

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS FORMULAÇÕES DE ÉTER/DIESEL E ÉTER/ETANOL/DIESEL

Eliana Weber de Menezes ², Rosângela da Silva ², Ricardo Jesus Coelho Ortega ²,
Renato Cataluña ^{1*}

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química - Departamento de Físico-Química, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil – rcv@ufrgs.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Química, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil – eliana@iq.ufrgs.br, rosangela@iq.ufrgs.br, ortega@copesul.com.br

Resumo

Este estudo avalia o efeito da aditivação do diesel com os éteres (ETBE e TAE) e misturas éter/etanol/diesel nas propriedades de densidade, volatilidade, viscosidade e características à temperaturas frias. As formulações foram efetuadas com 5, 10 e 20 % v/v de ETBE e TAE e 5, 10 e 20 % v/v das misturas éter/etanol (50/50 %), a partir de um diesel base com características metropolitanas. Os resultados indicaram que as formulações com até 5% v/v de TAE e TAE/etanol apresentaram poucas modificações nas propriedades do diesel base.

Palavras-Chave: diesel, aditivos, propriedades físico-químicas, formulações

Abstract

This study evaluates the effect of the aditivition of the diesel with the ethers (ETBE and TAE) and ether/ethanol/diesel mixtures in the density properties, volatility, viscosity and cold temperatures characteristics. The formulations were made with 5, 10 and 20 % v/v of ETBE and TAE and 5, 10 and 20 % v/v of the ether/ethanol mixtures, starting from a diesel base with metropolitan characteristics. The results indicated that the formulations with until 5% v/v of TAE and TAE/ethanol presented little modifications in the properties of the base diesel.

Keywords: Diesel fuel, additives, phisico-chemical properties, formulations

1. Introdução

A redução no consumo e a melhoria da qualidade do óleo diesel vem sendo objeto de estudo por diversos especialistas no assunto, motivados pelas demandas dos setores de transporte e elétrico. Nos últimos anos, especial atenção tem sido dada ao problema da formação de compostos poluentes, durante a operação dos motores de combustão interna, em especial motores ciclo diesel. Segundo He, et al. (2003), Moore (1976), Sax (1974), Lee et al. (2002), Sjögren et al. (1995) Sidhu, et al. (2001), Heywood (1988) e Watanabe et al. (1998) os motores ciclo diesel são um dos principais contribuintes para as emissões poluentes, tais como material particulado, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, responsáveis pela chuva ácida e contaminação fotoquímica.

Segundo Liotta e Montalvo, 2003 a utilização de compostos oxigenados, especialmente etanol, é uma alternativa para reduzir as emissões de particulados. No entanto, esta redução depende da estrutura molecular do diesel e do conteúdo de oxigênio do combustível, conforme Kitamura, et al (2001). Desta forma, a composição do diesel e a utilização de aditivos influenciará diretamente nas propriedades de volatilidade, densidade, número de cetano, viscosidade e comportamento a baixas temperaturas, segundo observado por Guibet (1999), Guru, et al. (2002) e Ladommatos, et al. (1996).

Dependendo da composição do diesel, o etanol anidro apresenta uma pequena solubilidade no mesmo. Quando o conteúdo de água no etanol excede 1% a mistura torna-se instável e observa-se a separação de fases. A maneira mais fácil pelo qual álcoois podem ser utilizados em motores ciclo-diesel é na forma de misturas. Para álcoois inferiores, a utilização em misturas com o diesel é limitada ao etanol anidro, uma vez que o metanol praticamente é insolúvel no diesel. O uso de misturas etanol/diesel aumenta o retardo da ignição devido ao baixo número de cetanos.

Os éteres ETBE e TAEE são produtos semi-renováveis resultantes da reação do iso-butenos e iso-amilenos (2-metil buteno-1 e 2-metil buteno-2) com o etanol. Estes éteres, além de serem excelentes aditivos para as gasolinas, aumentam a solubilidade do etanol no diesel. O ETBE e o TAEE possuem um grande potencial de aplicação, uma vez que são produzidos a partir das frações de C₄ e C₅ de centrais petroquímicas ou das refinarias de petróleo como processo de FCC. A produção destes éteres aproveita frações de baixo valor comercial e permite a obtenção de produtos com maior valor agregado, utilizando uma matéria-prima biorenovável, o álcool etílico.

