

ESTUDO DE MISTURAS ENVOLVENDO BIODIESEL, ÓLEO FUSEL, ÓLEO DIESEL E ÁLCOOL ANIDRO: LEVANTAMENTO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

César Longhi¹, Tiaki Hirayama¹, Daniela Lopes¹,

LACIT / CEFET-PR, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901, 1- lfrossi@cefetpr.br

Pedro Ramos da Costa Neto¹, Luciano Fernando dos Santos Rossi¹,

LACIT/ DAQBI / PPGEM / CEFET-PR, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901

Resumo. *As fontes de energia não renováveis são atualmente responsáveis por 69% do consumo energético mundial. Além do problema da disponibilidade, a questão energética vem sendo agravada por fatos políticos marcantes, que envolvem principalmente os países produtores de petróleo, gerando enormes impactos econômicos de consequências imprevisíveis. No Brasil, grande parte do transporte utiliza o óleo diesel. Cerca de 80% da poluição nas grandes cidades é proveniente do escapamento de veículos, sendo o gás carbônico o maior responsável pelas variações climáticas, decorrentes do efeito estufa. Os projetos relacionados a biocombustíveis, representam uma alternativa ambiental, econômica e social. O governo tem adotado como política a alteração do percentual de mistura de álcool anidro à gasolina, na faixa entre 20% e 25%, devido a questões ambientais. Esta substituição assegura uma redução das emissões de dióxido de carbono e um aumento na produção de álcool. A produção de açúcar e álcool a partir da cana gera uma série de subprodutos, como o bagaço e o óleo fúsel, permitindo um aproveitamento quase completo da matéria-prima. Para cada 1000 litros de etanol produzidos sobram 2,5 litros de óleo fúsel. Considerando que são produzidos aproximadamente quinze bilhões de litros de etanol por ano no Brasil, temos uma quantidade razoável de óleo fúsel no mercado. Neste trabalho foram preparadas misturas binárias e ternárias, à temperatura ambiente, de óleo diesel, óleo fúsel, etanol anidro e biodiesel (utilizou-se um alto percentual de óleo diesel, variando-se a porcentagem dos demais componentes), com o objetivo de levantar algumas propriedades termodinâmicas (tais como o poder calorífico e a massa específica). Essas informações são importantes quando da possível aplicação das misturas no acionamento de motores de combustão interna do ciclo diesel, estacionários ou não.*

Palavras-chave: Biodiesel, óleo fúsel, óleo diesel

1. INTRODUÇÃO

1.1 Fontes alternativas de energia

A diversificação da matriz energética, no setor de transportes, indica a necessidade de desenvolvimento de novos combustíveis, em especial os de origem renovável. No Brasil diversas alternativas de formulação são possíveis devido à variedade de matérias primas disponíveis em nosso território. As perspectivas de aumento do uso de energia renovável nos Estados Unidos, Europa e Ásia nos próximos anos devem tornar o Brasil o maior exportador mundial de álcool. As projeções são de que os países europeus venham a consumir entre 19 e 20 bilhões de litros/ano do produto até 2010, e os EUA, cerca de 20 bilhões de litros/ano até 2014. Além disso, o Japão já manifestou interesse em importar álcool do Brasil para misturar à gasolina (Radiobrás, 2003).

A produção de açúcar e álcool a partir da cana gera uma série de subprodutos que permite um aproveitamento completo da matéria prima. Esse aproveitamento é de elevada importância para os países produtores de cana-de-açúcar como o Brasil. Como subprodutos temos o bagaço de cana e o óleo fúsel. Para cada 1000 litros de etanol produzidos sobram 2,5 litros de óleo fúsel. Considerando que são produzidos aproximadamente quinze bilhões de litros de etanol por ano no Brasil, temos uma quantidade de 37,5 milhões de litros de óleo fúsel no mercado. Quanto à utilização do óleo fúsel, podemos citar algumas informações: Segundo a COCAMAR (Cooperativa dos produtores de álcool de Maringá-PR), o preço do óleo fúsel oscila em torno de 70% do valor do preço do álcool anidro. As empresas que compram o óleo fúsel destilam-no em colunas, gerando álcoois destinados à produção de solventes para tintas e vernizes, insumos para a indústria de cosméticos, uso para limpeza de máquinas fotocopadoras, etc.

