

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Investigação de Propriedades do Sistema Etanol-Diesel-Biodiesel Aditivado com Tensoativo para Aplicação como Combustível Alternativo

AUTORES:

*Alessandra F. Acyoly¹, Manoel R. Fernandes¹, Afonso A. D. Neto¹, Eduardo L. B. Neto¹, Maria Carlenise P.A. Moura¹, Tereza N. C. Dantas²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Investigação de Propriedades do Sistema Etanol-Diesel-Biodiesel Aditivado com Tensoativo para Aplicação como Combustível Alternativo

Abstract

Demand in diesel oil as an energy source is increasing day by day, and the environmental laws concerning gases emissions from fossil fuels burning are becoming restrictive. Therefore, the development of alternative fuels (derived from sugar cane and vegetable oils) is increasing as a way to reduce the gas and particulate emissions and the consumption of diesel oil. It is well known that the properties of biodiesel, produced by transesterification of vegetable oils, are very similar to the ones of diesel oil, so its utilization does not cause problems to diesel engines. Its use reduces emissions of: carbon particles, carbon monoxide, sulfide oxides and polycyclic aromatic hydrocarbons. With the objective to reduce these emissions and the use of diesel oil, ethanol was added to a mix composed by diesel oil, biodiesel and surfactant. The surfactant was used to enhance ethanol solubility in diesel oil because it is not soluble by itself, increasing the stability of the developed mix. The obtained results showed that the solubility of ethanol increases with increasing biodiesel ratio. The following physical-chemical properties were evaluated: density, viscosity, cetane index and flash point. The results were compared with the values established by ANP Resolution No. 7/2008 regarding to biodiesel fuel specifications.

Introdução

A crescente demanda por óleo diesel como fonte energética automotiva e a imposição da legislação para redução das emissões oriundas dos combustíveis fósseis, incentiva a pesquisa por formas alternativas de energia, e a origem dessas formas alternativas provem principalmente da biomassa, como os óleos vegetais e a cana de açúcar. Essas duas alternativas tem se mostrado promissoras na utilização como combustível já que as emissões geradas por eles são reaproveitadas na respiração dos vegetais que lhe dão origem, sendo assim chamadas de renováveis. O Etanol é uma substância orgânica que, no Brasil, é atualmente bastante utilizado como combustível. Já o Biodiesel, produto da transesterificação de óleos vegetais, possui propriedades físico-químicas análogas ao óleo diesel, podendo ser utilizado no lugar deste sem precisar que sejam feitas alterações no motor. Além disso, com a adição de tensoativo na formulação, pretende-se que o etanol se torne mais solúvel no sistema já que o mesmo é insolúvel no óleo diesel. O biodiesel além de ser adicionado para reduzir a quantidade de óleo diesel no sistema, auxilia na solubilidade do etanol devido a presença do grupo éster na sua estrutura, que possui afinidade com a função álcool. Deste modo, foram desenvolvidas formulações de óleo diesel aditivadas com biodiesel, etanol e tensoativo, em várias proporções, para que tivessem suas propriedades físico-químicas testadas, e qualificá-las para o uso em motor diesel com base nos resultados obtidos.

Metodologia

1. Obtenção dos Sistemas Aditivados

Os sistemas foram obtidos através da mistura de quantidades determinadas de etanol, óleo diesel, biodiesel e tensoativo T30, com a medição da massa de cada componente em uma balança analítica e mistura com o auxílio de um agitador magnético.

2. Análise da Solubilidade de Etanol

A solubilidade foi verificada por titulação. Fixando uma quantidade de tensoativo, óleo diesel e biodiesel, o etanol foi adicionado até que a turbidez fosse visualizada, sinal que a solubilidade máxima do sistema foi alcançada e que a formação de micelas suficientemente pequena para manter o sistema estável foi ultrapassada. Segundo os autores FERNANDO S. e HANNA M., o biodiesel funciona como um tensoativo em relação ao diesel e ao etanol. Uma vez que etanol fica 'preso' ao redor das moléculas de biodiesel e tensoativos, quando em excesso, pode vir a aumentar o tamanho das micelas e então sair da região de microemulsão e se tornar uma emulsão, mistura que pode ser caracterizada por ser instável e turva.