Este trabalho avalia o efeito da adição dos éteres ETBE e TAEE e misturas éter/etanol/diesel nas propriedades físico-químicas do diesel, as quais incluem densidade, volatilidade (curva de destilação e ponto de fulgor), viscosidade e características a baixas temperaturas (ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez).

2. Materiais e Métodos

As formulações ether/ethanol/diesel foram preparadas partindo-se de um diesel base metropolitano, fornecido pela Refinaria Alberto Pasqualini S/A (Petrobras), localizada na região sul do Brasil. Os compostos oxigenados utilizados nas formulações foram: álcool etílico absoluto (P.A. Nuclear[®]), etil *terc*-butil éter (ETBE, 99,5 % molar) e *terc*-amil etil éter (TAEE, 99,5 % molar). Os éteres, ETBE e TAEE, foram produzidos no laboratório, a partir de plantas semi-piloto, através das reações do etanol com isobuteno e etanol com isoamilenos (2-metil buteno-1 e 2-metil buteno-2), utilizando correntes de olefinas C₄ e C₅ de processos petroquímicos.

As formulações éter/diesel foram preparadas nas proporções volumétricas de 5, 10, e 20 % (v/v) de ETBE e TAEE. As formulações éter/etanol-diesel foram preparadas a partir de misturas com 50 % v/v de ETBE e 50 % v/v de etanol (MIX 1) e 50 % v/v de TAEE e 50 % v/v de etanol (MIX 2), nas proporções volumétricas de 5, 10 e 20 % no diesel. As características físico-químicas do diesel base são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas do diesel base utilizado nas formulações.

Propriedade	DIESEL
Ponto de ebulição (°C)	180-360
Densidade a 20°C (kg.m ⁻³)	836,9
Ponto de fulgor (°C)	36
Pressão de vapor (kPa) at 38,7 °C	19,5
Viscosidade dinâmica a 40°C (cSt)	2,6
Ponto de névoa (°C)	8,0
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	3,0
Ponto de fluidez (°C)	-12,0

As medidas de densidade, curva de destilação, ponto de fulgor, viscosidade, ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio, foram realizadas conforme as normas ASTM D 4052, D 86, D 93, D 445, D 2500, D 97 e D 6371, respectivamente.

3. Resultados e Discussões

3.1 Propriedades físico-químicas das formulações éter/diesel e éter/etanol/diesel

3.1.1 Densidade e Viscosidade

A Tabela 2 apresenta os valores de densidade e viscosidade das formulações éter/diesel e éter/etanol/diesel. Conforme esta tabela, o aumento da concentração dos éteres no diesel, diminui a densidade das formulações. Embora os valores para os quatro conjuntos de formulações (ETBE, TAEE, MIX 1 e MIX 2) estejam muito próximos, observa-se que as formulações com ETBE e MIX 1 apresentam menor densidade (diminuição de 0,5 a 2,1 %) que as formulações com TAEE e MIX 2 (0,4 a 1,7 %). Esta pequena diferença pode ser atribuída aos valores das densidades dos compostos puros, ETBE ($741,6 \text{ kg.m}^{-3}$) e TAEE ($766,4 \text{ kg.m}^{-3}$).

Tabela 2. Densidades e viscosidades das formulações éter/diesel e éter/etanol/diesel, nas proporções volumétricas de 5, 10 e 20 % v/v dos aditivos.

Formulações	Densidade a 20°C (kg.m^{-3})	Viscosidade a 40°C (cSt)	Formulações	Densidade a 20°C (kg.m^{-3})	Viscosidade a 40°C (cSt)
5 % ETBE	832,4	2,3	5 % MIX 1	833,1	2,3
10 % ETBE	828,1	2,1	10 % MIX 1	829,7	2,1
20 % ETBE	819,3	1,7	20 % MIX 1	823,0	1,7
5 % TAEE	833,4	2,4	5 % MIX 2	833,6	2,3
10 % TAEE	830,0	2,1	10 % MIX 2	830,6	1,8
20 % TAEE	823,0	1,7	20 % MIX 2	824,7	1,8

Devido ao etanol apresentar maior densidade ($791,3 \text{ kg.m}^{-3}$) que o ETBE e o TAEE, sua introdução nas misturas (MIX 1 e MIX 2) aumenta ligeiramente as densidades se comparado com as misturas éter/diesel. O aumento ou diminuição das densidades também é decorrente das interações intermoleculares dos compostos oxigenados com os hidrocarbonetos constituintes do diesel base.