Segundo a COOPCANA, (Cooperativa Agrícola Regional de Produtores de Cana do Paraná) o óleo fúsel tem um valor comercial bastante razoável, custando aproximadamente R\$580,00 a tonelada. A principal aplicação é a separação do componente álcool isoamílico, o qual é matéria prima para produtos farmacêuticos, como sabonetes, e para a produção de acetato de amila, fixador para a indústria de perfumes e agente purificador do ácido fosfórico.

A Tabela (1) apresenta a distribuição aproximada do consumo mundial por fonte de energia:

Tabela 1. Distribuição mundial de fontes primárias de energia.

Fonte	(%)
Petróleo	35,8
Carvão	23,7
Gás natural	20,1
Renovável	11,1
Hidro	2,3
Nuclear	6,6
Outras	0,4

Observa-se que os elementos não renováveis são os principais combustíveis utilizados pela sociedade, o que agrava ainda mais a condição futura de disponibilidade de energia, dado que são recursos finitos. As fontes não renováveis são atualmente responsáveis por 69% do consumo energético, enquanto que as renováveis por 31%. Esta distribuição de utilização está baseada não apenas na disponibilidade e na capacidade técnica para explorá-las, mas sobretudo na sua viabilidade econômica. O esgotamento dos recursos não renováveis impulsionará o uso de outras formas de energia, mais viáveis sob o ponto de vista técnico, estratégico e ambiental, até o momento não aplicadas em larga escala por apresentarem maiores custos que a utilização dos combustíveis derivados do petróleo.

1.2 O óleo diesel

O diesel obtido do refino do petróleo, é responsável pela alimentação da esmagadora maioria da frota mundial de caminhões e ônibus. O Brasil optou por escoar grande parte de sua produção industrial e agrícola utilizando a malha rodoviária, em detrimento de ferrovias e hidrovias. O mesmo se verifica para o transporte coletivo de passageiros. Como consequência direta, o país possui uma grande frota de caminhões e de ônibus com motores a diesel, implicando em uma grande demanda de óleo diesel, derivado do petróleo. O consumo de petróleo no Brasil é comandado pela demanda de óleo diesel. No processo de produção de óleo diesel surge a gasolina como subproduto, sendo que a produção obrigatória de gasolina corresponde a metade do óleo diesel produzido (www.udop.com.br, 2003). Consequentemente, um programa eficaz de utilização de combustíveis alternativos deve estar voltado, principalmente, à substituição do óleo diesel.

1.3 O óleo fúsel

O óleo fúsel é a porção menos volátil obtida durante a destilação do álcool etílico (Nascimento et al., 2000), (Vauclair, 1996). Trata-se de uma solução de álcoois superiores, os quais contêm entre 3 e 6 átomos de carbono, podendo apresentar ainda metano, etanol e água (Siquieroli, 2003). No óleo fúsel também é possível encontrar-se álcoois com mais de seis átomos de carbono, porém com concentrações menores que 0.5%.

A proporção dos componentes do óleo fúsel pode apresentar variações conforme a matéria-prima e o processo de obtenção do etanol. Via de regra, o principal constituinte do óleo fúsel é o álcool isoamílico (Vauclair, 1996). Dependendo da proporção dos componentes do óleo fúsel, pode-se ter misturas azeotrópicas, isto é, misturas que apresentam ponto de ebulição constante, comportando-se como se fossem substâncias puras. Desta forma, processos convencionais de destilação não conseguem separar os componentes do óleo fúsel. Neste caso, a separação é feita por membranas seletivas (Ferreira, et al., 2000).

O óleo fúsel é um líquido viscoso, incolor ou levemente amarelado, de odor bastante intenso, (Nascimento et al., 2000). Cerca de 60% do óleo fúsel tem ponto de ebulição entre 122°C e 138°C.

O óleo fúsel é produzido não apenas na fermentação da cana-de-açúcar para a produção de etanol, mas também está presente em pequena quantidade em várias bebidas alcoólicas, podendo sua concentração variar entre 0 e 2200 ppm nas cervejas (www.mbaa.com, 2003).

A principal aplicação atual para o fúsel é a separação do álcool isoamílico, o qual é matéria-prima para a produção de acetato de amila ou isoamila, fixador para a indústria de perfumes e agente purificador para ácido fosfórico (Siquieroli, 2003).

