

## PREDIÇÃO DE VISCOSIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS VIA MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

Jéssica Machado Amaral<sup>(1)</sup>, Sarah Arvelos<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Graduanda em Engenharia Química - Centro Universitário de Patos de Minas - UNIPAM. (jessica-ma@hotmail.com.br).

<sup>(2)</sup> Professor do curso de Engenharia Química - Centro Universitário de Patos de Minas – UNIPAM. (saraha@unipam.edu.br).

### 1. INTRODUÇÃO

Um aumento significativo tem sido notado atualmente na demanda por óleos vegetais nas mais diversas áreas da engenharia. O conhecimento das propriedades termofísicas, dentre elas, a viscosidade, desempenha papel fundamental no projeto das várias etapas dos processos industriais seja de obtenção ou emprego dos óleos vegetais (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

Na literatura, encontram-se disponíveis alguns modelos de predição de propriedades, um exemplo passível de uso para predição da viscosidade de óleos vegetais é o tradicional método de Joback e Reid (1987). Trata-se de um método de contribuição de grupo genérico que pode ser utilizado para qualquer molécula. Neste método:

$$\eta \text{ (mPa s)} = M_w \exp \left[ \frac{(\sum_{i=1}^{N_k} \eta_A - 597,82)}{T} + \sum_{i=1}^{N_k} \eta_B - 11,202 \right] \quad (1)$$

Ceriani *et al.* (2007) desenvolveram um modelo de estimativa de viscosidade ( $\eta$ ) mostrando uma relação entre esta propriedade e a pressão de vapor de compostos graxos puros em função da temperatura. Neste modelo:

$$\ln(\eta \text{ (mPa s)}) = \sum_k N_k \left( A_{1k} + \frac{B_{1k}}{T} - C_{1k} \ln T - D_{1k} T \right) + \left[ M_w \sum_k N_k \left( A_{2k} + \frac{B_{2k}}{T} - C_{2k} \ln T - D_{2k} T \right) \right] + Q \quad (2)$$

Nos modelos representados pelas equações (1) e (2),  $\eta_A$ ,  $\eta_B$ ,  $Q$ ,  $A_{jk}$ ,  $B_{jk}$ ,  $C_{jk}$ ,  $D_{jk}$  são parâmetros (com  $j=1$  ou  $2$ ) e  $k$  igual ao número de grupos.  $M_w$  representa a massa molar,  $N_k$  o número de grupos e  $T$  a temperatura absoluta.

Como o óleo vegetal é uma mistura, a viscosidade ( $\eta_M$ ) pode ser calculada através de uma regra de mistura simples em termos da fração molar ( $x_i$ ) e do número de componentes ( $N_c$ ):

$$\eta_M = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \eta_i \quad (3)$$

O objetivo do presente trabalho é propor um novo modelo de predição de viscosidade para óleos vegetais baseando-se na teoria de Eyring (GLASSTONE *et al.*, 1941), além de compará-lo com dois modelos já existentes, sendo eles, o método de Joback e Reid (1987) e o modelo proposto por Ceriani *et al.* (2007).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Eyring desenvolveu um modelo para representação da viscosidade cinemática ( $\eta$ ) que pode ser escrita como função da energia de Gibbs de ativação. Visto que energia livre de Gibbs de uma mistura, assim como a energia livre de ativação, pode ser considerada como uma combinação de uma parte ideal e de uma parte em excesso, tem-se para estimação da viscosidade de uma mistura:

$$\eta_M = \frac{1}{V} \exp\left[\sum_{i=1}^{Nc} x_i \ln(\eta_i V_i)\right] \exp\left(\frac{\sigma G^E}{RT}\right) \quad (4)$$

Nota-se na equação (4) que a viscosidade da mistura é função da viscosidade dos componentes puros, do volume da mistura ( $V$ ), do volume dos componentes puros ( $V_i$ ), da constante dos gases ( $R$ ), de um parâmetro ajustável ( $\sigma$ ) e da energia livre de Gibbs da mistura multicomponente ( $G^E$ ). Assim, a equação não é viável para óleos vegetais devida escassez de dados na literatura. Partindo da observação de que a viscosidade de uma mistura tem duas contribuições preponderantes, parte ideal e parte em excesso, propõe-se a seguinte equação triparamétrica ( $A$ ,  $B$  e  $C$ ), em que a viscosidade é função do número de carbonos ( $N_{Carb}$ ) e de hidrogênios ( $NH$ ):

$$\eta_M = [A * \sum_{i=1}^{Nc} x_i N_{Carb}_i + B * \sum_{i=1}^{Nc} x_i NH_i] \exp\left(\frac{C}{T}\right) \quad (5)$$

