

## AVALIAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA DE BIODIESEL – ROTA ETÍLICA – E OUTROS ÓLEOS UTILIZANDO-SE DUAS ABORDAGENS

*Fernando Luiz Barbuda de Abreu<sup>1,2</sup>, Dalni Malta do Espírito Santos Filho<sup>3</sup>, Roberto Guimarães Pereira<sup>4</sup>, Felipe de Oliveira Baldner<sup>5</sup>, Alex Pablo Ferreira Barbosa<sup>6</sup>, Cláudio Roberto da Costa Rodrigues<sup>7</sup>, José Júlio Pinheiro dos Santos Júnior<sup>8</sup>, José Renato Real Siqueira<sup>9</sup>*

<sup>1</sup> Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, flabreu@inmetro.gov.br

<sup>2</sup> IFRJ, Paracambi, Brasil, fernando.abreu@ifrj.edu.br

<sup>3</sup> Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, dsfilho@inmetro.gov.br

<sup>4</sup> UFF, Niterói, Brasil, temrobe.vm@uff.br

<sup>5</sup> Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, fbaldner@gmail.com

<sup>6</sup> Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, aftarbosa@inmetro.gov.br

<sup>7</sup> Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, crrodrigues@inmetro.gov.br

<sup>8</sup> Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, jjjunior@inmetro.gov.br

<sup>9</sup> Inmetro, Duque de Caxias, Brasil, jrsiqueira@inmetro.gov.br

**Sumário:** Neste artigo foram ensaiados derivados fósseis e renováveis. Os fluidos analisados foram: mistura de 90 % de biodiesel de soja e 10% biodiesel de sebo bovino, biodiesel B-100 de soja, biodiesel B-100 de sebo e óleo diesel e materias de referencia. Duas abordagens foram feitas objetivando-se encontrar a viscosidade dinâmica destes óleos. Na primeira, a partir da viscosidade cinemática e da massa específica; na segunda, obtida diretamente por um reômetro. Em seguida, foi feita uma comparação dos resultados das duas abordagens.

**Palavras-chave:** viscosidade, reômetro, viscosímetro capilar, densímetro digital, biodiesel.

### 1. INTRODUÇÃO

A viscosidade é um dos parâmetros mais importantes na caracterização de fluidos destinados para a indústria. Os óleos usados como combustíveis têm na viscosidade uma das características fundamentais associadas ao processo da combustão. A viscosidade influi na capacidade dos bicos injetores para vaporizar o combustível e no processo de difusão do combustível no ar para assegurar a correta combustão.

O Laboratório de Fluidos do Inmetro (Laflu) é o responsável pela padronização, dentre outras, das grandezas massa específica e viscosidade no Brasil.

O Inmetro está fazendo estudos preliminares com um reômetro com a intenção de qualificá-lo como padrão de trabalho do Laboratório de Fluidos.

A medição da viscosidade utilizando um reômetro necessita ter confiabilidade, pois é de interesse para a indústria o desenvolvimento da pesquisa, com o objetivo de possibilitar a contínua otimização de processos com qualidade. Para analisar as propriedades reológicas dos fluidos newtonianos e não-newtonianos, é importante que se tenha rastreabilidade reconhecida em função de conceitos metrológicos.

A rastreabilidade de um reômetro (Fig. 1) é realizada somente na grandeza viscosidade dinâmica, e é obtida atualmente de forma indireta, pela multiplicação entre a viscosidade cinemática e a massa específica de fluidos, conforme equação 1. A medição da viscosidade cinemática foi realizada com padrões de referência do Brasil (viscosímetros capilares do tipo Ubbelohde) e a da massa específica foi realizada com um padrão de trabalho, um densímetro digital, que é rastreado ao sistema de pesagem hidrostática (padrão primário de massa específica do Brasil).

