

ESTUDO DA QUALIDADE DE BIODIESEL DE DIFERENTES MATRIZES POR ANÁLISE DA VISCOSIDADE

CAROLINE TUCHTENHAGEN ROCKEMBACH¹; BRUNA S. PACHECO²;
CLAUDIO M. P. PEREIRA³

¹Universidade Federal de Pelotas – tuch_rock@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Pelotas – bruna.spacheco@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel por ser um combustível alternativo vem ganhando espaço no mercado pela escassez de combustível fóssil, e com isso a estabilidade oxidativa tem sido foco de novos estudos pela comunidade científica, devido às características químicas indesejadas constituintes deste biocombustível. Por ser proveniente de oleaginosas as quais apresentam normalmente, uma significativa quantidade de ácidos graxos com alto grau de insaturação, o que facilita a oxidação do biocombustível, aumentando assim sua viscosidade e por consequência destas mudanças a armazenagem do mesmo será dificultada. A viscosidade é um fator importante na determinação das forças que devem ser superadas quando os fluidos são usados em lubrificação (BROCK et al., 2008). Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubrificidade que o diesel mineral, logo, a vantagem do biodiesel é a redução no desgaste das partes móveis do motor (LEUNG et al., 2006; MA et al., 1999).

A viscosidade de um óleo e, por conseguinte do biodiesel aumenta proporcionalmente com o aumento da cadeia de ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta as insaturações. Um produto com alta viscosidade ocasiona deposição de resíduos nas partes internas do motor, deste modo, a determinação da viscosidade caracteriza-se como um importante indicador da qualidade do biodiesel que é produzido (LÔBO et al., 2009).

O biodiesel é derivado de um processo de transesterificação de triacilgliceróis oriundos de oleaginosas. Em especial o Brasil é um dos maiores produtores deste biocombustível onde são produzidas toneladas, anualmente. Conforme a concentração de glicerídeos que não reagiram na transesterificação, a viscosidade do biocombustível pode aumentar e, como resultado desta modificação físico-química, reduzir a eficiência da combustão, acarretando entupimentos devido a formação de depósitos de partículas no motor (BOWMAN, et al., 2006).

O presente trabalho tem como objetivo mostrar que o monitoramento da viscosidade do biodiesel é uma característica físico-química importante para comprovar a qualidade do mesmo, os valores de viscosidade do referido trabalho são valores médios, obtidos por triplicata, com desvio padrão médio de $\pm 0,75$.

2. METODOLOGIA

Para a determinação da viscosidade dos biodieseis provenientes de diferentes tipos de óleos vegetais refinados foi utilizado um viscosímetro da marca Saybolt – modelo Q288SR. Esse viscosímetro atende as normas ASTM-D-88 e ABNT-MB326 - método para determinação de viscosidade de combustíveis foi usado uma temperatura de 37,8 °C na determinação da viscosidade (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). O procedimento realizado consistiu em utilizar 60 mL de amostra, a qual foi inserida no tubo saybolt, aquecendo o banho, sob a temperatura normatizada. Após o aquecimento, abriu-se o tubo, medindo o tempo de escoamento deste volume de amostra através de um orifício padronizado. O

tempo de escoamento dos 60 mL de amostra nas condições padronizadas de ensaio é a viscosidade saybolt na temperatura de equilíbrio térmico.