De acordo com a Tabela 2, a maior variação na viscosidade é apresentada para as formulações com 20 % v/v de ETBE, TAEE e MIX 1 e 2 a qual apresentam uma diminuição de cerca de 65 % da viscosidade do diesel base. Cabe salientar que as formulações foram efetuadas partindo-se de um diesel com baixa viscosidade (2,6 cSt a 40°C), próxima ao limite inferior recomendado para a operação das bombas injetoras (2,5 cSt a 40°C), conforme a especificação do diesel brasileiro.

3.1.2 Volatilidade

A volatilidade do diesel combustível e de suas formulações (éter/diesel e éter/etanol/diesel) são expressas através das curvas de destilação e pontos de fulgor.

a) Curva de destilação

As curvas de destilação do diesel e suas formulações são apresentadas na Figura 1

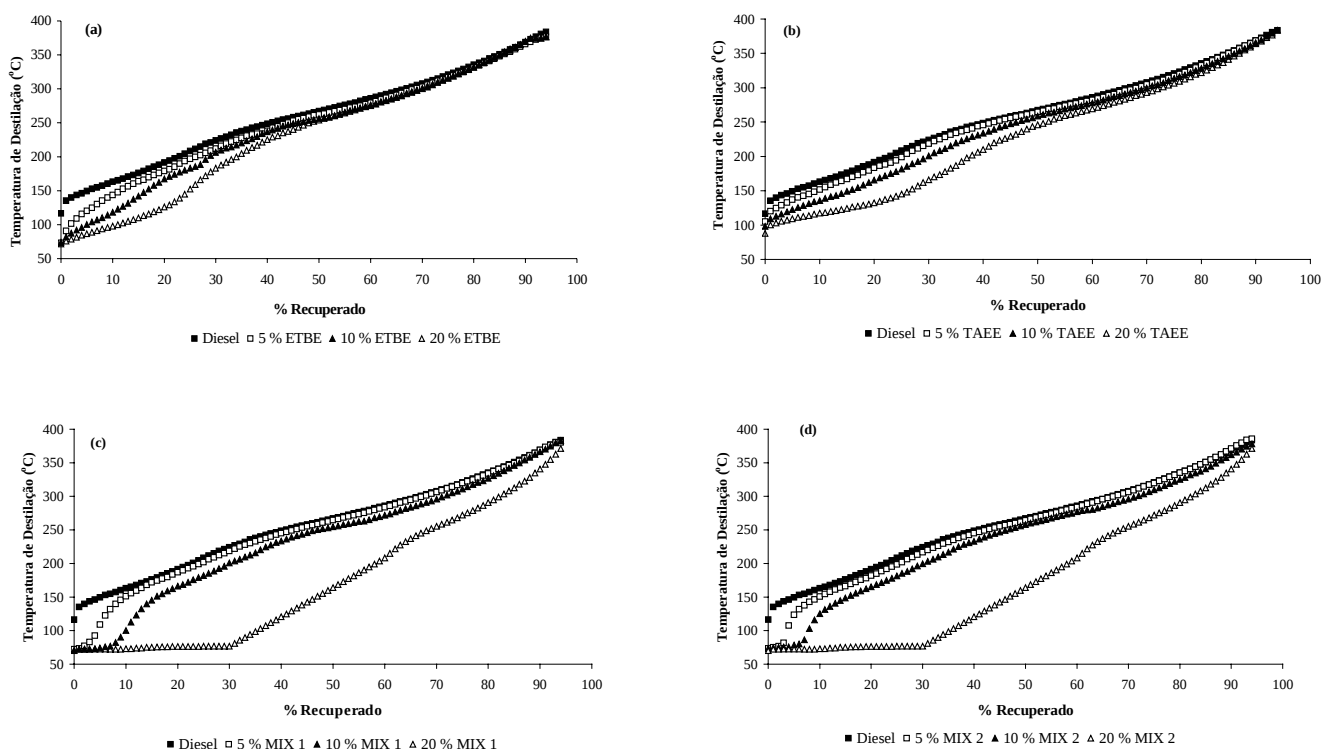


Figura 1. Curvas de destilação das formulações do diesel com as proporções volumétricas de 5, 10, e 20 % v/v dos aditivos ETBE (a); TAAE (b); MIX 1 (ETBE/etanol) (c) e MIX 2 (TAAE/etanol) (d).