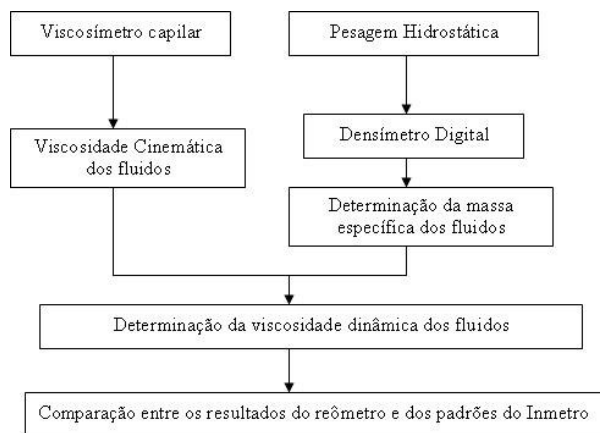
$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (1)$$

Em que:

$\eta$  é a viscosidade dinâmica do fluido;

$\nu$  é a viscosidade cinemática do fluido;

$\rho$  é a massa específica do fluido.



**Figura 1: rastreabilidade do reômetro.**

### 2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo é analisar a variação entre os resultados do reômetro (candidato a padrão de trabalho) e os resultados dos padrões já estabelecidos (densímetro digital e

viscosímetro capilar), e avaliar se estes resultados podem ser aceites pelas indústrias e pelos laboratórios que usualmente utilizam reômetro.

Todas as medições foram realizadas na temperatura de 40 °C. Esta temperatura foi utilizada para seguir a especificação da ANP-07 [1].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizados 7 fluidos: dois materiais de referência certificados (MRCs), um candidato a material de referência certificado (CMRC), óleo diesel, uma mistura de 90 % biodiesel de soja com 10 % biodiesel de sebo, biodiesel B100 de sebo e biodiesel B100 de soja. Os biodieseis e o óleo diesel possuem viscosidade com valores intermediários aos dos MRCs e do CMRC.

Primeiramente, foram realizadas as medições de todos os 7 fluidos no reômetro, na temperatura de 40 °C.

Com este equipamento, os testes foram realizados segundo as seguintes características:

- Geometria utilizada: cilindro concêntrico;
- Temperatura de medição:  $(40,0 \pm 0,2)$  °C;
- As amostras eram homogeneizadas em um banho termostático durante 20 minutos e depois inseridas no copo);
- Tempo de equilíbrio da amostra: entre 20 e 30 minutos no copo de teste.
- Volume da amostra:  $(20,0 \pm 0,2)$  mL;
- Tipo de ensaio: aplica-se uma rotação unidirecional do fluido, registrando-se a variação da taxa de cisalhamento, o tipo de curva (linear ou logarítmica), o número de pontos a ser determinado pelo teste, sempre aguardando a temperatura do teste.
- Tempo de medição: 60 minutos

Alguns aspectos tais como o volume da amostra, formação de bolhas e a variação da temperatura, principalmente quando a temperatura do teste é muito diferente da temperatura do ambiente, podem acarretar variações significativas na medição de viscosidade.

O volume da amostra deve ser suficiente para cobrir integralmente o cilindro utilizado na medição.

A formação de bolhas pode causar variações nos resultados devido à falta de uniformidade do fluido inserido no espaço compreendido entre o cilindro e o copo.

A norma DIN-53019 [2] recomenda que a temperatura das amostras medidas não varie mais do que  $\pm 0,2$  °C entre 0 °C e 50 °C e mais do que  $\pm 0,4$  °C em faixas diferentes.

Nota: No reômetro (Fig. 2) é possível realizar medições durante um longo intervalo de tempo, controlando-se a rotação ou o torque aplicado ao fluido. Em consequência disso, a tensão aplicada ou a taxa de cisalhamento também podem ser controladas durante o tempo.



Figura 2: reômetro utilizado para medição de viscosidade dinâmica.

Em seguida foram realizadas as medições das viscosidades e das massas específicas de todos os fluidos nos padrões do Laflu.

