



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá
Brasil

Borsato, Dionisio; Moreira, Ivanira; Pereira Pinto, Jurandir; Barbosa Moreira, Mariete; Medre Nobrega, Marcelo; Vinicius Constantino, Leonel

Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel

Acta Scientiarum. Technology, vol. 32, núm. 2, 2010, pp. 187-192

Universidade Estadual de Maringá

Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226526003>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel

Dionisio Borsato^{1*}, Ivanira Moreira¹, Jurandir Pereira Pinto¹, Mariete Barbosa Moreira², Marcelo Medre Nobrega² e Leonel Vinicius Constantino²

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, Cx. Postal 6001, 86051-990, Londrina, Paraná, Brasil. ²Curso de Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: dborsato@uel.br

RESUMO. O uso de combustíveis alternativos para diminuir a emissão de poluentes na atmosfera é uma tendência cada dia mais frequente, assim, faz-se necessária a investigação da eficiência destas misturas em proporções e condições diferentes. Ao diesel de petróleo, por força de legislação, estão sendo adicionados 3% de biodiesel. Os valores da massa específica e do ponto de fulgor das amostras de diesel comercial analisadas, contendo 2 e 3% de biodiesel, mostraram-se dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação brasileira. Os valores do índice de peróxido do biodiesel B100 aumentaram com o tempo de estocagem e com a presença de luz. Apesar disso, pela análise do perfil cromatográfico, não se verificaram alterações profundas na composição química do diesel B100 nas diferentes condições de armazenamento. O presente trabalho teve como objetivo analisar os combustíveis fósseis em misturas com biodiesel para verificar a sua estabilidade e algumas propriedades físico-químicas.

Palavras-chave: biocombustível, ponto de fulgor, índice de peróxido.

ABSTRACT. Physical-chemical analysis of diesel blended with biodiesel. The use of alternative fuels to reduce pollutant emissions in the atmosphere is an increasingly frequent trend. Thus, it becomes necessary to research the efficiency of these mixtures in various proportions and different conditions. To diesel oil, under the legislation, are being added 3% of biodiesel. The values of specific weight and the flashpoint of the samples of commercial diesel tested, containing 2 and 3% of biodiesel, were within the established parameters set by Brazilian legislation. The values of the peroxide index for B100 biodiesel increased with light and storage time. Nevertheless, analyzing the chromatographic profile, there were no considerable changes in the chemical composition of B100 diesel under different conditions of storage. The aim of this work was examine fossil fuels in blends with biodiesel to determine their stability as well as some physical-chemical properties.

Key words: biofuel, flashpoint, peroxide index.

Introdução

Os combustíveis fósseis, usados atualmente em larga escala como fonte de energia, são recursos finitos e extremamente poluidores. Diante da necessária busca por fontes de energia limpas e renováveis, o estudo de Biocombustíveis tem-se apresentado como uma alternativa viável para a solução destes problemas (TASHTOUSH et al., 2004).

O uso direto de óleos vegetais e/ou mistura de óleos vegetais com diesel é impraticável, principalmente pelo fato de apresentarem alta viscosidade, alta acidez, formação de gomas, polimerização durante o estoque, depósitos de carbono na câmara de combustão e baixa volatilidade (FUKUDA et al., 2001; SHARMA et al., 2008).

O biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis derivados de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gordura animal (HOLANDA, 2004). Ele possui características similares ao diesel

de petróleo em praticamente todas as propriedades (KNOTHE et al., 2006) e apresenta a vantagem de reduzir a emissão de compostos de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos durante sua combustão (MONYEN; VAN GERPEN, 2001; LIANG et al., 2006). É biodegradável, possui ponto de fulgor mais alto, fato este que lhe confere manuseio e armazenamento seguros, e apresenta boa lubricidade (MUDGE; PEREIRA, 1999; KNOTHE et al., 2006; SHARMA et al., 2008).

