



## FORMULAÇÕES DE COMBUSTÍVEIS MICROEMULSIONADOS BASE DIESEL ADITIVADOS COM GLICERINA

Igor Micael Alves Uchôa<sup>1</sup>; Eduardo Lins de Barros Neto<sup>2</sup>; Afonso Avelino Dantas Neto<sup>3</sup>;  
Pedro Henrique Pereira da Costa<sup>4</sup>; Marcell Santana de Deus<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Engenharia Química -  
[igor.uchoa@hotmail.com](mailto:igor.uchoa@hotmail.com)

<sup>2,3,4,5</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

### RESUMO

Atualmente os combustíveis fósseis são amplamente utilizados para geração de trabalho, principalmente para o setor de transportes. Entretanto, a queima desses combustíveis acarreta a emissão de poluentes atmosféricos como: óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, fuligem, dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Tem-se a necessidade de desenvolver alternativas para melhorar o desempenho e proporcionar uma queima mais limpa, diminuindo as emissões para o meio ambiente. A aditivação dos combustíveis fósseis surge como alternativa para melhorar as características de desempenho e emissões. O objetivo principal desse trabalho é desenvolver um modelo matemático que descreva as formulações de combustíveis base diesel aditivados com água/glicerina/tensoativos, propostas para aproveitar o potencial energético da glicerina (subproduto da produção do biodiesel) e oferecer menor potencial poluidor. As formulações de diesel foram elaboradas seguindo um planejamento fatorial completo do tipo 2<sup>3</sup> com duplicata no ponto central onde as variáveis independentes estudadas foram: Massa dos tensoativos (Mt), proporção entre tensoativos (Prop) e concentração da solução de glicerina (Sol%). A resposta observada no processo foi à porcentagem mássica da solução de glicerina (%mássica) suportada pelo diesel mineral, antes do ponto de turbidez. Na modelagem estatística a partir da análise do diagrama de Pareto percebeu-se que todos os parâmetros estudados foram significativos ao processo. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada como ferramenta de avaliação do ponto ótimo do processo e um modelo teórico foi gerado para descrever os dados experimentais, apresentando um bom ajuste. A tabela ANOVA mostrou que o modelo obtido no estudo tem caráter significativo e preditivo.

**Palavras-chave:** diesel, tensoativo, planejamento experimental, glicerina.

### 1. INTRODUÇÃO

A ampla utilização dos combustíveis fósseis como fonte de energia e o aumento da frota de veículos no mundo, tem aumentado às emissões de gases poluentes na atmosfera.

A pressão dos órgãos ambientais para a utilização de fontes de energias renováveis e de menor potencial poluidor se torna cada vez mais constante. Nesse contexto, a aditivação dos combustíveis

fósseis surge para melhorar as características das emissões.

Estudos mostram que a adição de água em um motor diesel a uma taxa de 3 kg/h durante a combustão reduz em cerca de 50% a emissão de NOx para a atmosfera [TESFA, 2012].

De acordo com Fahd [2013] a utilização de um combustível emulsionado, base diesel com 10% de água, em um motor diesel tem a capacidade de produzir uma pressão nos



cilindros e uma taxa de liberação de calor comparável ao diesel mineral. Ainda nesse contexto, Abu-Zaid [2004] estudou os efeitos sobre o desempenho e a temperatura de escape dos gases de um motor que utilizava um combustível base diesel, emulsionado com água. Os resultados indicaram que a adição de 20% de água na forma de emulsão melhora a eficiência de combustão, o torque do motor, a potência e a eficiência térmica em 3,5% se comparado com o diesel mineral.

Na linha de combustíveis verdes, o biodiesel surgiu como alternativa energética renovável e biodegradável para a sociedade. O impasse ambiental da produção de biodiesel é que na reação de transesterificação para cada 100 litros de biodiesel produzido, resultam cerca de 10 kg de glicerina bruta ou 9 kg de glicerol [PARENTE, 2003]. Apesar da aplicação industrial em remédios, produtos de limpeza, alimentos, bebidas e cosméticos temos um excedente de glicerina no mercado.

