

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS DE COMPOSTOS PRESENTES NO BIODIESEL E NO DIESEL: AVANÇOS NA FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PARA EVITAR PROBLEMAS DE ESCOAMENTO

AUTORES:

María Dolores Robustillo-Fuentes¹, Deise Fernanda Barbosa¹, Duclerc Fernandes Parra², Bruna Lessio³, Antonio José de Almeida Meirelles³, Pedro de Alcântara Pessôa Filho¹

INSTITUIÇÃO:

¹GenBio – Grupo de Engenharia de Bioprocessos, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil, ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), São Paulo, SP, Brasil, ³ExTrAE – Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA), Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, SP, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 7º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 27 a 30 de outubro de 2013, em Aracaju-SE. 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 7ºPDPETRO.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS DE COMPOSTOS PRESENTES NO BIODIESEL E NO DIESEL: AVANÇOS NA FORMULAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PARA EVITAR PROBLEMAS DE ESCOAMENTO

Abstract

Solid-Liquid equilibria for binary mixtures of ethyl oleate with n-decane, decylbenzene and dodecylcyclohexane (usual components of petroleum diesel) were analyzed by differential scanning calorimetry. Results show the presence of a eutectic transition in all cases. The system formed by ethyl oleate and decylbenzene additionally presents a eutectoid transition. The complex phase behavior of these mixtures may have unexpected impacts on the biodiesel performance at low temperatures and on the structure and properties of biodiesel compounds. The thermodynamic modeling considering immiscible solid phases and the Flory-Huggins equation for liquid-phase non-ideality yielded good agreement for those systems.

Introdução

O biodiesel é uma alternativa renovável para combustíveis derivados de petróleo. Ele consiste essencialmente numa mistura de componentes de ésteres de ácidos graxos obtidos por reação entre gorduras ou óleos e álcool em meio alcalino. Sua produção tem sido estimulada nos últimos anos devido a razões econômicas e de legislação ambiental. Misturas de diesel convencional e biodiesel são produtos geralmente distribuídos para utilização, para as quais o fator "B" indica a quantidade de biodiesel. Por exemplo, o combustível contendo 20% de biodiesel é rotulado como B20 e o biodiesel puro é chamado B100. O B20 pode ser geralmente utilizado sem modificação em motores. No entanto, o uso de biodiesel puro a baixas temperaturas é limitado pela cristalização dos seus componentes, conduzindo a problemas de garantia de escoamento e danos aos motores. A composição do biodiesel depende da fonte de biomassa e do álcool usado no processo de produção, normalmente metanol ou etanol. A maioria das fontes de biomassa tem quantidades mais expressivas de ácido esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2); o côco, com uma predominância de ácido láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), bem como a palma, com uma predominância de ácido palmítico (C16:0), são exceções. A modelagem termodinâmica apropriada do equilíbrio sólido líquido (SLE) ajudaria a escolha das matérias-primas de modo a produzir um biodiesel com uma composição favorável em ambientes frios, bem como a formulação, o transporte e o armazenamento de misturas diesel e biodiesel.

Em relação à modelagem termodinâmica destas misturas, a escassez de dados experimentais para verificar a confiabilidade do ajuste é um dos fatores que dificultam as previsões do comportamento de fases. Alguns autores analisaram compostos puros individuais e misturas binárias ou ternárias dos ésteres de ácidos graxos [1-2], mas poucos diagramas de fase de sistemas de ésteres de etila ou metila e componentes do diesel convencional foram obtidos. Exceções são as referências [3], [4] e [5], em que misturas de miristato de etila e p-xileno, bem como de ésteres metílicos de ácidos graxos com alcanos pesados e compostos poliaromáticos, respectivamente, foram estudadas.

Por outro lado, a existência do fenômeno de polimorfismo [6], isto é, a existência de duas ou mais formas cristalinas do mesmo composto, com diferentes pontos de fusão [7], e a descrição da fase

sólida (eutética, peritética ou solução sólida) é também um fator relevante para a predição do equilíbrio sólido líquido.