O biodiesel é obtido por meio da transesterificação, que consiste na reação química dos triglicerídeos com metanol ou etanol em condições controladas (MA; HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; GOMES et al., 2008), e, quando misturado ao diesel de petróleo, reduz substancialmente a emissão de material particulado no meio ambiente (SHARMA et al., 2008). Além de não comprometer o funcionamento dos motores automotivos, ele oferece a possibilidade de baratear o

consumo (OASMAA; CZERNIK, 1999; DIEBOLD, 2000).

Pela sua origem, o biodiesel é suscetível ao processo de oxidação e a sua estabilidade depende das condições iniciais do óleo ou gordura utilizados em sua produção, bem como das condições de armazenamento do produto final. A oxidação pode resultar na formação de peróxidos e hidroperóxidos que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SHARMA et al., 2008). O processo de fotoxidação das moléculas insaturadas ocorre essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores, como clorofila riboflavina e outros, que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto, gerando o estado singleto. O oxigênio singleto reage diretamente com as duplas ligações por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores (RAMALHO; JORGE, 2006). Além disso, a oxidação das substâncias que compõem o biodiesel não depende apenas do número total de duplas ligações, mas também da sua posição na cadeia, e a sua estabilidade depende ainda das condições de estocagem e da presença de antioxidantes naturais (McCORMICK et al., 2007; SHARMA et al., 2008).

Pelas diferentes matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, pelas condições de produção e estocagem e pelo teor de biodiesel adicionado ao diesel, a análise físico-química de combustíveis fósseis misturados a combustíveis sintéticos é uma importante ferramenta que permite a caracterização e o melhoramento das propriedades combustíveis desta mistura.

De acordo com a Resolução nº 42 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, tornou-se obrigatória a adição de 2%, em volume, de biodiesel ao diesel de petróleo a partir de janeiro de 2008 (BRASIL, 2004). A partir de julho de 2008, tornou-se obrigatória a adição de 3% de biodiesel, em volume, ao diesel comercializado (BRASIL, 2008).

O objetivo deste estudo foi investigar as características de estabilidade do biodiesel B100 em diferentes condições de estocagem, a uma mesma temperatura, bem como algumas propriedades físico-química da mistura do óleo diesel com biodiesel a 2 e 3% em volume.

Material e métodos

Massa específica: a massa específica da mistura foi determinada seguindo o método NBR 7148 (ABNT, 2001).

Ponto de fulgor: o ponto de fulgor das amostras de biodiesel foi determinado pelo método TAG vaso fechado, de acordo com a norma NBR 7974 (ABNT, 2007).

Índice de peróxido e ácidos graxos livres: foram determinados de acordo com os métodos 965.33 e 940.28 (AOAC, 1995), respectivamente.

Análise Cromatográfica com detector de ionização de chama (DIC)

Foi utilizado um cromatógrafo, modelo GC-17A, Marca Shimadzu, com uma coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano, com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme. A temperatura do Injetor Split foi de 300°C e a temperatura do detector foi de 300°C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida, inicialmente, à temperatura de 50°C por 1 minuto; após isso, foi aquecida na razão de 10°C minuto⁻¹ até 330°C permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, N₂, foi de 1,0 mL minuto⁻¹ e o volume de injeção foi de 2,0 µL com razão de split 50. Os dados foram coletados por meio do *Software* CLASS-CR10 Shimadzu.

Análise Cromatográfica com detector espectrômetro de massa (CG-EM)

Foi utilizado um cromatógrafo, modelo GC-17A, acoplado a espectrômetro de massa modelo QP-5000, Marca Shimadzu, com uma coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano, com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme. A temperatura do Injetor Split foi de 300°C e a temperatura da interface do detector foi de 250°C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida, inicialmente, à temperatura de 50°C por 4 minutos; após isso, foi aquecida na razão de 10°C minuto⁻¹ até 330°C, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. A vazão do gás de arraste, He, foi de 1,2 mL minuto⁻¹ e o volume de injeção foi de 1,0 µL com razão de split 50. Os dados foram coletados por meio do *Software* CLASS-5000 Shimadzu, e os espectros obtidos foram comparados com os dados da biblioteca NIST62.