Algumas pesquisas vêm propondo a utilização da glicerina como fonte de energia. Bohon [2011] desenvolveu um protótipo de um queimador refratário projetado para aplicação em caldeiras que utiliza glicerol bruto como combustível. Mcneil [2012] desenvolveu um ciclo de combustão, que permite a utilização da glicerina como um combustível em motores de ignição por compressão. Outra vertente para a utilização do glicerol é a de matéria base para a síntese de aditivos para combustíveis, no qual Rahmat [2010] propôs a produção desses aditivos por reações químicas de eterificação, acetilação e acetalação. Oprescu [2014] estudou a possibilidade de usar dois derivados de glicerol como aditivos para o combustível diesel. Os aditivos testados eram o (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metano e o (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) hexanoato de metila. Fernando [2007] pesquisou a viabilidade de misturar glicerol e

derivados do glicerol, como por exemplo, propanodiol e propanol, com a gasolina. O estudo tinha por objetivo estabelecer as concentrações específicas dos componentes de um sistema ternário.

Diante disso nosso trabalho tem por objetivo realizar um estudo estatístico para formulação de um novo combustível microemulsionado que tem como base o diesel mineral e os aditivos: água, glicerina e tensoativo. Os resultados foram apresentados com a modelagem e tratamento dos dados, obtidos no programa STATISTICA 7.0, e a otimização feita através de superfícies de resposta.

## 2. METODOLOGIA

Foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho diesel mineral Petrobras, tensoativos comerciais, glicerina PA e água destilada.

Os tensoativos comerciais utilizados não foram purificados, tomou-se apenas o cuidado para a não contaminação.

A glicerina é um álcool, que tem nome IUPAC propano-1,2,3-triol. O reagente utilizado neste trabalho tem pureza de 99,5% e foi fabricada pela Synth. Sua estrutura é descrita na Figura 1.

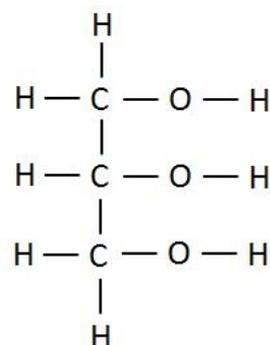


Figura 1: Estrutura da glicerina.

As soluções foram preparadas com diesel, tensoativos (A e B) e solução de glicerina em três concentrações, onde nas amostras de 100 mL de diesel mineral era adicionada uma massa predeterminada sob uma proporção estabelecida dos



tensoativos. As soluções eram mantidas sob agitação mecânica e tituladas com as soluções de glicerina até o ponto de turbidez. Anotava-se a massa de solução adicionada ao diesel.

## 2.1 Planejamento estatístico

Para avaliar a influência das variáveis independentes (massa dos tensoativos, proporção entre tensoativos e concentração da solução de glicerina) sobre a variável dependente (porcentagem mássica de solução de glicerina), foi elaborado um planejamento fatorial completo com dois níveis e três fatores tendo duplicata no ponto central, totalizando 20 ensaios, executados aleatoriamente, conforme a matriz codificada descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Matriz codificada do planejamento experimental.

Ensaio	Mt	Prop	Sol%
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0

Na Tabela 2 estão expressos os valores reais e os níveis assumidos para os fatores estudados. As faixas estudadas foram definidas tendo como base valores obtidos em testes preliminares.

Tabela 2: Valores reais e níveis dos fatores.

Código	Massa(g)	Prop(A/B)	Concentração
-1	0,5	1/2	0
0	3,0	1/1	15
1	5,5	3/2	30

Foi adotado para esse trabalho um intervalo de confiança de 95% e foram

consideradas as interações não lineares de terceira ordem.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Modelo obtido para formulação do diesel microemulsionado

Os valores das porcentagens mássicas de solução de glicerina apresentados na Tabela 3 foram analisados utilizando o software STATISTICA 7.0 e a partir de regressões não lineares dos dados experimentais foi encontrado um modelo matemático empírico e codificado, conforme detalhado na Equação 1.

Tabela 3: Porcentagem mássica de solução de glicerina suportada pelo diesel mineral.

Ensaio	(%mássica)	(%mássica)
1	0,0615	0,0648
2	1,4617	1,4778
3	0,1035	0,0954
4	4,8674	4,8977
5	0,1464	0,1524
6	4,0764	4,0809
7	0,2469	0,2611
8	1,5447	1,5809
9	1,0068	1,0204
10	1,0445	1,0344

$$\begin{aligned} \%mássica = & 1,4613 + 1,4285 * Mt + 0,1297 * Pr op \\ & - 0,0588 * Sol\% + 0,0945 * Mt * Pr op \\ & - 0,1189 * Mt * Sol\% - 0,7325 * Pr op * Sol\% \\ & - 0,7496 * Mt * Pr op * Sol\% \end{aligned}$$

[1]

Onde Mt, Prop e Sol% correspondem à massa de tensoativo, proporção de tensoativos e concentração de solução de glicerina, respectivamente.