Este estudo é uma continuação de outros trabalhos de pesquisa realizados sobre o estudo das propriedades termodinâmicas e comportamento de fase de compostos orgânicos presentes no biodiesel e agora se estende a misturas de diesel / biodiesel. Neste trabalho analisaram-se, por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), misturas binárias de oleato de etila com n-decano, decilbenzeno e dodecilciclohexano (componentes usuais do diesel de petróleo [8]). Os resultados mostram a presença de uma transição eutética em todos os casos. Um estudo mais detalhado das transições em fase sólida, observadas por meio de DSC, revelou a existência de uma transformação eutetóide. O complexo comportamento de fase destas misturas pode ter impactos inesperados no desempenho do biodiesel a baixas temperaturas e na estrutura e propriedades dos compostos do biocombustível. A modelagem termodinâmica para esses sistemas, considerando fases sólidas imiscíveis e a equação de Flory-Huggins para a não-idealidade da fase líquida, foi satisfatória.

Metodologia

Materiais. As propriedades e os fornecedores dos compostos utilizados no presente trabalho (oleato de etila, n-decano, decilbenzeno e dodecilciclohexano) são apresentados na Tabela 1. O equipamento de calorimetria exploratória diferencial foi calibrado com índio, naftaleno, ciclo-hexano e n-decano; suas purezas e fornecedores são também apresentados na Tabela 1. Nenhuma purificação adicional foi realizada. As análises foram realizadas no equipamento comercializado pela Mettler Toledo modelo DSC822e e as massas foram medidas em uma balança Sartorius.

Tabela 1. Propriedades e fornecedores dos compostos utilizados nos experimentos.

Nome químico	Fornecedor	Pureza	Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Oleato de etila	Sigma Aldrich	≥ 0.98	310.53
Decilbenzeno	Sigma Aldrich	≥ 0.98	218.38
Dodecilciclohexano	TCI America	≥ 0.98	252.49
Índio*	TA Instruments	0.9999	114.80
Naftaleno*	Merck	≥ 0.99	128.17
Ciclohexano*	Merck	≥ 0.99	84.16
n-decano*	Sigma Aldrich	≥ 0.99	142.28

* Compostos utilizados para calibrar o aparelho de DSC.

Métodos. O procedimento para a obtenção do perfil de temperatura por meio da calorimetria exploratória diferencial foi o mesmo utilizado em trabalho anterior [2]:

(1) Pesavam-se entre 2 e 5 mg da mistura, que eram colocados em recipientes de alumínio herméticos.

(2) A amostra era aquecida aproximadamente 15 K acima da temperatura de fusão do componente puro com maior ponto de fusão.

(3) A amostra era esfriada a uma taxa de resfriamento de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até 25 K abaixo da temperatura do composto puro de menor ponto de fusão e equilibrada a essa temperatura por 10 min.

(4) A amostra era aquecida a uma taxa de aquecimento de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até fusão completa.

Nitrogênio (99,99% de pureza) era alimentado à vazão de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura de transição foi considerada como aquela correspondente ao mínimo absoluto do fluxo de calor no

termograma de aquecimento. Os resultados foram obtidos usando o software comercial fornecido pela TA Instruments.

Modelagem termodinâmica. Diferentes situações podem ser encontradas em equilíbrio sólido-líquido: os compostos podem ser imiscíveis, total ou parcialmente miscíveis em fase sólida. A condição de equilíbrio termodinâmico para um determinado componente i , considerando-se desprezível a influência da pressão sobre as propriedades das fases densas, é a seguinte:

$$x_i \gamma_i^L f_i^L(T) = z_i \gamma_i^S f_i^S(T) \quad (1)$$

Em que x e z correspondem à fração molar de i na fase líquida e sólida, respectivamente; γ é o coeficiente de atividade e f_i é a fugacidade do componente puro à temperatura de sistema, na fase líquida (L) ou sólida (S).