1.4 Presente trabalho

Neste trabalho, o óleo fúsel foi misturado a outros compostos como o álcool anidro, o biodiesel de óleo de soja, e ao óleo diesel. Foram analisadas essas misturas e, para as misturas mais estáveis (aparência mais límpida), foram levantadas algumas propriedades termodinâmicas (o poder calorífico e a massa específica).

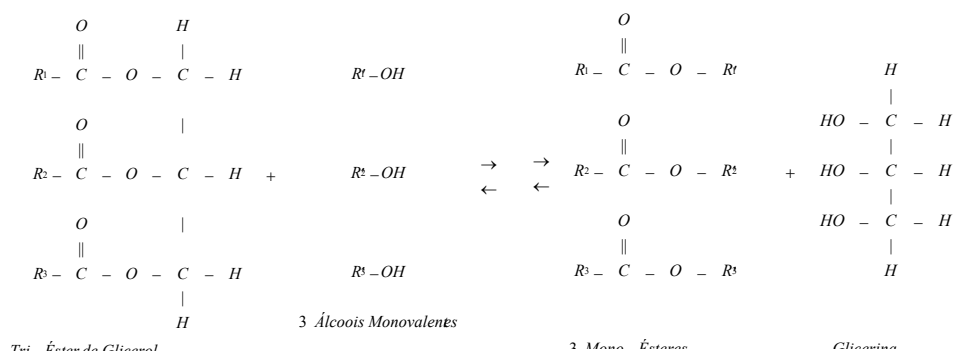
Uma continuação deste trabalho será a utilização dessas misturas em uma bancada dinamométrica, instalada no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT), do CEFET-PR, para a determinação das curvas de desempenho do motor (torque, potência) e de consumo desse combustível alternativo.

2. ESTUDO E DEFINIÇÃO DAS MISTURAS

2.1 Reações de Transesterificação

Os tri-ésteres de glicerol presentes nos óleos vegetais *in natura* necessitam passar por transformações químicas para que possam ser empregados como combustíveis. O processo de transesterificação, também denominado de alcoólise, consiste na conversão de um éster em outro pela reação com um álcool. A reação de transesterificação encontra-se representada abaixo:

Figura (1). Reação de transesterificação.



A reação acima se encontra representada de forma simplificada, supondo-se haver a transesterificação completa dos três grupos hidroxila.

Diferentes tipos de álcoois podem ser empregados na transesterificação. Se for utilizado o metanol, a reação de transesterificação é denominada de metanólise, obtendo-se um éster metílico (Rabelo, 2002). Em contrapartida, se for empregado o etanol, a reação passa a ser chamada de etanólise e o éster assim obtido é um éster etílico. O éster de mais fácil para obtenção é o metílico, apresentando ainda como vantagens o fato de queimar de forma limpa e de ter um desempenho e modo de combustão equivalentes ao diesel convencional. Os ésteres apresentam diferentes características de acordo com o tipo de óleo vegetal empregado como reagente na transesterificação (Rabelo, 2002). Os ésteres metílicos e etílicos de óleos saturados apresentam acentuada fluidez e um índice de cetano superior a 60. Os ésteres obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos de saturação intermediária têm altos índices de cetano, geralmente superiores a 50, atestando o excelente poder carburante da mistura. Os ésteres derivados de óleos insaturados têm menor índice de cetano, em torno de 40, e sua combustão incompleta gera uma série de compostos que podem contaminar o lubrificante.

O óleo vegetal e o álcool empregados na transesterificação dependem fundamentalmente de sua disponibilidade. Na Europa obtém-se o biodiesel a partir de óleo de colza ou de girassol e de metanol, enquanto que nos Estados Unidos utilizam-se o óleo de soja e o metanol. O Brasil, devido a sua extensão territorial, diversidade climática e riqueza de solos, possibilita o cultivo de inúmeras variedades de oleaginosas adaptadas a cada região (www.dasa.com.br, 2003).

Apesar do Brasil ser o segundo maior produtor mundial de soja e esta variedade de planta oleaginosa ser produzida em escala industrial, com alta produtividade, outras variedades disponíveis no país se prestam perfeitamente para a produção do biodiesel, como é o caso do girassol, amendoim, algodão, dendê e milho, dentre outras (Rabelo, 2002). Pode-se empregar, inclusive, óleo usado em fritura, o qual constitui um rejeito de restaurantes e residências de baixo valor comercial.