Foram plotados diagramas, fração de etanol em função da fração de biodiesel. Os pontos mostrados foram os que apresentaram limite na solubilidade do etanol na mistura. Para que o diagrama fosse considerado eficiente, os pontos deveriam mostrar uma solubilidade de etanol razoavelmente alta na mistura.

O objetivo é que com a adição de tensoativo na formulação, o etanol se torne mais solúvel no sistema já que o mesmo é insolúvel no óleo diesel. O biodiesel além de ser adicionado para reduzir a quantidade de óleo diesel no sistema, auxilia na solubilidade do etanol devido a presença do grupo éster na sua estrutura, que possui afinidade com a função álcool.

3. Verificação da Estabilidade

A estabilidade foi verificada deixando-se uma pequena quantidade de amostra (aproximadamente 6 ml) em repouso durante um mês. As amostras que se apresentaram translúcidas após esse tempo foram consideradas ideais para as análises físico-químicas, pois apresentaram características de microemulsão (sistema formado por gotículas e micro-homogêneos, ou seja, homogêneas a nível visual). As que apresentaram separação de fases foram rejeitadas, pois é sábio que suas propriedades se modificam facilmente devido a instabilidade dessas formulações.

4. Viscosidade

A viscosidade foi analisada no reômetro Haake-Mars, utilizando o método da variação contínua da taxa de rotação, método ideal para fluidos newtonianos e pouco viscosos. O método utiliza um cilindro para medição e um vaso para inserção da amostra. O gráfico obtido como resposta mostra a viscosidade em função da rotação, e da tensão em função da rotação. O ideal é que os gráficos mostrem uma tendência linear para a viscosidade e constante para a tensão, característica de fluidos newtonianos. O ensaio realiza 100 medições da viscosidade e da tensão em função da taxa de rotação do cilindro, e o valor considerado é a média.

Na resolução da ANP nº 7 para utilização de biodiesel como combustível, a viscosidade ideal é de 3 a 6 cSt. Já para a resolução nº 15 para utilização do óleo diesel, o valor a ser considerado ideal está na faixa de 2 a 5 cSt.

5. Densidade

A picnometria foi o método utilizado para medição da viscosidade. Para tal, é utilizado um picnômetro, um recipiente de vidro com rolha esmerilhada, vazada por tubo capilar, que permite seu completo enchimento com líquidos. A capacidade volumétrica do instrumento é, portanto, facilmente determinável pela pesagem de um líquido tomado como padrão de densidade na temperatura de operação. Pela resolução ANP nº7 para utilização de biocombustíveis, o valor ideal é entre 0,85 e 0,9 g/cm³.

6. Ponto de Fulgor

Trata da medida da temperatura na qual um combustível liberta gás suficiente para que se torne inflamável a partir de uma fonte de ignição.

A análise do ponto de fulgor foi feita no equipamento Petrotest PM-4 Semi-Automático para teste de Ponto de Fulgor com vaso fechado de acordo com o método Pensky-Martens. Nele é inserido 70 ml da mistura e em um certo intervalo de tempo, uma pequena chama é inserida para dentro do vaso. O vaso possui taxa de calor regulável e constante. Quando a chama apagar, significa que a mistura atingiu o ponto de fulgor. A chama se apaga pois a quantidade de ar atmosférico que entra em contato com a amostra quando o vaso é aberto é muito maior do que a quantidade de vapor liberado pelo combustível.

Seu valor diz respeito principalmente a segurança do combustível, em relação a transporte e armazenamento. E caso o valor seja muito baixo, indica a presença de compostos voláteis.

7. Índice de Cetano

Trata-se de uma estimativa matemática para a medição do número de cetano através da destilação e da densidade do combustível. O método utilizado é descrito na norma ASTM D 976, pela equação conhecida como ICC de dois parâmetros.

$$ICC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554T_{50} + 97,803(\log T_{50})^2$$

Sendo : D = Densidade a 15°C e T_{50} = Temperatura de destilação de 50% do produto.