Resultados e discussão

As 339 amostras de diesel interior (152 sem biodiesel, 138 com 2% de biodiesel e 49 com 3% de biodiesel) comercializadas na região de Londrina, Estado do Paraná, durante o período compreendido entre julho de 2007 a agosto de 2008, foram submetidas ao ensaio de ponto de fulgor e determinação da massa específica a 20°C, segundo as normas NBR 7.974 (ABNT, 2007) e 7.148 (ABNT, 2001), respectivamente. Os valores da massa específica e do ponto de fulgor podem ser observados nas Figuras 1 e 2.

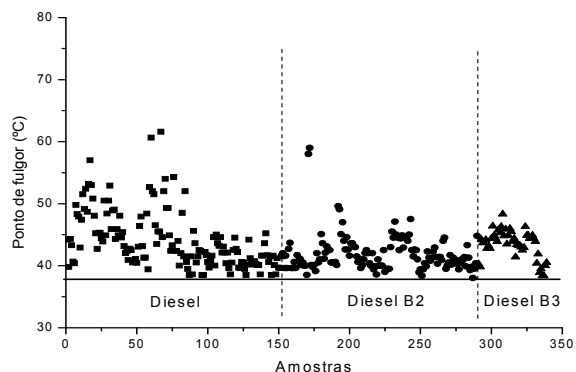


Figura 1. Valores do ponto de fulgor das amostras de diesel analisadas durante 339 dias de coleta.

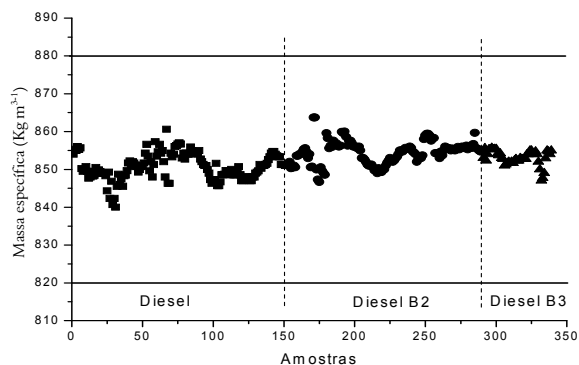


Figura 2. Valores da massa específica das amostras de diesel analisadas durante 339 dias de coleta.

O limite estabelecido pela ANP para a massa específica está compreendido entre 820 e 880 kg m⁻³ e o valor mínimo para o ponto de fulgor é de 38°C (BRASIL, 2001). As figuras indicam que nenhuma amostra ficou fora dos limites legais estabelecidos.

A Figura 3 apresentou o perfil cromatográfico do diesel interior contendo 3% de biodiesel (I) e do diesel interior sem a adição do biodiesel (II). Utilizou-se o método de normalização para medir a concentração de algumas substâncias presentes no biodiesel B3. No cromatograma I, o pico com tempo de retenção de 17,88 minutos, que representa o éster metílico do ácido graxo C16:0, apresentou concentração de 0,38%; no mesmo cromatograma, o pico com tempo de retenção de 19,66 minutos, que representa os ésteres metílicos dos ácidos graxos C18:0, C18:1 e C18:2, presentes em maior proporção no biodiesel B100 adicionado, apresentou concentração de 2,42% e é o indicativo da presença do biodiesel no diesel interior. Apesar de destacar-se no perfil cromatográfico, a concentração da mistura de ésteres metílicos soma aproximadamente 2,80%, visto que a adição do biodiesel, por força da legislação brasileira, é ainda pequena.