Foi feita a identificação dos grupos funcionais presentes nas moléculas de interesse, que são os triglicerídeos de ácidos graxos láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2), linolênico (C18:3), gadoleico (C20:1) e erúcido (C20:1) utilizando o NIST *databank* (NIST, 2016). Para regressão dos parâmetros da equação proposta, foi necessária a criação de um banco de dados experimentais consultados na literatura (BROCK, 2008). A Tabela 1 apresenta estes dados. Conhecidas as composições dos óleos (Carrín e Carelli, 2010; Hassan e Ahmed, 2012; Aransiola *et al.*, 2014, Barros, 2016)), foram tabuladas as informações sobre o número de carbonos e hidrogênios das substâncias em estudo. Os parâmetros do modelo proposto foram estimados.

Tabela 1 - Dados utilizados para obtenção dos parâmetros do modelo.

| T [°C] | Viscosidade em cP de óleos vegetais |       |          |       |         |       |        |
|--------|-------------------------------------|-------|----------|-------|---------|-------|--------|
|        | Soja                                | milho | girassol | Arroz | algodão | oliva | Canola |
| 20     | 59                                  | 67,6  | 58,3     | 73,8  | 67,7    | 79,7  | 73,1   |
| 30     | 41,2                                | 47,4  | 41,3     | 50,5  | 47,3    | 55,4  | 50,5   |
| 40     | 29,5                                | 32,3  | 29,1     | 34,3  | 33,4    | 37,8  | 35,6   |
| 50     | 22,3                                | 24,8  | 21,3     | 24,5  | 24,6    | 26,2  | 25,2   |
| 60     | 16,7                                | 18,5  | 16,4     | 19,2  | 18      | 21,4  | 19,1   |
| 70     | 12,6                                | 14    | 12,6     | 14,2  | 14      | 14,9  | 14,5   |

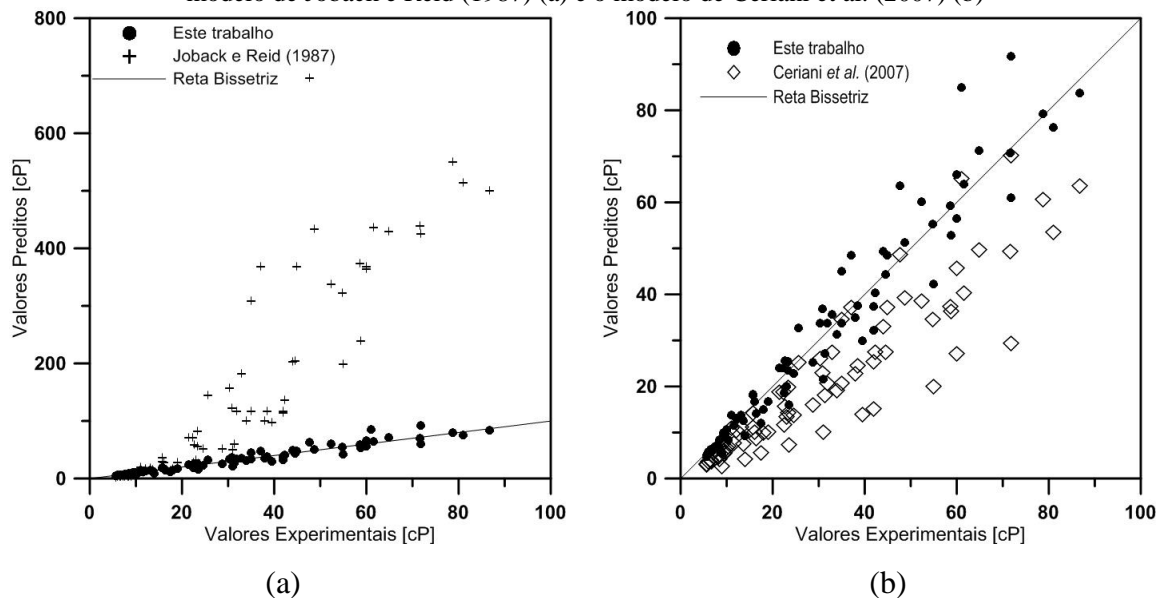
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A equação proposta apresentou um coeficiente de correlação de 0,9995 com a temperatura em Kelvin. Como o coeficiente de correlação é aproximadamente unitário, valores estimados e preditos passam pela reta bissetriz, indicando boa correlação.