O modelo proposto foi analisado através da avaliação da variância pela ANOVA, que esta descrita na Tabela 4.

Tabela 4: ANOVA



Fonte de variação	Soma quadrática	GL	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>
Regressão	50,91	7	92,15	2,91
Erro	0,00222	11		
Total	51,87	19		
R <sup>2</sup>	0,98			

A análise estatística apresentou uma regressão significativa com  $F_{cal}/F_{tab} = 31,63$  e coeficiente de determinação igual à 0,98. Barros Neto [2002], afirma que para  $F_{cal}/F_{tab}$  apresentando valor maior que 10 podemos considerar o modelo significativo e preditivo. Portanto o modelo proposto pode ser aplicado para prever a porcentagem mássica de solução de glicerina que pode ser adicionada ao diesel mineral, dentro da faixa de operação utilizada neste estudo.

Com o objetivo de identificar os efeitos das variáveis independentes na resposta, foi gerado o diagrama de Pareto conforme a Figura 2. Essa análise resulta no efeito de cada parâmetro da Equação 1 no processo de aditivação da solução de glicerina ao diesel mineral. Podemos observar que as variáveis Mt, Prop e Sol% são todas significativas ao processo analisadas de maneira individual e em conjunto. Os valores das variáveis no diagrama de Pareto que apresentam valores negativos representam uma influencia inversamente proporcional, ou seja, à medida que diminuimos seu valor estamos caminhando para o ponto ótimo do estudo. De maneira análoga, os valores positivos no diagrama expressam uma influencia diretamente proporcional, ou seja, quando aumentamos seu valor estamos caminhando para o ponto ótimo.

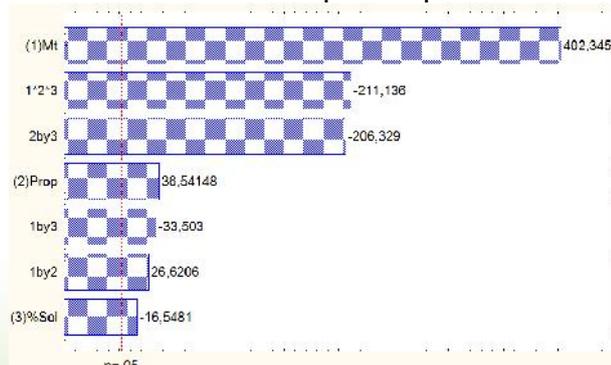


Figura 2: Diagrama de Pareto.

### 3.2 Otimização utilizando a superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada com o objetivo de otimizar a porcentagem mássica de solução de glicerina que pode ser incorporada ao diesel mineral. As Figuras 3 e 4 foram geradas pelo software STATISTICA versão 7.0 e correspondem as superfícies de resposta dos dados experimentais descritos na matriz do planejamento estatístico.

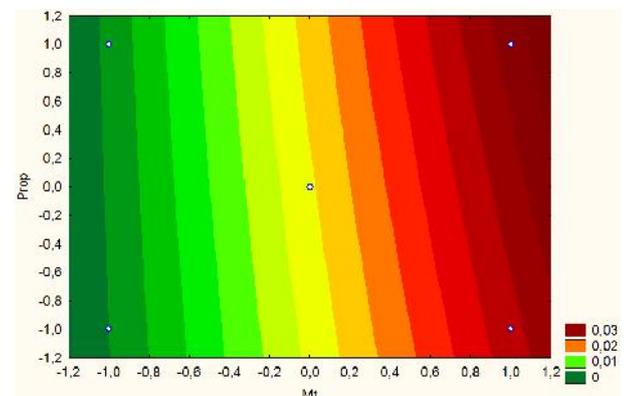


Figura 3: Superfície de resposta fixando a variável Sol%.

