura dentro del rango de 280 K a 333 K utilizando un modelo desarrollado a partir de la ecuación de equilibrio de vapor líquido o la ecuación de Clausius-Clapeyron. El segundo coeficiente virial (B) se calculó a partir de los datos predictivos aplicados al modelo. Como es ampliamente conocido, las variaciones en el valor B se reflejarían en los volúmenes molares de los compuestos con resultados similares. En este trabajo, se observó que las desviaciones fueron positivas para todas las especies estudiadas y aumentaron entre los alcoholes de cadena larga de carbono. Cuando estuvo disponible, se realizó una comparación entre el volumen molar experimental y el volumen molar predicho.

Palabras clave: fase gaseosa, volumen molar, propiedad termodinámica.

Abstract

The molar volumes or densities of six pure alcohols belonged to biofuel industry have been estimated for different values of temperatures within the range between 280 K and 333 K, using a model developed from vapour-liquid equilibrium equation or Clausius-Clapeyron Equation. The second virial coefficient (B)

has been calculated from predictive data applied to the model. As widely known, variations in the B value would reflect in the compounds molar volumes with similar result. In this work, it was observed that the deviations were positive for all studied species, and they increased among long carbon chain alcohols. When available, a comparison between experimental and predicted molar volume was done.

Keywords: gaseous phase; molar volume; thermodynamic property.

Introdução

Densidade ou volume molar é uma propriedade do combustível muito importante uma vez que ela influencia nos processos de produção, transporte e distribuição tão bem quanto nos processos que ocorrem nos motores de combustão interna. Conhecendo-se a densidade de combustíveis é possível projetar sua produção e as facilidades básicas de manufatura para ele, tais como: reatores, tanques e unidades de distribuição e destilação; estabelecimento de fluxos de calor e massa através de desses equipamentos; projeto de sistemas de bombeamento e válvulas, transferência em válvulas de segurança, etc.¹ Densidade, junto com outras propriedades como a pressão de vapor, difusividades, tensão superficial, viscosidade influenciam na estrutura do combustível pulverizado, combustão e características da emissão, formação e depósito em motores e o comportamento de motores em climas frios.^{2,3,4,5}

Uma forma de estimar a densidade de um composto, em fase gasosa, seria através de estimativas por equações de estado ou de predição com o auxílio de valores experimentais. A equação virial permite a determinação da densidade de fluidos gasosos, entretanto é preciso estimar o segundo coeficiente virial ou medi-lo de forma experimental, o que demanda recursos e tempo.

Nos estudos do significado físico dos coeficientes viriais observa-se que levam em conta as interações moleculares, ou seja, o segundo coeficiente virial representa os desvios do comportamento de gás ideal provocados por interações entre duas moléculas, o terceiro coeficiente virial expressa os desvios causados por interações entre três moléculas, e assim por diante.⁶

Os coeficientes das equações viriais são determinados experimentalmente através de diversas medições quantitativas, como p-V-T, velocidade do som, Joule-Thomson, índice de refração e de permitividade relativa, mistura de gases, solubilidade em gases comprimidos e cromatografia gás-líquido.^{7,8} Em todos esses casos, o valor determinado para os coeficientes

tem custo elevado e tempo extenso, mas segundo Oreski (2012), uma maneira simples e rápida de estimar coeficientes viriais é a correlação e predição com métodos empíricos programados em computador.⁹

Nesse trabalho propõe-se estimar o segundo coeficiente virial (B) através do uso da equação de Clausius-Clapeyron.¹⁰ Os dados necessários para a predição serão estimados por equações da literatura, tais como a equação de Riedel para entalpia de ebulição normal, a equação de Watson para entalpia de vaporização (H^{vap}) em outras temperaturas (T) e a equação de Antoine para pressão de saturação (P^{sat}).^{11,12}

Material e métodos

Uma forma de apresentar a equação de Clausius-Clapeyron é a de se considerar que o volume de um gás (V^V) seja muito maior do que o líquido (V^L), o que é permitido para sistemas que não se encontram próximos do ponto crítico, e que a fase de vapor pode ser analisada como sendo gás ideal:^{7,10}

$$\frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T\Delta V^{vap}} \quad (1)$$

Para o cálculo das equações de estado são utilizadas propriedades críticas específicas para cada substância analisada: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator de compressibilidade crítica (Z_c):

$$V^V = \frac{RT}{p} + B \quad (2)$$

$$\Delta V^{vap} = V^V - V^L = \frac{RT}{p} + B - V^L \quad (3)$$

Resultados e discussão

O cálculo da estimativa do segundo coeficiente (B) da equação virial foi aplicado para os álcoois: 1 e 2-propanol, etanol, n-butanol, 1-decanol e 1-dodecanol, utilizando as informações apresentadas na literatura:¹⁰