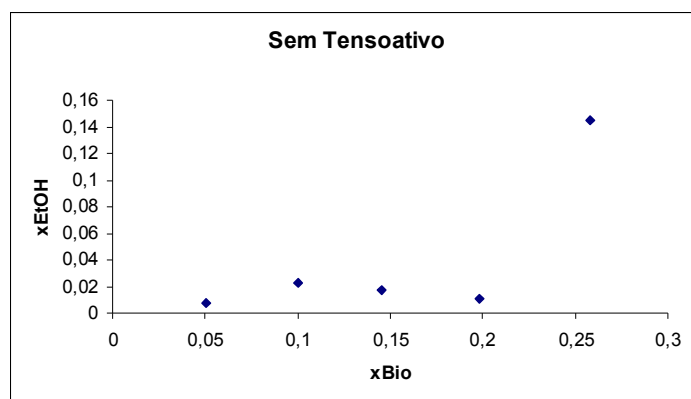
100 ml da amostra é posto em um mini-destilador e aquecido continuamente. Um termopar mede a temperatura do vapor antes de ser condensado. O valor para destilação de 50% da amostra é anotado. A solução da equação deve mostrar um valor acima de 42, estabelecido pela resolução ANP nº 15 para utilização do óleo diesel como combustível, para o número de cetano.

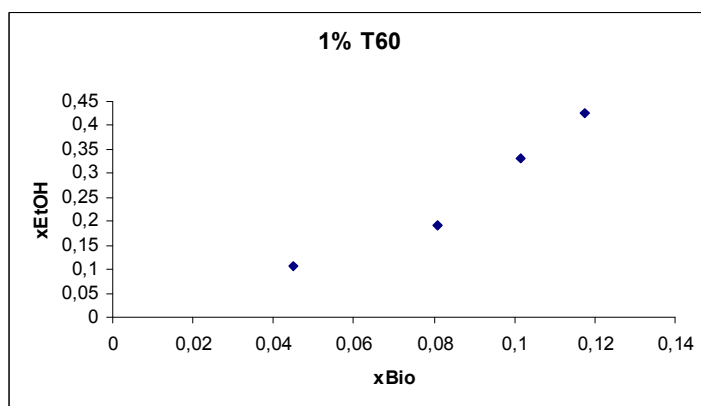
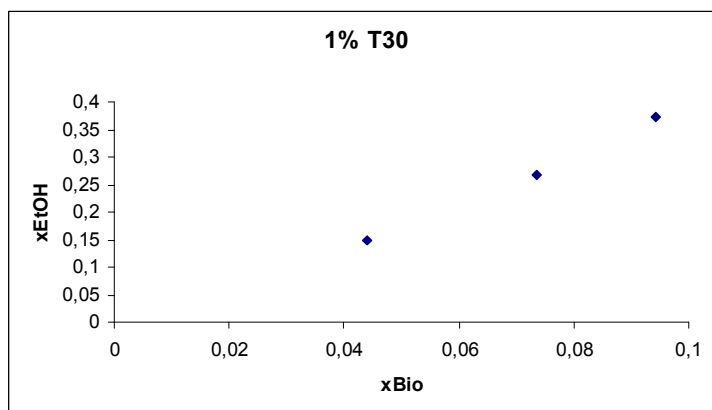
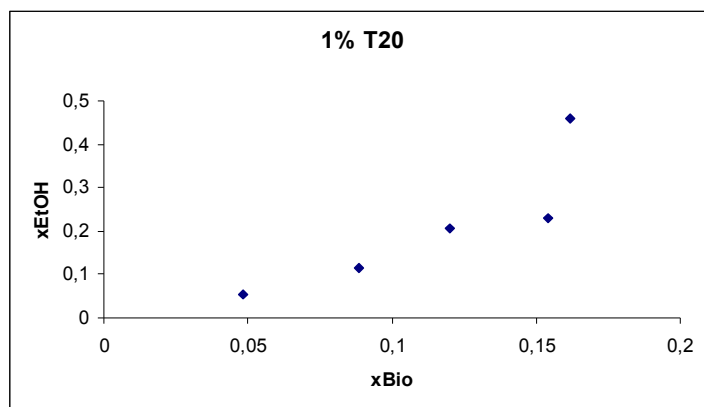
Na literatura, valores da densidade a 15°C se aproximam bastante do valor destes a 25°C. Além disso, a densidade do diesel varia de acordo com sua composição e origem, logo, o valor da densidade utilizado foi a temperatura ambiente, de 25°C.