#### 3.1 Equação para determinar a massa específica utilizando densímetro digital:

A massa específica indicada no densímetro digital é corrigida de acordo com (1).

$$\rho_L = a_0 + a_1 \cdot T_i + a_2 \cdot \rho_{Li} \quad (2)$$

Em que:

- $\rho_L$  = massa específica do líquido corrigida medida na temperatura ( $T_i$ ) em g / cm<sup>3</sup>;
- $T_i$  = temperatura indicada no densímetro digital em °C;
- $\rho_{Li}$  = massa específica do líquido indicada no densímetro digital em g / cm<sup>3</sup>;

Para o densímetro digital utilizado neste estudo (Fig. 3), as constantes de calibração, determinadas (no Laflu), apresentam os seguintes valores:

- $a_0 = - 1,53565 \times 10^{-5}$  g / cm<sup>3</sup>;
- $a_1 = - 1,84346 \times 10^{-8}$  (g / cm<sup>3</sup>). (°C)<sup>-1</sup>;
- $a_2 = 0,999982$ .



Figura 3: densímetro digital

### 3.2 Equação para a determinação da viscosidade cinemática de um líquido.

A viscosidade cinemática é função da constante do viscosímetro e do tempo de escoamento, em segundos. As equações (3-5) descrevem como estão interligadas a viscosidade cinemática, o tempo de escoamento, a constante do viscosímetro e suas correções.

$$v = f(K_1, t) \quad (3)$$

$$v = K_1 \times \left[ t - \frac{0,00166\sqrt{V^3}}{K_2 \cdot L \cdot \sqrt{K_2 d}} \times \frac{1}{r^2} \right] \quad (4)$$

$$K_1 = K_2 \left[ 1 + \alpha \cdot (T_0 - T) \right] \times \left[ \frac{\cos \phi_1}{\cos \phi_2} \right] \times \left[ \frac{g_1}{g_2} \right] \times \left[ 1 + \frac{2}{g_1 h} \times \left( \frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_i} \right) \times \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\rho_1 - \rho_2} \right) \right] \quad (5)$$

Em que:

$v$  é a viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s);

$t$  é o tempo médio de escoamento (s);

$K_1$  é a constante corrigida do viscosímetro calibrado (mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>);

$K_2$  é a constante do viscosímetro calibrado (mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>);

$V$  é o volume do líquido escoado (mm<sup>3</sup>);

$L$  é o comprimento do capilar (mm);

$d$  é o diâmetro do capilar (mm);

$g_1$  é a aceleração da gravidade no local da medição (m/s<sup>2</sup>);

$g_2$  é a aceleração da gravidade no local de calibração (m/s<sup>2</sup>);

$h$  é a altura hidrostática da pressão (do traço E até o traço B do viscosímetro, conforme figura 1) (m);

$r_u$  é o raio interno da parte superior do tubo (m);

$r_i$  é o raio interno da parte inferior do tubo (m);

$\sigma_1$  é a tensão superficial do óleo medido (N/m);

$\sigma_2$  é a tensão superficial do óleo usado para calibração (N/m);

$\rho_1$  é a massa específica do óleo medido (kg/m<sup>3</sup>);

$\rho_2$  é a massa específica do óleo usado para calibração (kg/m<sup>3</sup>);

$\phi_1$  é o ângulo da verticalidade na medição (próximo de zero);

$\phi_2$  é o ângulo da verticalidade na calibração (próximo de zero);

$T$  é a temperatura de medição (°C);

$T_0$  é a temperatura de referência do Viscosímetro (°C);

$\alpha$  é o coef. volumétrico de expansão térmica do vidro (1/°C);

A Fig. 4 mostra um sistema para medição de viscosidade cinemática, com um viscosímetro do tipo Ubbelohde.

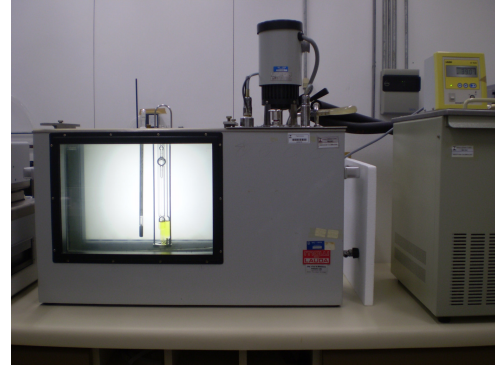


Figura 4: sistema para medição de viscosidade cinemática.