A relação entre a fugacidade do composto puro em ambas as fases pode ser calculado por meio de:

$$\ln\left(\frac{f_i^L(T)}{f_i^S(T)}\right) = -\int_{T_f}^T \frac{\Delta_{fus} H}{RT^2} dT \quad (2)$$

A entalpia de fusão depende da temperatura de acordo com a equação:

$$\Delta_{fus} H_i(T) = \Delta_{fus} H_i(T_f) + \int_{T_f}^T \Delta_{fus} C_{p_i} dT \quad (3)$$

A análise das informações da fase sólida, para os sistemas estudados neste trabalho, mostra que não há formação de soluções sólidas ou complexos em fase sólida (tais como peritéticos). Portanto, a descrição da linha de *liquidus* pode ser feita usando a equação (1) e considerando a fase sólida constituída por um composto puro. Considerando-se a entalpia de fusão constante no intervalo de temperatura, obtém-se:

$$\ln(a_i^L) = -\frac{\Delta_{fus} H_i(T_f)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) \quad (4)$$

Para uma determinada composição da fase líquida, a equação (4) é aplicada a todos os compostos presentes; a temperatura de fusão é a temperatura mais alta calculada. A não-idealidade da fase líquida foi calculada por meio do modelo de Flory-Huggins:

$$\ln(a_i^L) = 1 + \ln(\phi_i) - v_i \sum_j \frac{\phi_j}{v_j} + v_i \left(\sum_j \chi_{ij} \phi_j - \sum_j \sum_{k>j} \chi_{jk} \phi_j \phi_k \right) \quad (5)$$

As frações volumétricas são calculadas por meio:

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j} \quad (6)$$

E as somas são realizadas sobre todos os compostos.

Resultados e Discussão

Dados experimentais. Os valores de pontos de fusão dos compostos puros determinados neste trabalho por meio de DSC são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Pontos de fusão experimentais e entalpias de compostos puros.

Nome químico	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$\Delta H \text{ (KJ/mol)}$
Oleato de etila (1)	254.39	50.57
n-decano (2)	244.54	28.86
Decilbenzeno (3)	259.41	32.60
Dodecilociclohexano (4)	286.47	46.38

Os termogramas dos sistemas binários estudados são mostrados na Figura 1.