Quanto ao álcool empregado na transesterificação de triglicerídeos, vários experimentos têm sido relatados sobre a utilização de metanol e de etanol para a obtenção de mono-ésteres. Os ésteres etílicos e metílicos apresentam desempenhos operacionais semelhantes (www.dasa.com.br, 2003). A opção preferencial para o Brasil deve ser o éster etílico, visto que o etanol é produzido localmente em larga escala, a custos competitivos e gerando empregos e renda rural, enquanto que o etanol necessita ser importado e apresenta maior toxicidade.

Surge ainda a possibilidade de empregar o óleo fúsel nas reações de transesterificação para a obtenção do biodiesel. A viabilidade econômica da substituição do etanol e do metanol pelo fúsel deve ser criteriosamente estudada, pois os álcoois nele presentes são de maior peso molecular e reagem mais lentamente com os tri-ésteres de glicerol. Assim, o processo de produção por bateladas empregando o óleo fúsel como matéria-prima é mais lento e demanda maior energia. Os ésteres obtidos do fúsel também tenderão a ser mais viscosos e menos voláteis que os ésteres etílicos e metílicos.

2.2 Procedimento experimental

Nesta primeira etapa verifica-se se as misturas permanecem estáveis, homogêneas e sem turbidez. Inicialmente as misturas foram realizadas com uma porcentagem alta de óleo diesel, variando-se a porcentagem para os demais componentes, conforme Tabela (2). Nessa tabela pode-se observar que as amostras resultaram turvas, com exceção das misturas compostas apenas por biodiesel e óleo diesel (Amostra M) e amostras de etanol anidro e óleo fúsel (Amostra N).

Este comportamento das substâncias quanto à dificuldade de miscibilidade era esperado. O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos, constituindo uma mistura de moléculas apolares. Os mono-ésteres que constituem o biodiesel etílico também são compostos predominantemente apolares, com propriedades semelhantes às do óleo diesel. Assim, constatou-se experimentalmente que o óleo diesel e o biodiesel etílico podem ser misturados em qualquer proporção, resultando soluções estáveis e não turvas.

Tabela 2. Porcentagens de Componentes e Análise de Turbidez

Amostra	Diesel (%)	Fúsel (%)	Etanol anidro (%)	Biodiesel etílico (%)	Turbidez
A	95	--	5	--	Turvo
B	90	--	10	--	Turvo
C	98	2	--	--	Turvo
D	95	5	--	--	Turvo
E	--	10	--	90	Levem. Turvo
F	90	3	--	7	Turvo
G	90	5	5	--	Turvo
H	90	3	7	--	Turvo
I	--	4	--	96	Turvo
J	97	3	--	--	Turvo
K	90	1	--	9	Levem. Turvo
L	--	3	--	97	Levem. Turvo
M	--	50	--	50	Não turvo
N	50	--	50	--	Não turvo

O etanol anidro e o óleo fúsel também apresentaram miscibilidade para qualquer proporção, resultando em soluções não turvas. Isto se deve ao fato do óleo fúsel ser uma mistura de álcoois superiores, de mesma função química que o etanol anidro, porém de maior peso molecular.

A dificuldade de miscibilidade foi visível nas misturas de compostos polares com compostos apolares para a obtenção de combustíveis. Pequenas adições de óleo fúsel ao óleo diesel, na faixa de 0.5%, são suficientes para que a mistura resulte turva. O biodiesel etílico torna-se turvo quando misturado com 3% de óleo fúsel. O etanol anidro apresentou uma melhor miscibilidade com o óleo diesel se comparado com o óleo fúsel. Este fato parece contrariar as expectativas, pois o óleo fúsel é constituído por moléculas de maior peso molecular que o etanol, devendo ser menos polar e, portanto, apresentar uma melhor miscibilidade com o óleo diesel. Supõe-se que este comportamento é ocasionado pelos traços de água presentes no óleo fúsel. Experimentos realizados por (Santos, 2001) com o uso de sais higroscópicos para a retirada da água do óleo fúsel também resultaram em misturas turvas.