$$\eta_M = [-1,51 * 10^{-4} * \sum_{i=1}^{Nc} x_i NCarb_i + 9,5 * 10^{-5} * \sum_{i=1}^N x_i NH_i] \exp\left(\frac{3262,97}{T}\right) \quad (7)$$

Para avaliação da capacidade preditiva deste modelo, foram avaliadas as viscosidades dos óleos de crambe, colza e coco, ricos em trierucina, trigadoleina e trilaurina e trimiristina que são triglicerídeos simples provenientes de ácidos graxos que não estavam nas espécies que foram contabilizadas na regressão. Além disso, foram utilizados dados de viscosidade de óleo de sementes de uva, amendoim e avelã. Os dados experimentais foram obtidos em Nouredini *et al.* (1992), Battaglini *et al.* (2010) e Kim *et al.* (2010). A Figura 1 sumariza os resultados obtidos.

Figura 1 - Comparação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo proposto neste trabalho e o modelo de Joback e Reid (1987) (a) e o modelo de Ceriani *et al.* (2007) (b)



Fonte: autoria própria

O modelo proposto apresentou a média dos desvios médios relativos menor que 6% para os 78 dados experimentais avaliados, enquanto que o modelo de Joback e Reid (1987) contabilizou esta média no valor de 67%. Já o modelo de Ceriani *et al.* (2007) apresentou desvio médio relativo de 33,78%. Os grandes desvios obtidos pelo método de Joback e Reid (1987) provavelmente se devem ao fato de que os parâmetros deste modelo foram obtidos a partir da estrutura de moléculas de pequenas cadeias, falhando, portanto, para moléculas de cadeias

longas. Quanto aos desvios apresentados pelo modelo de Ceriani *et al.* (2007), apesar dos autores utilizarem 118 dados experimentais para regressão dos parâmetros do modelo, os mesmos selecionaram dados referentes a triglicerídeos de no mínimo 21 carbonos na cadeia orgânica, não englobando, portanto, em sua regressão, óleos como os aqui estudados envolvendo ácidos graxos de 12 a 21 carbonos.

#### 4. CONCLUSÃO

A equação mostrou-se apta para predição dos óleos vegetais na faixa de temperatura de 20 a 100°C tanto para óleos ricos em triglicerídeos provenientes de ácidos graxos saturados como os de cadeia longa.

#### REFERÊNCIAS

- ARANSIOLA, E. F., OJUMU, T. V., OYEKOLA, O. O., MADZIMBAMUTO, T. F., IKHU-OMOREGBE, D. I. O., 2014. A review of current technology for biodiesel production. **Biomass and bioenergy**, v. 61, 276-297.
- BARROS, K. S., 2016. **Modelagem do ponto crítico de misturas multicomponentes presentes na produção de biodiesel**. PPGEQ/UFU, Uberlândia-MG. (Dissertação de Mestrado), 108 p.
- BATTAGLINI, N. M. P., PINTAO, C. A. F., FREITAS NETO, A. H., ASCHERI, M. E., NICHATA, H. Y., 2010. **Medidas da viscosidade dos óleos de soja e de milho usando um sistema de agitação**. Anais do III Simpósio Intercâmbio Brasil – Japão em Sustentabilidade: Um Desafio da Humanidade, Campo Grande-MS.
- BROCK, J., NOGUEIRA, M. R., ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 28, 564-570, 2008.
- CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A., 2010. Peanut oil: Compositional data. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, 112, 697-707
- CERIANI, R. *et al.* Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds. **J. Chem. Eng.**, 52, 965-972, 2007.
- CONCEIÇÃO, M. M., CANDEIA, R. A., DANTAS, H. J., SOLEDADE, L. E. B., FERNANDES, V. J., SOUZA, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuels**, 19, 2185-88, 2005.
- GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J., EYRING, H. 1941. **The Theory of Rate Process**, McGraw-Hill, New York, U.S.A
- JOBACK, K. G.; REID, R. C., 1987. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chem. Eng. Comm.**, 57, 233-243.
- KIM, J.; KIM, D. N.; LEE, S. H.; YOO, S. H.; LEE, S., 2010. Correlation of fatty acid composition of vegetable oil with rheological behavior and oil uptake. *Food chemistry*, 118, 398-402.
- NIST, **data bank**, 2016 Disponível em: <webook.nist.gov>. Acesso em: 27 jun. 2016.
- NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D., 1992. Viscosity of vegetable oils and fatty acids. **JAOCs**, 69, 1189-1191.