Tabela 1. Variáveis usadas no cálculo do coeficiente virial de cada álcool, cujos valores já estão tabelados na literatura¹⁰

	2-propanol	n-butanol	1-dodecanol	1-decanol	1-propanol
T_c (K)	508,30	563,05	719,4	684,40	536,78
T_{eb} (K)	355,39	390,88	534,2	504,25	370,93
V_c (cm ³ /mol)	220,00	275,00	----	600,00	221
Z_c	0,248	0,259	0,261	0,252	0,256
A'	5,24268	4,6493	4,84691	3,84905	4,99991
B'	1580,920	1395,14	2057,697	1369,0	1521,94
C'	219,610	182,789	105,42	125,078	205,807
T_{min} (K)	281,28	298,12	376,10	394,80	280
T_{max} (K)	460,0	483,34	549,0	533,92	389
ΔH_{eb} (J/mol)	39850	43290	57400	49800	41440

Para os álcoois em que os valores não estão disponíveis utilizou-se da lei dos estados correspondentes considerando Z_c com valor padrão de 0,27, para assim se obter volume crítico (V_c) de cada substância. A equação de Riedel foi usada para obtenção da entalpia de ebulição (ΔH_{eb}) do álcool.

Em todos os casos, foi calculado, apenas teoricamente, valores da estimativa do segundo

coeficiente da equação virial (B), cujos resultados não foram correlacionados a nenhum dado, devido à inexistência de referencial teórico experimental em literaturas. Os valores de temperatura foram estabelecidos dentro dos limites da equação de Antoine para que quaisquer erros acarretados fossem de menor impacto para o valor final, porém mesmo com esse método, alguns compostos não obtiveram resultados satisfatórios (Tabela 2):

Tabela 2. Valores preditos do segundo coeficiente virial para álcoois de cadeia curta e longa

Álcoois	T (K)	B(cm ³ /mol)
2-propanol	290	-1503
	330	-1440
	370	-1156
n-butanol	393	1193
	413	391
	433	9
1-dodecanol	478	5586
	520	2248
	535	1299
	558	334
1-decanol	473	-3526
	493	-2064
	533	-1265

Através dos valores obtidos para cada álcool a uma determinada temperatura, foram construídos gráficos relacionados ao segundo coeficiente virial

(B) em função da temperatura pré-determinada, como pode ser observado na Figura 1 a seguir.

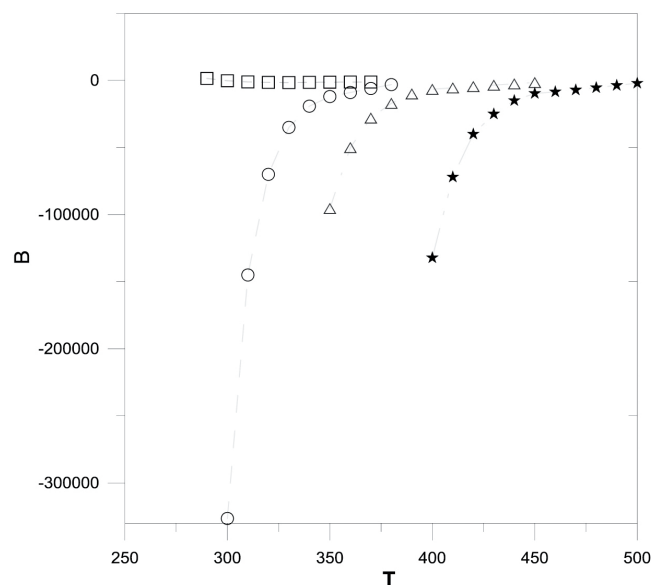


Figura 1. Segundo coeficiente virial em função da temperatura ((2-propanol; + 2-pentanol; . 1-hexanol; A 1-decanol) (Fonte: Relatório de trabalho da disciplina Tópicos II – 2017)

Analisando isoladamente o álcool 2-propanol, propôs-se cálculos experimentais com temperaturas pré-estabelecidas, dentro e fora da faixa de temperatura adequada, onde obteve-se apenas dois resultados para as temperaturas apresentadas. A Tabela 3 ilustra os resultados.

Tabela 3. Resultados de B (cm³/mol) do 2-propanol puro em temperaturas moderadas

T (K)	B	B (cm ³ /mol)
400	-750 ± 100 ^(a)	-824
500	-400 ± 100 ^(b)	-390

Fonte: ^(a) Long; Duan, 2007, ^(b) Tsonopoulos *et.al.*, 1989.