As amostras foram deixadas em repouso durante duas semanas, a fim de serem analisadas quanto à estabilidade. A amostra contendo 97% de biodiesel etílico e 3% de óleo fúsel, assim como a mistura ternária contendo 90% de diesel, 9% de biodiesel e 1% de fúsel, deixaram de ser turvas, porém houve uma separação de fases, com a deposição de sedimentos transparentes e incolores aderidos no fundo dos tubos de ensaio. Devido à apresentação de turbidez nas amostras realizadas, verificou-se a necessidade de filtragem com papel filtro comum. Houve uma melhora substancial da miscibilidade após a filtragem, tanto para misturas binárias quanto para misturas ternárias, conforme os resultados mostrados na Tabela (3).

2.3 Transesterificação do óleo fúsel

Realizou-se a transesterificação do óleo de soja refinado comum, usando-se o óleo fúsel mediante um catalisador alcalino. Inicialmente, foi misturado a 2g de hidróxido de sódio, no estado sólido, catalisador da reação ao óleo fúsel (35ml), sendo agitados até ser obtida a completa dissolução.

Esta mistura, de óleo fúsel e catalisador, foi adicionada a 100 ml de óleo de soja refinado em um balão volumétrico. Dentro do balão colocou-se um agitador magnético. No bocal do balão volumétrico foi acoplada uma serpentina de resfriamento, a fim de evitar a perda dos vapores dos álcoois que se desprendem da mistura ao ser aquecida. Os vapores condensados na serpentina, gotejam novamente na mistura em reação. Como o fundo do balão apresenta uma pequena área de contato com a base de aquecimento, utilizou-se uma folha de papel alumínio para aumentar a área de transferência de calor.

Tabela 3. Resultados das misturas após filtragem

Amostra	Diesel (%)	Fúsel (%)	Etanol anidro (%)	Biodiesel etílico (%)	Turbidez
1	97	3	-	-	Não Turvo
2	90	1	-	9	Não Turvo
3	-	3	-	97	Não Turvo
4	90	5	5		Não Turvo
5	90	3	7	-	Não Turvo
6	90	1	9	-	Não Turvo
7	85	5	10	-	Turvo e 2 fases com bolhas
8	85	7	8	-	Turvo com bolhas
9	80	20	-	-	Não Turvo
12	85	15	-	-	Não Turvo mas mistura aderiu ao vidro
13	60	40	-	-	Turvo, imiscível com bolhas
14	50	50	-	-	Não Turvo
15	-	25	-	75	Não Turvo
16	90	10	-	-	Não Turvo
17	95	5	-	-	Não Turvo
18	90	10	-	-	Não Turvo
19	-	5	-	95	Não Turvo
20	90	5	-	5	Não Turvo
21	90	3	-	7	Não Turvo
22	90	5	5	-	Não Turvo
23	90	3	7	-	Não Turvo
24	90	1	9	-	Não Turvo

A mistura foi mantida em ebulição e em agitação durante aproximadamente 5 horas. Ao final deste período, neutralizou-se o catalisador, para evitar que ocorresse reação reversa com a diminuição da temperatura. A neutralização do hidróxido de sódio foi feita com ácido acético, agitando-se a mistura para facilitar a reação. A mistura foi então transferida para um balão de decantação, e deixada em repouso, observando-se a formação de uma fase mais densa correspondente à glicerina, a qual foi descartada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela (4) apresenta os valores para as propriedades poder calorífico, em kJ/kg, e massa específica, em m³/kg, conforme obtidos do Tecpar.

Tabela 4. Propriedades termodinâmicas obtidas para algumas misturas.

Amostra	Diesel (%)	Fúsel(%)	Etanol anidro (%)	Biodiesel etílico (%)	Poder Calorífico [kJ / kg]	Massa específica [kg/m ³]
4	90	5	5	-	45.006	842
5	90	3	7	-	45.194	879
9	80	20	-	-	43.794	838
20	90	5	-	5	44.666	867

Na Tabela (5), pode-se observar o valor do poder calorífico de alguns compostos. Analisando-se as Tabelas (4) e (5), podemos observar que os valores obtidos para o poder calorífico das misturas de diesel, biodiesel etílico, álcool anidro e óleo fúsel, não ficam muito distantes dos valores para alguns combustíveis utilizados comercialmente. Isto pode atestar um potencial de utilização dessas misturas, principalmente, como substituto do óleo diesel. Outro aspecto importante refere-se ao fato de estarmos fazendo uso de um subproduto, que poderia ter destinação inadequada, se as condições não permitissem um tratamento convencional, para a utilização em motores de combustão interna.