Resultados e Discussão

1 Análise da Solubilidade de Etanol

Os gráficos obtidos foram os seguintes, para três diferentes casos: sem tensoativo, e com os tensoativos T20, T30 e T60.





A quantidade de tensoativo fixa para todos os sistemas foi de 1%. No eixo X temos a representação da fração de biodiesel na mistura e no eixo Y, a de etanol adicionada. Percebe-se que o tensoativo ideal para o caso é o T30, pois ele consegue solubilizar, para quantidade maiores que 15% de biodiesel, uma quantidade infinita de etanol, enquanto que nos outros casos, há um limite.

Isso pode ser explicado, pois o tensoativo T30 possui a estrutura molecular equilibrada para interagir com o etanol, o diesel e o biodiesel, permitindo que o etanol seja solúvel em grandes proporções.

No caso sem aditivo, há solubilidade infinita do etanol para quantidade de biodiesel de 30%. O biodiesel possui o grupo éster na sua estrutura, o que confere uma característica anfifílica, fazendo-o agir como um tensoativo, solubilizando o etanol no diesel quando em grandes proporções.

O sistema formado nos dois casos é micelar. Quando o diesel se apresenta como fase contínua (maior proporção), o etanol se agrupa no interior dessas micelas, o que confere a formulação uma

estabilidade termodinâmica, dependendo da concentração do etanol. Se o etanol se apresentar em maior proporção, o diesel é o que ocupa o interior das micelas.

2. Verificação da Estabilidade

No teste de estabilidade os seguintes pontos foram escolhidos: fração de biodiesel variando de 5% até 20%, fração de etanol variando de 10% até 20%, fração fixa de tensoativo em 1%, e o diesel a proporção restante, dependendo da formulação. Os pontos foram escolhidos com base no diagrama de solubilidade, verificando se os mesmos estavam na região homogênea.

Para o sistema sem tensoativo, o teste não foi necessário, já que a separação foi visualizada em no máximo 2 horas. No sistema com 1% T20, a estabilidade aumentou com o aumento da quantidade de biodiesel, mas mesmo assim apresentou um período curto de 2 dias. O mesmo ocorreu com o tensoativo T60. Sabe-se que o tensoativo T20 possui maior afinidade com a fase apolar do sistema devido a sua estrutura, o que faz com que interaja fracamente com a fase apolar, diminuindo assim a estabilidade do sistema. Com o tensoativo T60 ocorre o mesmo, mas sua afinidade é maior com a fase polar, sendo a fase apolar ligada fracamente a ele, o que também desestabiliza o sistema.

A quantidade de biodiesel na amostra também afetou a estabilidade do sistema. Para os tensoativos T20 e T60, o tempo de estabilidade das formulações aumentou com o aumento da proporção deste. Como o biodiesel tem afinidade com o etanol devido a presença da função éster na sua cadeia, quando em maior quantidade, a estabilidade do sistema tende a aumentar, pois o número de moléculas do éster presentes favorece a formação de mais micelas de menor tamanho, o que caracteriza um sistema microemulsionado.

O sistema que apresentou estabilidade ideal foi o composto com o tensoativo T30. A quantidade de tempo suportada pelo sistema foi superior a 1 mês (prolongados até 2), e verificou-se que não houve separação de fases, característica ideal de combustíveis aditivados. A justificativa é a mesma utilizada para a solubilidade do sistema, a estrutura do tensoativo favorece que o sistema de mantenha estável por mais tempo.

A estabilidade foi o fator decisivo para escolha do tensoativo que viria a compor o sistema, já que ela determina por quanto tempo o combustível pode ficar armazenado sem que haja alterações nas suas propriedades.