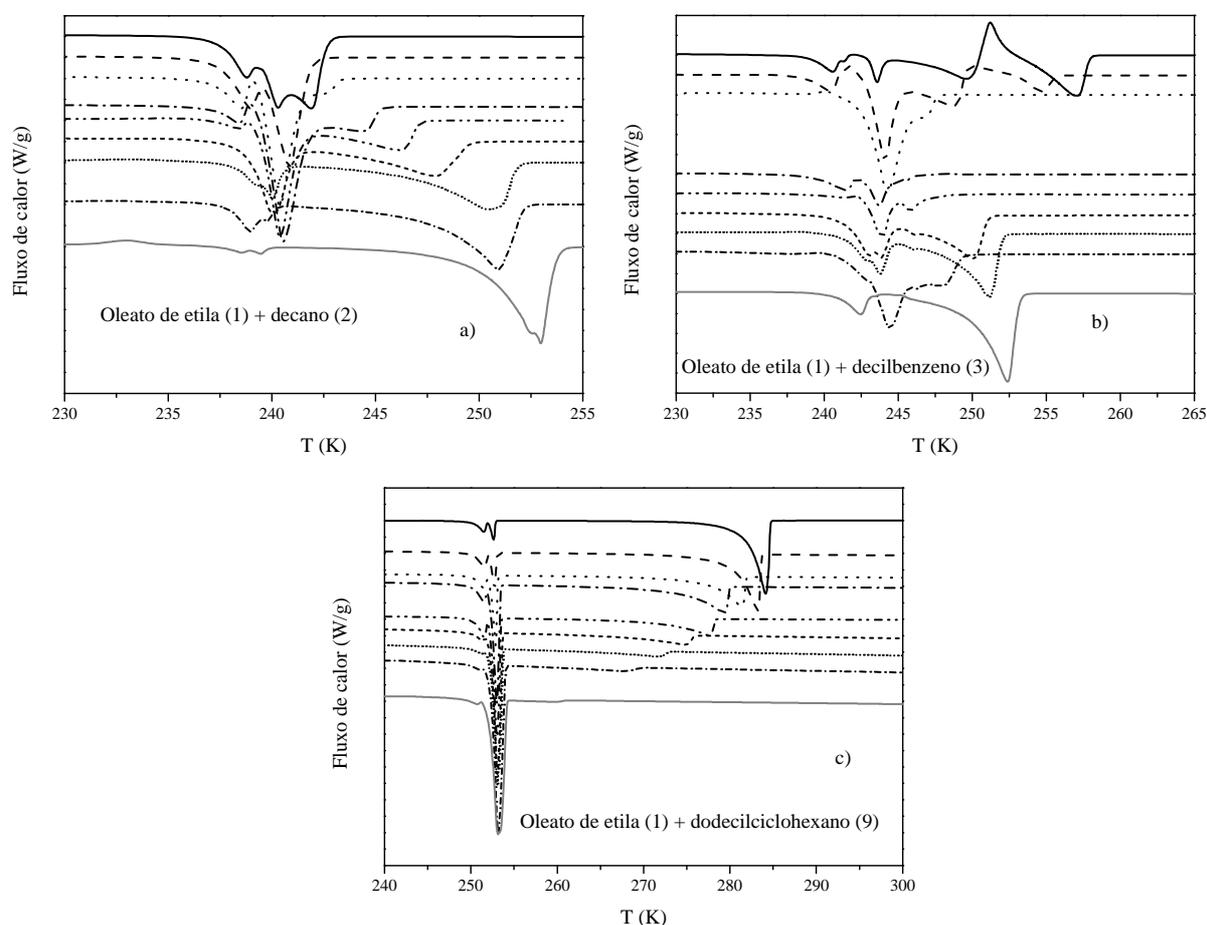


Figure 1. Termogramas dos sistemas binários estudados neste trabalho

— $X_1 = 0.1$; - - - $X_1 = 0.2$; ····· $X_1 = 0.3$; - · - · $X_1 = 0.4$; - · - · - $X_1 = 0.5$;
 - · - · - · $X_1 = 0.6$; ······ $X_1 = 0.7$; - · - · - · $X_1 = 0.8$; — $X_1 = 0.9$.

Nos termogramas do sistema oleato de etila + dodecilociclohexano (Figura 1c), em uma mesma temperatura, observa-se para todas as composições um pico nítido localizado à esquerda, o qual corresponde à transição eutética. O sinal deste pico é mais definido ao aumentar a concentração do composto com temperatura de fusão mais baixa em estado puro. O pico mais à direita é atribuído á

fusão da mistura (linha *liquidus*), que diminui com a redução da concentração do composto com maior temperatura de fusão (oleato de etila na Fig. 1a, decilbenzeno na Figura 1b dodecilciclohexano na Figura 1c), como esperado. Nos termogramas das misturas de oleato de etila com n-decano (Figura 1a) ou decilbenzeno (Figura 1b) é observado um maior número de sinais de pico e, conseqüentemente, os diagramas de fase destes sistemas podem ser mais complexos. No caso do sistema formado pelo oleato de etila e decilbenzeno, para uma fração molar de 0,1 de oleato de etila observa-se uma transição exotérmica durante o aquecimento. Ela pode corresponder á formação de uma fase sólida a partir de uma fase líquida ou uma transição sólido-sólido (mudança de fase cristalina).

Os diagramas de fases dos sistemas binários aqui estudados são apresentados na Figura 2.