Ensaaios continuam a ser feitos e a próxima etapa, como comentado anteriormente, será o uso das misturas obtidas, em uma bancada dinamométrica, para o levantamento de parâmetros de desempenho do motor (curvas de torque e de potência), além de emissão de poluentes.

Tabela 5. Valores de poder calorífico para alguns compostos.

Referência	Poder Calorífico [kJ / kg]
B20 (20% biodiesel, 80% diesel)	44.600
Diesel	45.377
Serragem de Madeira - Base Seca	19.000
Serragem de Madeira - Base Úmida 10%	9.000
Éster 1	40.000
Éster 2	39.800
Etanol Anidro	28.800

5. REFERÊNCIAS

<http://www.dasa.com.br>. Acesso em 29/04/2003.

Ferreira, L. et al., 2000, “Development of a new tool for the selection of pervaporation membranes for separation of fusel oils from ethanol/water mixtures”. Journal of Membrane Science.

<http://www.mbaa.com>. Acesso em 29/04/2003.

Nascimento, E. A., et al., 2000, “Análise dos Constituintes do Óleo Fúsel”, correspond. pessoal.

Pérez, E. R., Cardoso, D. R. e Franco, D. W., 2001, “Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel”, *Química. Nova*, Fev 2001, vol.24, no.1, p.10-12.

Rabelo, I. D., 2001. Estudo de Desempenho de Combustíveis Convencionais Associados a Biodiesel Obtido pela Transesterificação de Óleo Usado em Fritura. Dissertação de mestrado, PPGTE, CEFET-PR.

<http://www.radiobras.gov.br>. Acesso em 10/06/2003.

Santos, A. S., Valle, M. L. M., GIANNINI, R. G., 2001, “A Experiência Brasileira no Desenvolvimento de um Combustível Binário Álcool – Diesel”, Escola de Química, UFRJ.

Siquieroli, H., 08/07/2003, Correspondência Pessoal.

<http://www.udop.com.br>. Acesso em 10/06/2003.

Vauclair, C., Tarjus, H., Schaetzel, P., 1996. “Permselective properties of PVA – PPA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation”, Journal of Membrane Science.

6. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

STUDY OF MIXTURES INVOLVING BIODIESEL, FUSEL OIL, DIESEL OIL AND ALCOHOL: OBTENTION OF THERMODYNAMICS PROPERTIES

César Longhi¹, Tiaki Hirayama¹, Daniela Lopes¹,

LACIT / CEFET-PR, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901, 1- lfrossi@cefetpr.br

Pedro Ramos da Costa Neto¹, Luciano Fernando dos Santos Rossi¹,

LACIT/ DAQBI / PPGEM / CEFET-PR, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901

Abstract. The power plants are currently responsible for 69% of world-wide consumption of the energy. Beyond the problem of the availability, the energy question comes being aggravated for politicians facts, who mainly involve the producing market of oil, generating enormous economic impacts of unexpected consequences. In Brazil, great part of the transport uses the diesel oil. About 80% of the pollution in the great cities it is proceeding from the exhaust pipe of vehicles, being the carbonic gas the greater responsible for the climatic problems, specially, the greenhouse effect. Projects involving the biofuels, represent an environmental, economic and social alternative. The government has adopted politics involving alterations on the percentage of mixtures involving alcohol anidro to the gasoline, in the range between 20% and 25%,. This substitution assures a reduction of the emissions of carbon dioxide and an increase in the alcohol production. The production of sugar and alcohol from the sugar cane generates a series of by-product, as the bagasse and the fusel oil, allowing an almost complete exploitation of the raw material. For each 1000 liters of etanol produced 2,5 liters offusel oil remain. Considering that fifteen billion of liters of etanol per year, approximately, are produced in Brazil, we have a reasonable amount of fusel oil in the market. In this work binary and ternary mixtures had been prepared, of diesel oil, fusel oil, ethanol and biodiesel (one high percentage of diesel oil was used, varying its percentage), at the ambient temperature, with the objective of raising some thermodynamic properties (such as the calorific power and the specific mass). These information are important when of the possible application of the mixtures in the drive of internal combustion engines of the diesel cycle.

Key-words. Fusel oil, biodiesel, transesterification