

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO SISTEMA ETANOL + BIODIESEL DE SOJA+ QUEROSENE

AUTORES:

Iara Maria Souza Medeiros
João Pulo Pereira de Souza
Frederico Ribeiro do Carmo
Daianne Ariane da Costa Ferreira
Aline Mara Maia Bessa
Raniere Dantas Valença

INSTITUIÇÃO:

AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO SISTEMA ETANOL + BIODIESEL DE SOJA+ QUEROSENE**Resumo**

O diesel de petróleo utilizado como combustível atualmente, é adicionado de 13% de biodiesel (Resol. 16 de 2018, CNPE). A adição de um componente alcoólico, tornando a mistura ternária como um combustível alternativo, é viável e ambientalmente promissora. Além de melhorar os parâmetros de qualidade diminui a emissão de gases do efeito estufa e particulados da queima incompleta. A busca por novas formulações e pesquisas nessa área tem crescido constantemente, segundo a Agência Internacional de Energia (AIE). Na literatura podem ser encontrados diversos sistemas de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) presentes no processo de produção de biodiesel, a saber, biodiesel + álcool + glicerol. Entretanto, dados de biodieséis oriundos de matérias-primas de segunda e terceira gerações e/ou obtidos pela reação com etanol ainda são escassos. Neste sentido, este trabalho consistiu em avaliar a solubilidade entre etanol anidro, querosene e biodiesel de soja produzido pelos autores. As formulações foram avaliadas em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) formando uma curva binodal, objetivando melhorar a qualidade e o rendimento dos combustíveis gerados, assim como diminuir as emissões de COx, NOx, SOx e particulados. Como resultado, a presença do etanol na mistura, indica que apesar do álcool apresentar alta solubilidade em querosene puro ou no biodiesel, devido a sua característica polar e apolar em sua fórmula química, quando estão juntos numa mistura ternária esse padrão não repete ou aumenta solubilidade das formulações. O estudo dessa formulação abre caminho para proporções promissoras de um novo combustível alternativo, o Ab-diesel (álcool, biodiesel e diesel). Adicionalmente, o trabalho contribuiu com dados experimentais do ELL de misturas querosene/etanol/biodiesel com a real composição utilizada no país alcançando até 15% v/v de biodiesel na formulação.

Palavras-chave: biodiesel, equilíbrio líquido-líquido, etanol, modelo termodinâmico.

Abstract

The petroleum diesel currently used as fuel contains 13% biodiesel (Resol. 16 of 2018, CNPE). Adding an alcoholic component to create a ternary mixture as an alternative fuel is viable and environmentally promising. This addition not only improves quality parameters but also reduces the emission of greenhouse gases and particulates from incomplete combustion. According to the International Energy Agency (IEA), research and new formulations in this area have been growing steadily. In the literature, several Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) systems relevant to biodiesel production are reported, such as biodiesel + alcohol + glycerol. However, data on biodiesels from second and third-generation raw materials, or those obtained by reacting with ethanol, remain scarce. This study evaluates the solubility between anhydrous ethanol, kerosene, and soy biodiesel produced by the authors. The formulations were assessed at room temperature (approximately 25 °C) to form a binodal curve, with the aim of improving fuel quality and performance while reducing emissions of COx, NOx, SOx, and particulates. The results indicate that while ethanol has high solubility in pure kerosene or biodiesel due to its polar and non-polar characteristics, this solubility pattern does not hold in a ternary mixture. The study of this

formulation paves the way for promising proportions of a new alternative fuel, Ab-diesel (alcohol, biodiesel, and diesel). Additionally, the work provides experimental data on LLE for kerosene/ethanol/biodiesel mixtures with the actual composition used in the country, reaching up to 15% v/v biodiesel in the formulation.

Keywords: biodiesel, Liquid-Liquid Equilibrium, ethanol, thermodynamic model.

Introdução

Entre os principais desafios enfrentados pela sociedade nas últimas décadas em relação ao aquecimento global e meio ambiente, estão as emissões de gases resultantes da queima de combustíveis fósseis. Além disso, segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), a demanda pelo uso de combustíveis fósseis aumentou nesse período, evidenciado pelos eventos da pandemia do COVID-19 e a Guerra Rússia-Ucrânia (AIE, 2023). Assim, proporcionalmente, as pesquisas sobre combustíveis alternativos e novas formulações, que visam a diminuição das emissões atmosféricas e a desaceleração de uma escassez futura, cresceram. Diante dessa situação, o mercado de energias renováveis tornou-se bastante evidente como forma de reduzir as emissões de CO_x, NO_x e outros gases prejudiciais à saúde, ainda mais em países como o Brasil, onde grande parte do setor de transporte utiliza o óleo diesel como combustível (DUARTE, 2022).