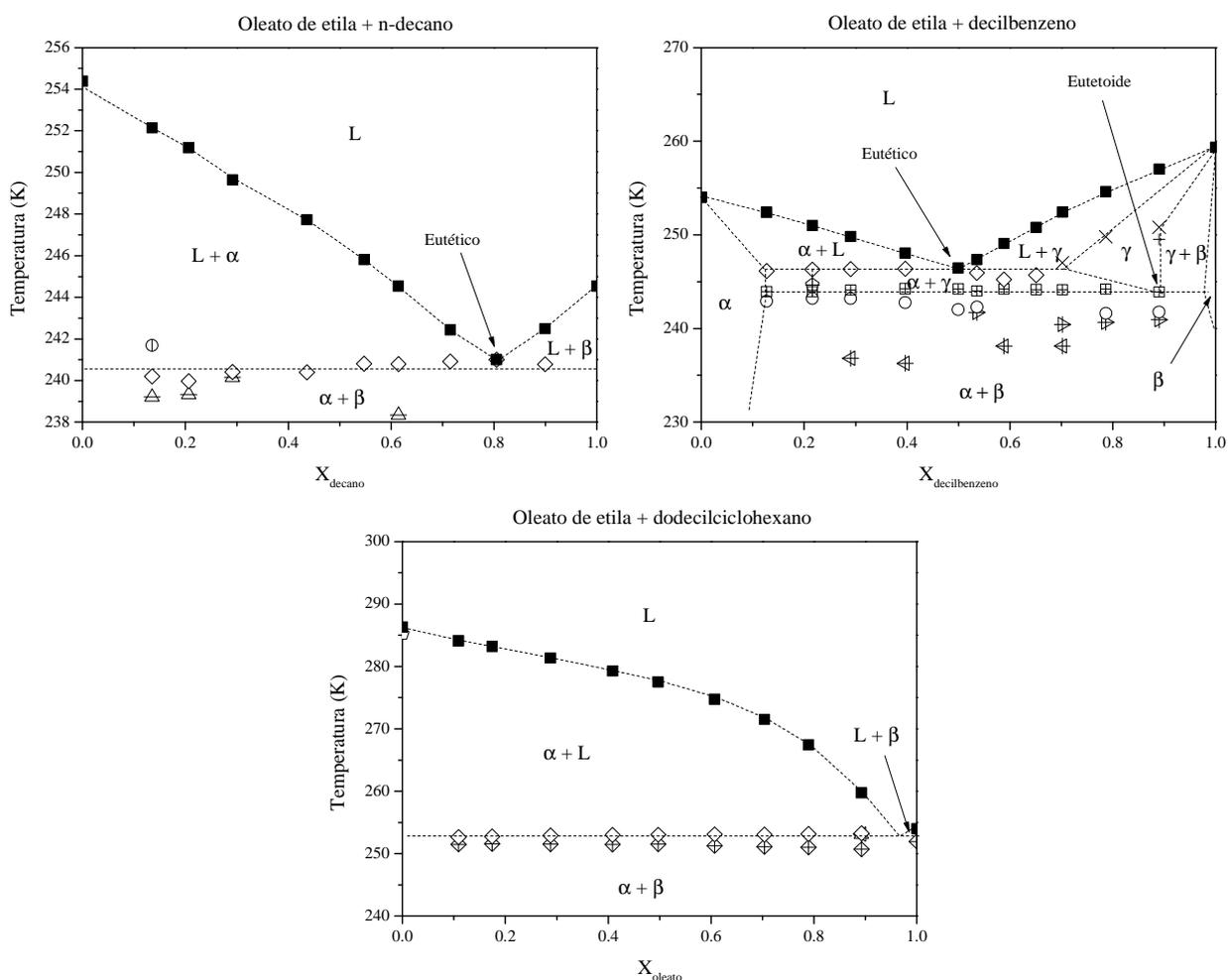


Figura 2. Diagramas de fase dos sistemas binários estudados neste trabalho.

Todos os sistemas apresentam um ponto eutético. No entanto, o sistema formado por oleato de etila e decilbenzeno apresenta também uma transição eutetóide. Esta transição é semelhante a um eutético, mas descreve a transformação de uma fase sólida (γ) em dois sólidos diferentes (α e β) durante o resfriamento, em vez de a transformação de um líquido em duas fases sólidas. Este fato está de acordo com a transição exotérmica observada no termograma do sistema, que foi mencionada anteriormente.