### 3.3 Equação para a determinação da viscosidade dinâmica de um líquido.

A viscosidade dinâmica é obtida pela relação entre a

$$\frac{\delta}{\dot{\gamma}} = \eta \quad (6)$$

em que:

$\delta$  → tensão de cisalhamento;

$\eta$  → viscosidade dinâmica;

$\dot{\gamma}$  → taxa de deformação.

Ou, no caso da obtenção utilizando-se os padrões nacionais, aplica-se (1).

### 3.4 Informações pertinentes às medições

Enquanto com o reômetro uma medição completa com um fluido leva em torno de 1 hora, no conjunto viscosímetro capilar e densímetro digital levam-se 4 horas para se executar a mesma medição. Para os usuários, isto simboliza uma expressiva diminuição do tempo de medição, o que o torna, para diversos setores, um instrumento bastante atraente, desde que não haja necessidade da obtenção de resultados com alta exatidão.

## 4. RESULTADOS

Na caracterização de um fluido utilizando-se um reômetro, são fatores que impactam nos resultados obtidos: a dinâmica do escoamento, as condições físicas estabelecidas na região de contato entre a superfície sólida e o fluido, o tempo de duração da medição e a faixa de tensões aplicadas durante o processo de medição.

Os resultados de viscosidade dinâmica obtidos utilizando-se as equações do densímetro digital (1)[3-4], do

viscosímetro capilar (3-5)[4] e obtidos de forma direta pelo reômetro (6)[2] foram comparados utilizando-se as equações (1) e (6).

A tabela 1 apresenta os resultados acima mencionados para a temperatura de 40 °C

**Tabela 1: resultados de viscosidade cinemática, massa específica e viscosidade dinâmica.**

Fluido	$\nu$ 40 (° C) mm <sup>2</sup> /s	$\rho$ (° C) g/cm <sup>3</sup>	$\eta$	
			padrões Pa.s	reômetro Pa.s
90% soja/ 10% sebo	4,6054	0,86321	3,9754	4,02
biodiesel de sebo	5,0522	0,85089	4,2989	4,17
biodiesel de soja	4,5754	0,86327	3,9498	4,10
óleo diesel	4,1321	0,84111	3,4755	3,55
CMRC	3,7333	0,82209	3,0691	3,00
MRC 1	13,496	0,83298	11,242	11,45
MRC 2	67,450	0,85322	57,55	57,88

Esperava-se, naturalmente, que houvesse uma diferença entre os resultados obtidos por intermédio desses padrões nacionais e de um equipamento que não possui ainda rastreabilidade.

A tabela 2 apresenta a diferença percentual entre os resultados, utilizando-se a equação:

$$((V_p - V_r) / (V_p)) * 100 \quad (7)$$

Em que:

$V_p$ = viscosidade padrão

$V_r$ = viscosidade reômetro

**Tabela 2: erro percentual relativo.**

Fluido	EP (%)
90% soja/ 10% sebo	-1,12
biodiesel de sebo	3,00
biodiesel de soja	-3,80
óleo diesel	-2,14
CMRC	2,25
MRC 1	-1,92
MRC 2	-0,57

A tabela 4 apresenta a incerteza de medição expandida da viscosidade dinâmica obtida a partir dos padrões nacionais. Esta é obtida através do cálculo das

incertezas de viscosidade cinemática e massa específica, que estão mostradas na tabela 3.

**Tabela 3: incertezas de medição de viscosidade cinemática e massa específica.**

Fluido Estudado	Viscosidade Cinemática	Massa Específica
	medida	medida
	mm <sup>2</sup> /s	g/cm <sup>3</sup>
90%soja/ 10%sebo	4,6054 ± 0,0054	0,86321± 0,00007
biodiesel de sebo	5,0522 ± 0,0058	0,85089± 0,00007
biodiesel de soja	4,5754 ± 0,0052	0,86327± 0,00007
Diesel	4,1321 ± 0,0046	0,84111± 0,00007
CMRC	3,7333 ± 0,0042	0,82209 ± 0,00007
MRC 1	13,496 ± 0,040	0,83298 ± 0,00007
MRC 2	67,45 ± 0,20	0,85322 ± 0,00007