Embora não haja especificação para os pontos iniciais e finais da destilação, conforme as normas americana (ASTM D 86) e européia (EN 590), observa-se que os valores dos pontos iniciais de ebulição das formulações sofrem um decréscimo significativo em relação ao diesel base. As formulações com TAAE apresentam valores mais elevados para as temperaturas iniciais de ebulição, devido a este apresentar maior ponto de ebulição como composto puro (102 °C) se comparado com o ETBE (72 °C). Observa-se também que para todas as formulações ocorre um decréscimo das temperaturas correspondentes aos pontos T10, T50 e T85 (% recuperado). O ponto T50 exerce influência na facilidade de partida do motor, pois está relacionado com a facilidade de ignição do combustível.

Na Figura 1 (a) e (b), observa-se que a adição dos éteres provoca uma distorção na curva de destilação do diesel base, sendo tanto mais acentuada quanto maior for o teor destes nas formulações. Em ambos os casos, o aumento da concentração de ETBE e TAAE, diminui a temperatura do líquido recuperado desde o início da destilação, ocorrendo uma variação mais significativa para as formulações com ETBE.

A Figura 1 (c) e (d) apresenta os perfis das curvas de destilação das formulações do diesel com ETBE/Etanol (MIX 1) e TAAE/Etanol (MIX 2) nas proporções volumétricas de 5, 10 e 20% (v/v). Segundo estes gráficos observa-se grandes distorções nas curvas de destilação em relação ao diesel base, principalmente para as frações iniciais do destilado e para as formulações com 20 % v/v dos aditivos. Neste caso, ocorre a formação de um patamar até aproximadamente 45 % recuperados, para MIX 1 e 10 % recuperados para MIX 2. Este efeito ocorre devido a presença de etanol nas formulações, o qual forma azeótropos de mínima temperatura com os hidrocarbonetos constituintes do diesel, baixando a temperatura do destilado e aumentando a volatilidade do combustível.

b) Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor varia em função do teor de hidrocarbonetos leves existentes no diesel. Devido a isso, ele limita-se ao ponto inicial da destilação do produto. Conforme a Tabela 3, observa-se que as formulações com ETBE e MIX 1 e 2 sofrem uma significativa redução do ponto inicial de ebulição, se comparado com o diesel base; este efeito reflete em baixos valores para os respectivos pontos de fulgor. A diminuição do ponto inicial de ebulição e da temperatura das primeiras

frações de líquido recuperado na destilação, refletem no aumento da volatilidade do combustível, o qual pode ser expresso pelo aumento da sua pressão de vapor e diminuição do seu ponto de fulgor.

Tabela 3. Pontos de fulgor das formulações éter/diesel e éter/etanol/diesel nas proporções volumétricas de 5, 10 e 20 % v/v dos aditivos.

Formulações	Ponto de Fulgor (°C)	Formulações	Ponto de Fulgor (°C)
5 % ETBE	<15	5 % MIX 1	<15
10 % ETBE	<15	10 % MIX 1	<15
20 % ETBE	<15	20 % MIX 1	<15
5 % TAE	27,0	5 % MIX 2	<15
10 % TAE	21,0	10 % MIX 2	<15
20 % TAE	18,0	20 % MIX 2	<15

3.1.3 Ponto de Névoa, Entupimento e Fluidez

Estas características estão relacionadas com a composição do diesel, mais precisamente com o percentual de frações pesadas as quais influem diretamente nos pontos inicial e final da curva de destilação. O valor obtido para o ponto final da destilação deve ser tão baixo quanto possível para minimizar o conteúdo das frações pesadas no diesel. Em geral estas frações contém n-parafinas responsáveis pela cristalização a baixas temperaturas. Um baixo ponto inicial da destilação aumenta a dissolução das parafinas pesadas pelas frações mais leves, as quais melhoram as características a temperaturas frias.

A Tabela 4 apresenta os valores das características a temperaturas frias das formulações éter/diesel e éter/etanol/diesel, nas proporções volumétricas de 5, 10 e 20 % v/v dos aditivos. De acordo com esta tabela, as formulações com ETBE e TAE nas proporções de 5, 10 e 20 % (v/v) tendem a diminuir os valores do ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e fluidez, juntamente com a temperatura para o ponto inicial da destilação e o ponto T85 % recuperados (para o TAE), conforme observado na Figura 1. No entanto, para as formulações de MIX 1 e 2 observa-se que ocorre um aumento dos valores para o ponto de névoa, provavelmente causado pela presença do etanol que tende a estratificar a medida que a temperatura diminui.