A composição eutética aumenta com o aumento da diferença de temperatura de fusão dos compostos puros que formam o sistema binário (frações molares de oleato de etila de 0.2, 0.5 e > 0.9 para os sistemas formados por oleato de etila + decano, oleato de etila + decilbenzeno e oleato de etila + dodecilciclohexano, respectivamente). Além disso, como observado anteriormente por Costa et al. [1], a composição eutética é difícil de se observar nos sistemas em que a diferença de temperatura dos compostos puros é superior a 30 K, como para o sistema formado pelo oleato de etila +

dodecilociclohexano. Não foram encontrados na literatura dados experimentais adicionais para comparar os resultados obtidos neste trabalho.

Modelagem termodinâmica. Os resultados da aplicação da equação de Flory-Huggins para os sistemas binários são apresentados na Figura 3.

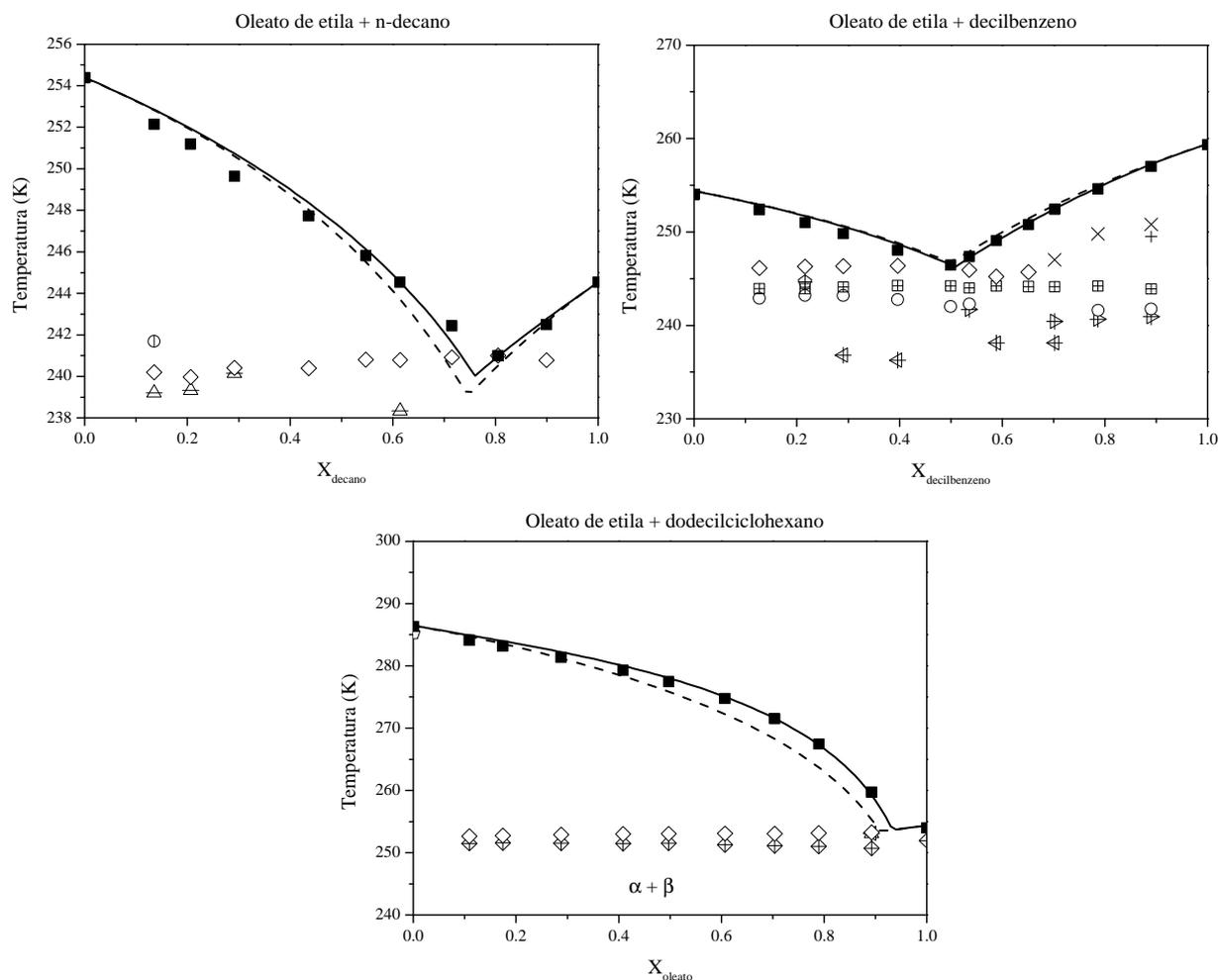


Figura 3. Modelagem termodinâmica dos sistemas binários estudados neste trabalho. Ideal: - - ; Flory Huggins: —