3. Viscosidade

A viscosidade foi testada para os sistemas contendo o tensoativo T30, depois da verificação da estabilidade. Verificou-se os seguintes valores:

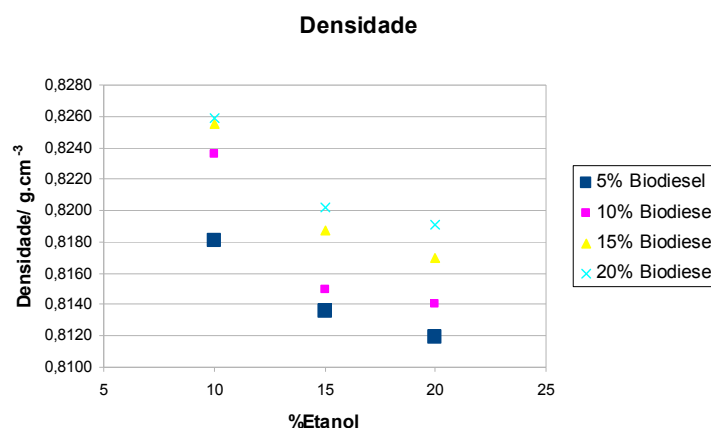
10% EtOH	Viscosidade/ cP	/cSt	15% EtOH	Viscosidade/ cP	/cSt
5% Biodiesel	2,4433	2,98664	5% Biodiesel	2,4607	3,024693
10% Biodiesel	2,48533	3,017626	10% Biodiesel	2,4567	3,014486
15% Biodiesel	2,85133	3,453813	15% Biodiesel	2,4046	2,936915
20% Biodiesel	2,50613	3,034307	20% Biodiesel	2,4046	2,931721

20% EtOH	Viscosidade/ cP	/cSt
5% Biodiesel	2,0648	2,5431667
10% Biodiesel	1,9577	2,4048402
15% Biodiesel	2,099	2,5693512
20% Biodiesel	2,3541	2,8740069

Os valores apresentam-se de maneira discrepante, mas aumentando com o aumento da quantidade de biodiesel e diminuindo com o decréscimo da quantidade deste na mistura. Como o valor representa a média das medidas é normal que uma variação seja visualizada. Como o valor mínimo para a utilização do óleo diesel é de 2 cSt e para o biodiesel 3 cSt, percebe-se que os sistemas se ajustam bem para os dois casos, já que alguns apresentam valores superiores a 3 e a maioria entre 2 e 3.

O ideal é que as misturas apresentem uma viscosidade entre 2 e 6 cSt (sendo o valor mínimo original da resolução para óleo diesel e o valor máximo da resolução para o biodiesel), já que a viscosidade altera a forma como o combustível queima no motor. Caso seu valor seja muito alto, o bico injetor não injetará uma quantidade suficiente de combustível na câmara de combustão, e caso seja baixo, o combustível fluirá facilmente, vazará e poderá reduzir a potência do motor.

4. Densidade



Para a densidade, uma tendência é mais fácil de ser visualizada, de seu valor ser crescente com o aumento da quantidade de biodiesel na mistura. Todos os valores apresentam-se abaixo do especificado pela resolução ANP nº 7 para utilização de biocombustíveis, mas muitos próximos e outros dentro da faixa dos valores de acordo com a resolução ANP nº 15 para utilização do óleo diesel. Os valores tenderam a decrescer com a adição do etanol, que possui densidade de 0,789 g/cm³. Com a adição do biodiesel, a tendência é aumentar, já que sua densidade é de 0,8763 g/cm³.

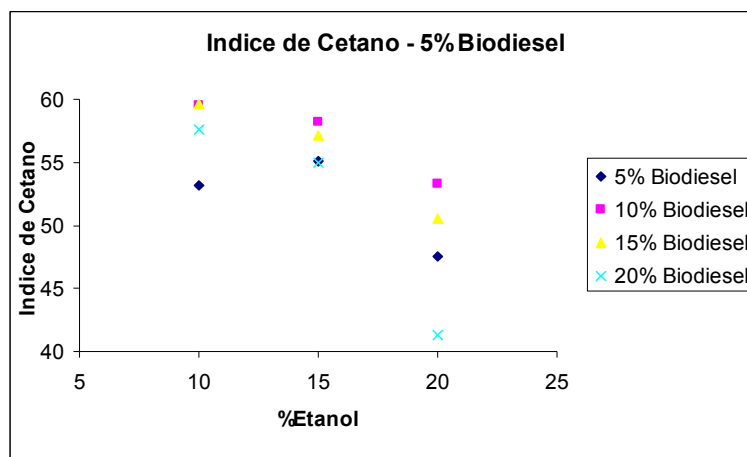
5. Ponto de Fulgor

A medição do ponto de fulgor foi realizada para verificar se as misturas apresentariam ou não valores abaixo da temperatura considerada ambiente (25°C). Constatou-se que, devido ao baixo ponto de fulgor do etanol, é provável que as misturas apresentem valores próximos a ele (13°C) tanto para a quantidade máxima quanto para a mínima de etanol na mistura. E esse fator foi confirmado, a chama de todas as amostras apagaram a temperatura ambiente, sem ser necessário o aquecimento delas.