Tabela 4. Características a temperaturas frias das formulações éter/diesel e éter/etanol/diesel, nas proporções volumétricas de 5, 10 e 20 % v/v dos aditivos.

Formulações	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	Ponto de Fluidez (°C)	Formulações	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	Ponto de Fluidez (°C)
5 % ETBE	9,0	2,0	-9,0	5 % MIX 1	10,0	3,0	-9,0
10 % ETBE	9,0	3,0	-11,0	10 % MIX 1	10,0	3,0	-12,0
20 % ETBE	8,0	1,0	-16,0	20 % MIX 1	10,0	4,0	-12,0
5 % TAE	9,0	3,0	-15,0	5 % MIX 2	16,0	3,0	-12,0
10 % TAE	8,0	2,0	-12,0	10 % MIX 2	9,0	3,0	-9,0
20 % TAE	7,0	0,0	-19,0	20 % MIX 2	10,0	3,0	-12,0

4. Conclusões

Conforme os resultados obtidos, constatou-se a possível viabilidade da utilização dos éteres ETBE e TAE nas formulações com o diesel. As formulações éter/diesel, na proporção volumétrica de 5% v/v apresentaram poucas modificações nas propriedades do diesel base. As formulações éter/etanol/diesel (MIX 1 e MIX 2) alteram as propriedades físico-químicas do diesel base, no entanto, o efeito do etanol nas misturas éter/diesel não afeta substancialmente as propriedades das formulações. Nestas misturas, os éteres ETBE e TAE, funcionam como co-solventes para a introdução do etanol no diesel. Dentre as formulações preparadas com MIX 1 e 2, as misturas com 5% v/v alteram menos as propriedades do diesel base, afetando de forma mais significativa as propriedades relacionadas com o ponto de fulgor.

5. Referências

- HE, BANG-QUAN; SHUAI, S.; WANG, J.; HE, H. The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine, *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 4965-4971, 2003.
- HEYWOOD, J. B.; Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill, 1988.
- GUIBET, J.; FAURE-BIRCHEM, E.; Fuels and Engines, Editions Technip, Paris, 1999.
- GÜRÜ, M.; KARAKAYA, U.; ALTIPARMAK, D.; ALICILAR, A.; Improvement of diesel fuel properties by using additives, *Energy Conversion and Management*, v. 43, p. 1021-1025, 2002.
- LADOMMATOS, N.; PARSI, M.; KNOWLES, A.; The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions, *Fuel*, v. 75, p. 8-14, 1996.
- LEE, S.; TANAKA, D.; KUSAKA, J.; DAISHO, Y.; Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine, *JSAE Review*, v. 23, p. 407-414, 2002.
- LIOTTA, J. F. J.; MONTALVO, D. M.; The effect of oxygenated fuels on emissions from a modern heavy-duty diesel engine. SAE Technical Paper Series 932734.
- KITAMURA, T.; ITO, T.; SENDA, J.; FUJIMOTO, H.; Extraction of the suppression effects of oxygenated fuels on soot formation using a detailed chemical kinetic model, *JSAE Review*, v. 22, p. 139-145, 2001.
- MOORE, J. W.; MOORE, E. A.; Environmental Chemistry, Academic Press New York, São Francisco, London, 1976.
- SAX, N. I.; Industrial pollution. Van Nostrand Reinhold Company, 1974.
- SIDHU, S.; GRAHAM, J.; STRIEBICH, R.; Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels, *Chemosphere*, 2001, 42, 681-690.
- SJÖGREN, M.; RANNUG, H. L.; WESTERHOLM, R.; A multivariate statistical analysis of chemical composition and physical characteristics of ten diesel fuels, *Fuel*, v. 74, p. 983-989, 1995.
- WATANABE, H.; TAHARA, T.; TAMANOUCHI, M.; IIDA, J.; Study of the effects on exhaust emissions in direct injection diesel engines: Effects of fuel injection system, distillation properties and cetane number, *JSAE Review*, v. 19, p. 21-26, 1998.