Na aplicação da equação de Flory-Huggins, considerou-se o volume molar v_i igual ao parâmetro de volume da equação UNIFAC-Dortmund, para cada composto, devido à falta de informação sobre os volumes molares dos compostos puros. As previsões foram feitas testando diferentes parâmetros de interação molecular para a fase líquida (χ_{ij}). Os valores obtidos de χ_{ij} são muito baixos, mas diferentes de zero, o que indica que a não-idealidade da fase líquida é pequena. No entanto, os valores de χ_{ij} para estes sistemas foram em geral mais elevados do que os valores obtidos para as misturas de ésteres de etila estudadas anteriormente [2], como é esperado ao se tratar de compostos de natureza diferente. A Tabela 3 resume os volumes molares e parâmetros χ_{ij} .

Nome químico	v_i	χ_{ij}
Oleato de etila (1)	13.96	
n-decano (2)	6.325	(1)+(2): 0.035
Decilbenzeno (3)	6.603	(1)+(3): -0.016
Dodecilociclohexano (4)	7.305	(1)+(4): 0.051

Conclusões

Neste trabalho foram determinados experimentalmente os dados de equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de oleato de etila e três componentes diferentes do diesel convencional. Todos os sistemas apresentam um ponto eutético definido, exceto o sistema binário contendo oleato de etila e dodecilciclohexano, mas neste caso a imiscibilidade em fase sólida pode ser inferida a partir da temperatura da linha de solidificação. O sistema binário formado por oleato de etila e o composto aromático decilbenzeno também apresenta uma transição eutetóide.

A modelagem termodinâmica considerando fases sólidas imiscíveis e a equação de Flory-Huggins para não-idealidade da fase líquida resultou em boa concordância com os dados experimentais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (processos 2010/18355-1 e 2008/56258-8), CAPES e CNPq. Agradece-se também a ajuda de membros dos laboratórios ExTrAE (UNICAMP), Síntese e Caracterização de Polímeros (CQMA / IPEN) e GenBio (USP), em apoio ao trabalho experimental.

Referências Bibliográficas

- [1] Costa, M.C.; Boros, L. A. D.; Batista, M. L. S.; Coutinho, J. A. P.; Krähenbühl, M. A.; Meirelles, A. J. A. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. *Fuel*, v. 91, p. 177–181, 2012.
- [2] Robustillo, M. D.; Barbosa, D. F.; Meirelles, A. J. A.; Pessôa Filho, P. A. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl oleate, ethyl laurate and ethyl palmitate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 339, p. 58-66, 2013.
- [3] Collinet, E.; Gmehling, J. Activity coefficient at infinite dilution, azeotropic data, excess enthalpies and solid-liquid-equilibria for binary systems of alkanes and aromatics with esters. *Fluid Phase Equilibria*, v. 230, n. 1-2, p. 131-142, 2005.
- [4] Benziane, M.; Khimeche, K.; Dahmani, A.; Nezar, S.; Trache, D. Experimental determination and prediction of (solid plus liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.*, n. 1-7, 2012.
- [5] Benziane, M.; Khimeche, K.; Trache, D.; Dahmani, A. Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of aromatic and fatty acids methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.*, n. 1-7, 2013. (doi:10.1007/s10973-013-3147-7).
- [6] Lutton, E. S.; Jackson, F. L.; Quimby, O. T. The polymorphism of the mixed triglycerides of palmitic and stearic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 70, p. 2441-5, 1948.
- [7] Haase, R. E.; Schönert, H. *Solid-liquid equilibrium*, Pergamon, Oxford, 1969.
- [8] Buczynsky, A. E. US Patent 2010/0287819 A1. 2009.