Como o ponto de fulgor é uma propriedade que diz respeito apenas a segurança do combustível, principalmente se tratando de armazenamento e transporte, o seu valor é apenas quantitativo.

6. Índice de Cetano

Para os sistemas:



Verificou-se que os valores foram bem discrepantes, mas dentro da faixa do número de cetano para o óleo diesel, de acordo com a resolução ANP nº15. Percebe-se que com o aumento da quantidade de etanol, o valor do índice tende a diminuir, o que já seria esperado, pois o etanol tende a decrescer significativamente o valor da temperatura de destilação para 50% do produto. Apenas uma amostra apresentou valor abaixo de 42, o que mostra que os combustíveis possuem valores satisfatórios da estimativa.

Conclusões

O sistema que apresentou maior estabilidade e solubilidade foi o do tensoativo T30. Todos os valores das propriedades físico-químicas foram satisfatórios. A viscosidade mostrou valores discrepantes, devido a adição do etanol que tende a diminuir o valor da viscosidade dos sistemas. Mas mesmo assim, os valores foram próximos ao limite mínimo da resolução nº 7 da ANP. Na densidade os valores apresentaram-se mais próximos da resolução para utilização do óleo diesel, alguns dentro da faixa e outros bem próximos. O ponto de fulgor não apresentou valores acima da temperatura ambiente, mas isso não compromete a utilização dos sistemas como combustível.

O índice de cetano, considerada a análise mais importante, apresentou apenas um valor abaixo de 42 (sistema com 20% biodiesel e 20% etanol), e todos os outros acima. Já que essa estimativa é capaz de identificar preliminarmente a utilização dos sistemas como combustível, concluímos que todas as misturas apresentam, em nível de análises físico-químicas, características de combustíveis, já que são similares aos descritos nas resoluções.

Espera-se que esses dados representem de maneira preliminar que os sistemas micelares se comportarão de maneira eficiente em teste de bancada dinamométrica.

Agradecimentos

A ANP, ao NUPEG, ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, a UFRN, ao doutorando Manoel Reginaldo e ao orientador Prof. Afonso Dantas.

Referências Bibliográficas

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP n. 07. Rio de Janeiro, 2008. 7f.

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP n. 15. Rio de Janeiro, 2006. 12f.

BORUFF, P. A. *et al.* Evaluation of a Diesel Fuel – Ethanol Microemulsions. American Society of Agricultural Engineering, Michigan, n. 1, p 47-53, junho 1982.

DE-GANG, Li *et al.* Physical-Chemical Properties of a Ethanol-Diesel Blend Fuel and its Effect on Performance and Emissions of Diesel Engines. Renewable Energy, Shangai, n. 30, p 967-976, outubro 2004.

DE SOUZA, Tatiana Bittencourt. Revisão da equação de cálculo do índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná. Disponível em <dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/17492/1/Dissertação%20Tatiana.pdf>. Acesso em 25 maio 2009.

FERNANDO, S.; HANNA, M. Development of a Novel Biofuel Blend Using Ethanol-Biodiesel-Diesel Microemulsions: EB-Diesel. Energy & Fuels, Mississipi, n. 18, p 1695-1703, junho 2004.

HUANG, Jincheng *et al.* Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol–diesel blends. Applied Thermal Engineering, China, n.29, p 2484-2490, dezembro 2009.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. Manual do Biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. ISBN 978-85-212-0405-3.

KWANCHAREON, Prommes *et al.* Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. Fuel, Bangkok, n.86, p 1053-1061, novembro 2006.

RIBEIRO, Núbia M. *et al.* The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. Energy & Fuels, Salvador, n. 21, p 2433-2445, janeiro 2007.