Para dados comparativos dos coeficientes viriais encontrados, experimentalmente, relacionou-se determinadas substâncias com sistemas teste referenciados na literatura, correlacionando os dados obtidos para obter estudo mais detalhado (Tabela 4):

Tabela 4. Comparação entre valores experimentais e os obtidos para B (cm³/mol) álcoois com (C₁ - C₄)

Composto	T (K)	B	B ^(d)
Etanol	350	-1100 ^(c)	-1471
	450	-550 ^(c)	*
	340	-1200 ^(c)	-1513
	540	-195 ^(b)	*
1-Propanol	380	870 ^(b)	1050
	520	298 ^(b)	388
2-propanol	320	-1600 ^(a)	-1440
	480	-400 ^(a)	-399
n-Butanol	380	1215 ^(b)	1153
	440	615 ^(b)	684

^{a)} Long e Duan, 2007; ^(b) Tsonopoulos *et.al.*, 1989, ^(c) Oreski, 1969, ^(d) Este trabalho, * p^{sat} (pressão de saturação) fora da faixa de temperatura.

A partir dos sistemas testes, calculou-se também o erro relativo (*ER*) de cada valor, utilizando o método de comparação:

$$ER = \frac{B^{exp} - B^{calc}}{B^{exp}} \quad (4)$$

Cabe salientar que o erro cometido no valor do coeficiente virial irá refletir na mesma ordem de grandeza na estimativa da densidade do composto.

Tabela 5. Correlação entre os valores encontrados de B experimental e B calculado para os álcoois

Composto	T (K)	RD
Etanol	340	0,337
	500	0,261
1-Propanol	380	0,207
	520	0,602
2-Propanol	320	0,100
	480	0,003
n-Butanol	380	0,051
	440	0,112

Conclusão

De uma maneira geral o segundo coeficiente virial (B) reduz de valor, em módulo, com o aumento da temperatura do sistema. Isso foi observado ao se trabalhar com álcoois de cadeia curta e longa.

A comparação do valor de B com aqueles já publicados na literatura mostra um desvio razoavelmente pequeno demonstrando que o critério adotado para predição da grandeza é favorável à boa estimativa de densidade destes sistemas gasosos em temperaturas moderadas e altas.

Referências bibliográficas

- [1] Pratas MJ, Freitas SV, Oliveira MB, Monteiro SC, Lima AS, Coutinho JA. Biodiesel density: experimental measurements and prediction models. *Energy & Fuels*. 2011;25(5):2333-40.
- [2] Alptekin E, Canakci M. Determination of the

density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renew. Energy*. 2008;33(12):2623-30.

- [3] Nita I, Geacai S, Iulian O. Measurements and correlations of physico-chemical properties to composition of pseudo-binary mixtures with biodiesel. *Renew. Energy*. 2011;36(12):3417-23.
- [4] Ismail HM, Ng HK, Cheng X, Gan S, Lucchini T, D’Errico G. Development of thermophysical and transport properties for the CFD simulations of in-cylinder biodiesel spray combustion. *Energy & Fuels*. 2012;26(8):4857-70.
- [5] Tesfa B, Mishra R, Gu F, Powles N. Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. *Renew. Energy*. 2010;35(12):2752-60.
- [6] Gaschi PS. Equilíbrio líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido (ELL) de sistemas do biodiesel: dados (binário e ternário) e avaliação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos. Curitiba, Brasil: Universidade Federal do Paraná; 2013.
- [7] Gerola AP, Peloi LS, Hioka N, Santin Filho O, Kato LA. Determinação da Entalpia de Vaporização de Líquidos pelo Método do Isotenoscópio de Smith e Menzies. *Química Nova*. 2010;33(2):482-8.
- [8] Meng L, Duan YY. An extended correlation for second virial coefficients of associated and quantum fluids. *Fluid Phase Equilib*. 2007;258(1):29-33.
- [9] Oreški S. Comparison of neural network and empirical models for prediction of second virial coefficients for gases. *Procedia Engineering*. 2012;42:303-312.
- [10] Poling BE, Prausnitz JM, O’connell JP. *The properties of gases and liquids* (Vol. 5). United States of America: McGraw-hill; 2001.
- [11] Tsonopoulos C, Dymond JH, Szafranski AM. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols and their binaries. *Pure & Appl. Chem*. 1989;61(8):1387-94.
- [12] Vetere A. An improved method to predict second cross virial coefficients. *Fluid Phase Equilib*. 2005;230(1-2):15-20.