Nesse contexto, e com base em estudos já publicados, foram analisadas as formulações de combustíveis AB-Diesel (Álcool+Biodiesel+Diesel) com objetivo de estudar uma proporção economicamente e ambientalmente viável. Nesse trabalho o diesel é substituído pelo querosene, equivalente, para evitar impurezas ou misturas de sua produção e comercialização. A presença de compostos oxigenados nessa composição promove uma combustão mais eficiente e, ao mesmo tempo, reduz as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (MP) (KWANCHAREON et al., 2007). Assim, estudos com a adição de álcoois a mistura atual de diesel de petróleo adicionado de uma porcentagem de biodiesel são cada vez mais promissores, sendo nesse trabalho utilizado o etanol anidro na formação de uma mistura ternária.

No Brasil, a soja é a única oleaginosa produzida em larga escala (cerca de 154,6 milhões de toneladas, em 2022) (IBGE, 2023). Além da alta produtividade, a semente de soja se beneficia de um alto teor de óleo em comparação às demais culturas, assim a produção de biodiesel a partir da soja tem um papel importante na diversificação da matriz energética brasileira, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e promovendo fontes de energias renováveis e sustentáveis.

A fim de tornar os combustíveis comercialmente utilizáveis, é necessário obter uma mistura monofásica, homogênea e estável. Uma das ferramentas conhecidas e validadas para estudos como esse, é a análise do equilíbrio líquido-líquido (ELL). O ELL é importante para observar se os componentes de uma mistura, de composição global conhecida e temperatura constante, formam uma solução bifásica (ou com particulados), e com base nisso, é possível calcular as composições de cada fase em equilíbrio. Diversos estudos foram realizados, comparando os resultados do modelo com os dados experimentais, e os mesmos comprovaram que esse método é relevante para fazer previsões mais próximas da realidade.

É importante destacar que o biodiesel desempenha um papel crucial nessa mistura, atuando como agente tensoativo. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo principal a avaliação da solubilidade de formulações contendo etanol, biodiesel e querosene com fins de propor uma formulação Ab-diesel. Nessas formulações, o álcool utilizado é o etílico anidro absoluto PA, e o biodiesel é derivado do óleo de soja, produzido por meio de catálise homogênea básica com metanol. Além da análise de solubilidade, utilizou-se um densímetro digital para monitorar as massas específicas das formulações. Adicionalmente, o trabalho contribuiu com dados experimentais do ELL de misturas querosene/etanol/biodiesel com a real composição utilizada no país alcançando até 15% v/v de biodiesel na formulação.

Metodologia

Para a produção do biodiesel de soja foi utilizado óleo de soja comercial, o qual foi posto em reação de transesterificação pela rota catalítica alcalina (NaOH) com metanol. (Mesquita et al., 2011). Os seguintes parâmetros do biodiesel produzido foram avaliados: aspecto, cor, densidade e índice de acidez no laboratório de engenharia de petróleo na Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de caracterização do biodiesel de milho.

Característica	Unidade	Limite		Valor obtido
		Mínimo	Máximo	
Aspecto	-			
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850	900	867
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0	6,0	4,3
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5	0,2

Fonte: ANP (2023).

Para análise do comportamento da formulação Ab-diesel, equilíbrio líquido-líquido da mistura, o método da densitometria foi utilizado. O objetivo é saber se os líquidos numa mistura de composição global conhecida, tendo a temperatura e pressão constantes, formarão duas fases ou não, assim podendo observar suas composições quando estas estão em equilíbrio. Como observado na Figura 1 abaixo, já era esperado, dentre os Tipos de gráficos ternários e seus comportamentos de equilíbrio de fases, um gráfico com duas regiões definidas indicando o limite de composições da zona de imiscibilidade. No geral, a análise é feita numa célula de equilíbrio, onde tem-se uma fase rica em um dos componentes juntamente com uma fração conhecida do segundo componente. Com a agitação, temperatura e pressão constantes, é feita a titulação por meio de uma seringa do terceiro componente, e assim, a observação visual do aparecimento de turbidez em uma mistura inicialmente límpida, é utilizado para construção da curva de binodal (solubilidade). Para a fase rica em querosene foram produzidos blends de querosene + biodiesel de soja (metílico) e tituladas com etanol. Para a fase rica no álcool, o querosene foi titulado

em blends de biodiesel de soja (metílico) + etanol anidro. Em seguida, foi coletada uma amostra para a medição da densidade, e assim calculada a composição das fases e suas frações mássicas.. Esse procedimento foi realizado para diferentes pontos de formulações que, posteriormente, foram utilizados na construção da curva binodal, Figura 1 (diagrama ternário da mistura pseudoternária) (MESQUITA et al., 2011).

Resultados e Discussão

Tabela 2. Dados experimentais de densidade de equilíbrio de fase líquido-líquido para sistema pseudoternário composto por Álcool (1) + Biodiesel (2) + Querosene (3).