**Tabela 4: incertezas de medição.**

Fluido Estudado	Viscosidade Dinâmica	Incerteza expandida	
	calculada		relativa
	mPa	mPa	%
90%soja/ 10%sebo	3,9754	0,0068	0,17
Biodiesel de sebo	4,2989	0,0072	0,17
biodiesel de soja	3,9498	0,0066	0,16
Diesel	3,4755	0,0057	0,16
CMRC	3,0691	0,0050	0,16
MRC 1	11,242	0,033	0,29
MRC 2	57,55	0,20	0,30

A figura 3 apresenta uma ilustração da determinação da viscosidade dinâmica do biodiesel de soja, obtida com reômetro, de acordo com (6)(7). Pode-se observar que seu comportamento é representado por uma reta, típico de um fluido newtoniano. Todos os fluidos estudados apresentam este comportamento.

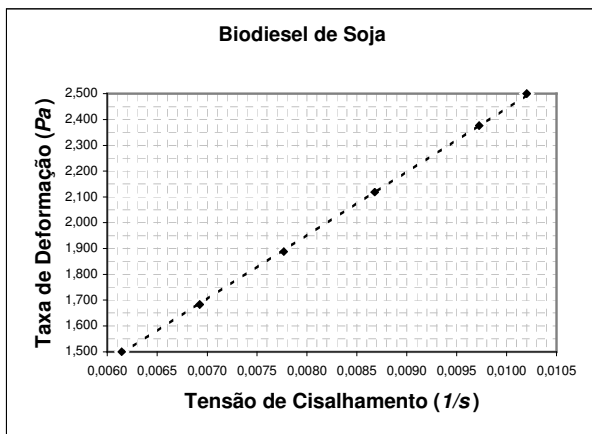


Figura 3: Tensão de Cisalhamento x Taxa de Deformação do biodiesel de soja.

## 5. CONCLUSÕES

Com relação ao erro percentual relativo dos fluidos estudados (ver Tab. 2), os resultados no reômetro apresentaram variação, em módulo, de até 3,8 %. Este erro relativo é em grande parte devido à variação de temperatura durante a medição com o reômetro.

Se a variação de 3,8 % no resultado de viscosidade dinâmica, obtida pelo reômetro for aceita pelo cliente, este poderá ser utilizado como padrão de trabalho.

As estimativas de incerteza de medição obtidas pelos padrões nacionais para a viscosidade dinâmica são de até 0,30 %.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Faperj pelo suporte financeiro.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução Anp Nº 7, De 19.3.2008 – Dou 20.3.2008 – disponível em [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml) – acesso em 15/7/2011.
- [2] DIN 53019 Part 1. 2008
- [3] ISO 15212-1 Oscillation-type density meters – Part 1: Laboratory Instruments, First Edition, 1998-10-01.
- [4] ISO 15212-1 Oscillation-type density meters – Part 2: Process instruments for homogeneous liquids, First Edition, 2002-03-01.
- [5] Abordagem Metrológica no Estudo da Variação da Viscosidade de Biodiesel de Soja com Relação à Temperatura, Utilizando-Se um Viscosímetro Capilar - Claudio Roberto da Costa Rodrigues, Alex Pablo Ferreira Barbosa, Dalni Malta do Espírito Santo Filho, Roberto Guimarães Pereira, Leandro Santos Lima – I Cimtec, 2008.
- [6] Operator's Manual AR-G2 – Rheometers, TA Instrument, revision G, Issued September 2007.
- [7] Abreu, Fernando Luiz Barbuda. Geração de energia e análise de emissões em grupo motor gerador usando biodiesel; misturas de biodiesel e biodiesel aditivado,

produzidos via rota etílica e sua caracterização. Tese de doutorado, PGMEC/UFF, 2010.

[8] Mezger, T.G. The Rheology Handbook for users of rotational and oscillatory rheometers. 2<sup>nd</sup> revised edition. Hannover: Vincentz Network, 2006.299p.