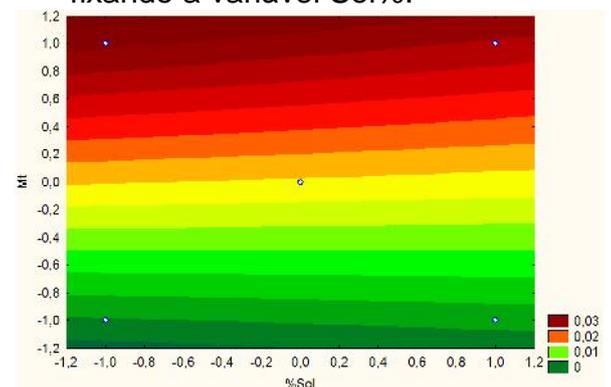


Figura 4: Superfície de resposta fixando a variável Prop.

Pela Figura 3 podemos perceber que a região ótima se apresenta à medida que aumentamos a massa de tensoativos (Mt) e a proporção entre tensoativos (Prop). Na Figura 4 percebemos que diminuindo a concentração da solução de glicerina (Sol%) e aumentando a massa



de tensoativos conseguimos otimizar o processo.

### 3.3 Validação do modelo

O gráfico mostrado na Figura 6 apresenta os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo.

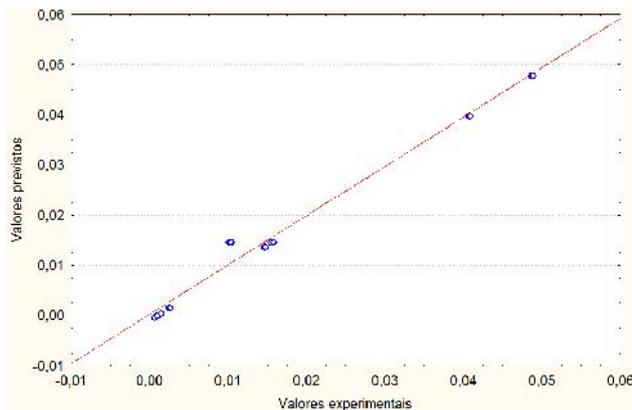


Figura 6: Valores previstos pelo modelo vs valores experimentais

Podemos perceber que os valores dos pontos experimentais se aproximam dos valores previstos pelo modelo, apresentando pouca variação.

### 4. CONCLUSÕES

O planejamento experimental se mostrou útil na estimativa da porcentagem mássica de solução de glicerina que pode ser adicionada ao diesel antes do ponto de turbidez. O modelo matemático proposto pode ser considerado significativo e preditivo dentro da faixa abordada nesse trabalho. Os resultados obtidos experimentalmente e através do modelo revelam que todos os parâmetros estudados tem influência significativa no processo de dissolução. Através da análise de superfície de resposta verificou-se que a região ótima ocorre para condições de massa de tensoativos de 5,0 g sob uma proporção 3/2 e titulação com uma solução de glicerina de 15%.

### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, pelo auxílio financeiro, a Petrobras e ao PPGEQ da UFRN, pela infraestrutura dos laboratórios utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-ZAID, M. Performance of single cylinder, direct injection diesel engine using water fuel emulsions. *Energy Conversion and Management*, v. 45, p. 697-705, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002.

BOHON, M. D.; METZGER, B. A.; LINAK, W. P.; KING, C. J.; ROBERTS, W. L. Glycerol combustion and emissions. *Proceedings of the combustion institute*, v. 33, p. 2717-2724, 2011.

FAHD, M.; WENMING, Y.; LEE, P. S.; CHOU, S. K.; YAP, C. R. Experimental investigation of the performance and emission characteristics of direct injection diesel engine by water emulsion diesel under varying engine load condition. *Applied Energy*, v. 102, p. 1042-1049, 2013.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; KOTA, K.; BANDI, R.; Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. *Fuel*, v. 86, p. 2806-2809, 2007.

OPRESCU, E. E.; DRAGOMIR, R. E.; RADU, E.; RADU, A.; VELEA, S.; BOLOCAN, I.; ROSCA, P. Performance and emission characteristics of diesel engine powered with diesel-glycerol derivatives blends. *Fuel Processing Technology*, v. 126, p. 460-468, 2014.



PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Tecbio, 2003.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R.; Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 987-1000, 2010.

TESFA, B.; MISHRA, R.; GU, F.; BALL, A. D. Water injection effects on the performance and emission characteristics of a CI engine operating with biodiesel. Renewable Energy, v. 37, p. 333-344, 2012.