Composição geral				Fase 1		Fase 2	
álcool (1) + biodiesel (2) + querosene (3) + densidade (4)							
w_1	w_2	w_3	w_4	w_1	w_2	w_3	w_4
0.4138	0.1034	0.4828	0.7800	0.62368	0.0127	0.3637	0.7840
0.2535	0.0598	0.6867	0.7834	0.56837	0.0363	0.3954	0.7845
0.3042	0.0703	0.6255	0.7848	0.53758	0.0467	0.4157	0.7853
0.1541	0.0032	0.8459	0.7772	0.58917	0.0262	0.3847	0.7844
0.1489	0.0111	0.8400	0.7782	0.54444	0.0426	0.4130	0.7851
0.1972	0.0259	0.7769	0.7803	-	-	-	-

Fonte: Autor (2024).

Os resultados experimentais realizados para prever o sistema de equilíbrio etanol-biodiesel-querosene podem ser tratados na forma de diagrama pseudoternário, sendo possível visualizar a zona de imiscibilidade, que se caracteriza como sendo a zona na qual a fase rica em etanol e a fase rica em querosene não se misturam.

Ainda conforme a Tabela 2, pode-se observar que as medidas de densidade da mistura no limite da curva binodal (Figura 1) estão abaixo da tabelada pela legislação para esse parâmetro (Resolução ANP nº 50 de 2013, massa específica à 20 °C: 815-865 Kg/m³), o que indica que um afastamento dessa zona terá melhor formulação para esse combustível alternativo.

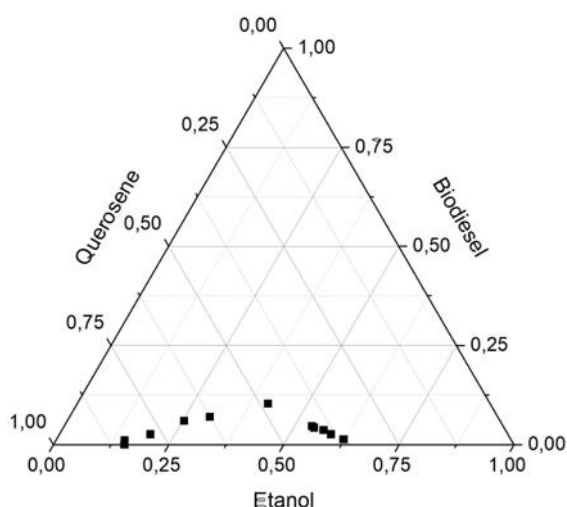


Figura 1. Curva binodal experimental a $T = 298,15 \text{ K}$ (■)

De acordo com os testes realizados, apresentados na Figura 1, as proporções de biodiesel metílico de soja, à temperatura de 25 °C , pôde-se observar a curva de equilíbrio do sistema, a qual define de que forma determinadas quantidades da fase existem em conjunto, permitindo assim, o cálculo dos balanços de massa necessários para as separações. É possível visualizar pela curva binodal uma pequena zona de imiscibilidade causada pela presença do etanol na mistura, mostrando que apesar do álcool apresentar alta solubilidade em querosene puro e no biodiesel, devido a sua característica polar e apolar em sua fórmula química, quando estão juntos numa mistura ternária esse padrão não repete ou melhora solubilidade das formulações. Um detalhe a destacar, é que o processo de estimativa dos parâmetros (fração mássica, temperatura de trabalho e possíveis perdas) foi constatado na prática ser mais difícil pela alta volatilidade dos reagentes testados, diminuindo assim a região bifásica visual do sistema, ou seja, como o início da turbidez, como "ponto de virada" é muito discreto, é necessário cautela na observação e repetição em triplicata dos pontos.

Conclusões

As formulações contendo álcool, biodiesel e diesel (Ab-diesel) se mostram promissoras numa alternativa a combustíveis mais limpos e de fontes renováveis, de forma a fomentar o desenvolvimento sustentável e economia de baixo carbono. Nesse estudo o diesel foi substituído pelo querosene P.A.

A adição do etanol se mostra fundamental para melhoria dos parâmetros de qualidade de funcionamento e uso do diesel adicionado de biodiesel utilizado nos motores convencionais atualmente.

A partir das análises das propriedades combustíveis, como densidade e viscosidade, é possível inferir proporções adequadas para misturas AB-Diesel, fornecendo também características físicas e químicas das formulações. Estudos complementares estão sendo realizados no intuito de propor essas formulações.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

Referências Bibliográficas

Duarte VH et al. (2022) Biocombustíveis: Uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. Meio Ambiente (Brasil). <https://doi.org/10.5281/zenodo.7325288>

IEA (2023) World Energy Investment, Paris. Disponível em: Investimento Mundial em Energia 2023 – Análise - IEA. Acesso em: 10 mar. 2024.

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 mar. 2024.

KWANCHAREON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. **Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine**. *Fuel*, v. 86, n. 7-8, p. 1053-1061, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.034>.