O total de ésteres convertidos do biodiesel foi determinado segundo a norma EN 14103:2003 (Norma Européia, 2003). O cromatógrafo a gás equipado com injetor *split/splitless*, detector por ionização de chama (DIC) e coluna capilar RTX-Wax (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm). Foram utilizadas as seguintes condições: gás carreador hidrogênio, vazão de 1,2 mL min^{-1} , split 1:50, volume de amostra 1 μL , temperatura programada do forno: temperatura inicial 100 °C permanecendo nesta temperatura por 0,5 min com rampa de aquecimento em 7 °C min^{-1} até 175 °C, após com aquecimento de 5 °C min^{-1} até 190 °C mantendo-se nesta temperatura por 1min indo após a 1,20 °C min^{-1} até 230 °C permanecendo nesta temperatura durante 12 minutos, com tempo total de 60 min, sendo as temperaturas do injetor e detector de 250 °C. A integração foi ajustada de forma a incluir todo o intervalo compreendido entre os picos identificados como os ésteres metílicos dos ácidos margárico (C14:0) e nervônico (C24:1).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A viscosidade é a medida da resistência à vazão que um líquido apresenta devido à fricção interna de suas camadas movendo-se umas sobre as outras (LÔBO et al., 2009). Como a viscosidade do biodiesel cresce com o aumento das cadeias carbônicas e com a diminuição das insaturações, valores de viscosidade acima do especificado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a qual estabelece limites máximo de 6 mm^2/s , são indícios da presença de longas cadeias saturadas (ARICETTI et al., 2011; GONÇALVES et al., 2011) que dificultam a vaporização do combustível no motor, prejudicando a combustão e aumentando o nível de emissões indesejadas (REFAAT, 2009). Biodieseis de fontes como a soja e o girassol apresentam viscosidades de 5,8 e 6,0 $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente, (BAZOOYAR et al., 2011) podendo assim serem utilizadas como fontes renováveis de biodiesel, os resultados supracitados encontrados na literatura corroboram com os encontrados experimentalmente para as mesmas matrizes soja e girassol, encontrou-se viscosidade de 4,9 e 4,8 $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Por Cromatografia Gasosa foi determinado o perfil de ácidos graxos para soja e girassol, os ácidos preponderantes no biodiesel proveniente de soja são o palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico com proporção de 13,1; 3,8; 23,6; 47,2 e 4,5 %, respectivamente. Para o biodiesel de girassol a composição de ácidos graxos predominantes são, o palmítico, esteárico, oléico e linoléico com quantidade em percentual de 8,2; 5,4; 25,7 e 58,3 %, respectivamente. Com base nos resultados encontrados, pode-se dizer que os biodieseis das matrizes supracitadas podem ser utilizados por suas características físico-químicas apresentar-se dentro dos padrões estipulados pela ANP.

Na análise da amostra de biodiesel de semente de uva, obteve-se altos teores de compostos poliinsaturados que afetam diretamente na viscosidade do mesmo. Entretanto, o valor de viscosidade determinado na referida amostra foi de 5,4 $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$, mostrando assim a viabilidade de uma possível aplicação desta matriz para a utilização como biocombustível de boa qualidade. Estes resultados estão de acordo com os estudos realizados previamente por BAZOOYAR *et al.* (2011) e RAMOS *et al.* (2009) onde os mesmos encontraram teores de viscosidade de 5,3 e 4,1 mm^2/s , respectivamente.

Dentre os compostos determinados por Cromatografia Gasosa no biodiesel de óleo de semente de uva, os majoritários são o ácido palmítico, oléico, linoléico com teores de 7,46; 20,74 e 68,55 %, respectivamente. Entretanto, o ácido

linoléico é o constituinte de maior relevância uma vez que apresentou o teor mais elevado, a relação na composição dos compostos supracitados irá determinar a viscosidade do produto, pois um aumento nos compostos saturados pode causar aumento de impurezas residuais sólidas, enquanto que altos teores de compostos poliinsaturados são prejudiciais no processo de armazenagem do biodiesel, pois estes aceleram o processo de oxidação o que é indesejável (COWAN et al., 1973)

Para o biodiesel proveniente de mamona a viscosidade apresentou valor acima do permitido pela ANP, porém o valor encontrado ficou dentro dos parâmetros de viscosidade encontrado para biodiesel de mamona. Este valor alto é consequência da presença de grupo hidroxila encontrado no ácido ricinolêico, além de possuir somente uma insaturação aumentando assim o empacotamento das moléculas e, por conseguinte aumentando a viscosidade do produto, por ser encontrando um alto índice deste ácido (80-90%) na matriz utilizada (CANDEIA et al., 2009). Uma das soluções para o ajuste desta propriedade é a mistura do biodiesel de mamona com outros biodieseis de baixa viscosidade, denominadas misturas binárias (VASCONCELOS, 2009)

O perfil de ácidos graxos para o biodiesel de mamona apresentou em sua composição: 0,9% de ácido palmítico, 0,6% de ácido esteárico, 2,9% de ácido oleico, 4,4% de ácido linoleico, e 89% de ácido ricinolêico, valores que corroboram com os encontrados, para óleo de mamona, por SCHNEIDER (2003).

4. CONCLUSÕES

A metodologia utilizada para a comparação da viscosidade, uma característica físico-química do biodiesel, se mostrou fácil e eficiente para este fim, pois ao avaliar a viscosidade do mesmo pode-se inferir sobre sua qualidade, descartando os produtos com esta característica acima da estipulada por lei, Resolução 14/2012 da ANP. É possível demonstrar com os resultados encontrados a probabilidade oxidativa do biodiesel, pois com a composição de ésteres encontrados por Cromatografia Gasosa e viscosidade pode-se prever o estado oxidativo deste biocombustível. Como já citado anteriormente, quando o biocombustível possui alto teor de ésteres poliinsaturados, a oxidação é mais propícia, entretanto, quanto maior a viscosidade dentro do limite estabelecido, menor será a probabilidade de oxidação do mesmo, pois a viscosidade aumenta com a diminuição das insaturações. Com este trabalho observou-se a qualidade de diferentes matrizes para o processo de produção de biodiesel, com apenas duas análises físico-químicas, minimizando assim gastos excessivos com outras análises para determinação das propriedades do biodiesel.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012**. Brasília, 11 maio 2012. Acessado em 01 out. 2013. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)

ARICETTI, J. A.; TUBINO, M.; J. A green method for determination of acid number of biodiesel. **Braz. Chem. Soc.**, v22, n.6, p.1073-1081, 2011.

BAZOOYAR, B.; GHORBANI, A.; SHARIATI, A. Combustion performance and emissions of petrodiesel and biodiesels based on various vegetable oils in a semi industrial boiler. **Fuel**. V.90, n.10, p.3078-3092, 2011.

- BOWMAN, M.; HILLIGOSS, D.; RASMUSSEN, S.; THOMAS R. Biodiesel: a renewable and biodegradable fuel. **Hydrocarbon Processing**, v.88 n.2 p. 103–106, 2006.
- BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J. V. Experimental measurements of viscosity and thermal conductivity of vegetable oils. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.3, p.564-570, 2008.
- CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. **Fuel**, v. 88, n.4, p.738-743, 2009.
- COWAN, F. J. C.; KORITALA, S.; WARNER, K.; LIST, G. B.; MOULTON, K. J. J. Copper-hydrogenated soybean and linseed oils: Composition, organoleptic quality and oxidative stability. **Am. Oil. Chem. Soc.** v.50, n.5, p.132–136, 1973.
- EN14103:2003; **Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.** European Committee for Standardization: Brussels, 2003. Acessado em 29 set. 2013. Disponível em: <https://shop.austrianstandards.at/Preview.action;jsessionid=7D612993527F8E41FD0710FF5CD90084?preview=&dokkey=392695&selectedLocale=en>
- GONÇALVES, M. A.; CUNHA, K. C.; SOBRAL, S. P.; GONZAGA, F. B.; FRAGA, I. C. S.; BORGES, P. P. J. Acid Number Determination of Biodiesel by Potentiometric Titration Using Different Methods. **ASTM Int.**, v.8, n.2, 2011.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análises de alimentos**, Brasília, 2005, v. 1, 4 ed., 1018. Acessado em 01 out. 2013. Disponível em: http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf
- LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresour. Technol.** v.97, n.2, p. 250-256, 2006.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; da CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresour. Technol.**, v.70, p.1-15, 1999.
- RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresour. Technol.** v.100, n.1, p.261-268, 2009.
- REFAAT, A. A. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties **Int. J. Environ. Sci. Technol.** v.6, n.4, p.677–694, 2009.
- SCHNEIDER, R. C. S., **Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino**, 2003, Tese de Doutorado em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de misturas de biodiesel etílico quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes**, 2009. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.