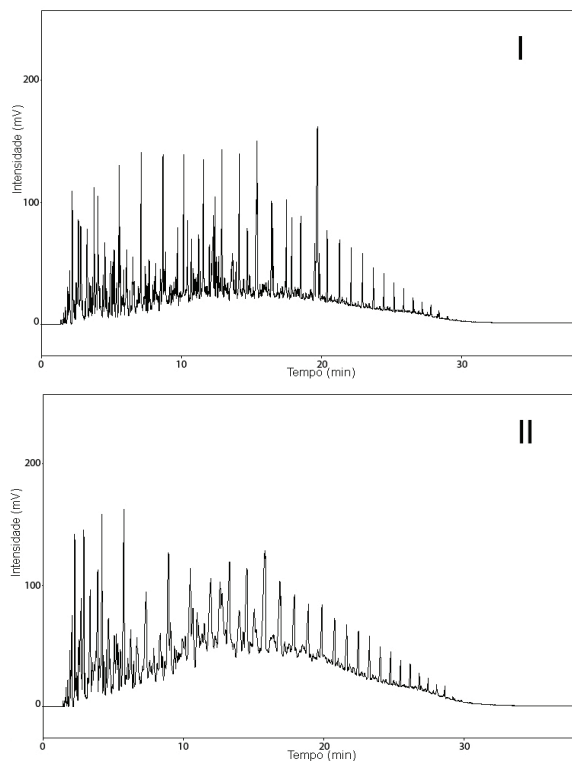


Figura 3. Perfil cromatográfico do diesel interior contendo 3% de biodiesel (I) e do diesel interior sem biodiesel (II).

Considerando que a concentração de biodiesel na mistura, atualmente, é de apenas 3% e que isso diminui a sensibilidade do método de determinação do índice de peróxidos, realizou-se o ensaio deste parâmetro no biodiesel B100 mantido à temperatura de 20°C.

A Figura 4 apresenta a variação do índice de peróxido, expresso em miliequivalente por kg de amostra, para as amostras de biodiesel B100 deixadas em frasco claro em presença de luz, com e sem entrada de ar, e deixadas em frasco escuro na ausência de luz, com e sem entrada de ar, ao longo de 154 dias de estocagem. Na mesma figura, observa-se a evolução do índice de peróxido ao longo do período de estocagem e que a presença de luz, em embalagem fechada, apresenta comportamento semelhante no índice de peróxido, quando comparada com a amostra fechada na ausência de luz. Ainda pode ser observado que a exposição ao ar influencia mais o aumento do índice de peróxido do que a presença de luz. De acordo com McCormick et al. (2007), uma parte das substâncias fotodinâmicas é perdida durante o processo de obtenção do biodiesel e diminui-se, desta maneira, a influência da luz no processo de oxidação. A Figura 4 indica, para todos os casos apresentados, uma taxa de crescimento exponencial durante a fase de propagação do processo oxidativo. Segundo Sharma et al. (2008), neste período, ocorre a formação de vários novos radicais livres a partir de um único radical, resultando em uma grande quantidade de novas substâncias.

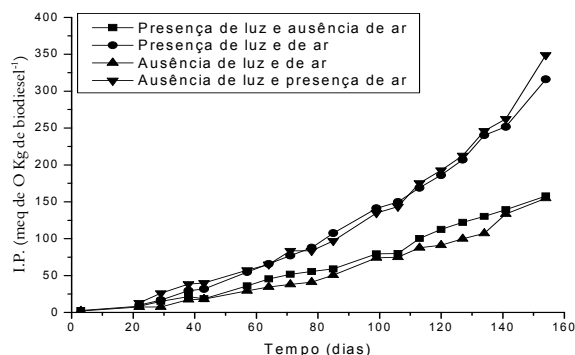


Figura 4. Índice de peróxido de amostras de B100 estocadas em diferentes condições de iluminação e presença de oxigênio.

Para acompanhar as variações na composição química das amostras de biodiesel B100, foram realizados ensaios cromatográficos utilizando o cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama, modelo CG-17A da Shimadzu, e cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massa, modelo CP-5000 da Shimadzu, no início e após 115 e 154 dias de ensaios.

Para melhor visualização, os perfis cromatográficos apresentados nas figuras a seguir foram gerados com parâmetros de integração maiores do que aqueles utilizados nas medidas de concentração que apresentaram um número maior de picos (Figura 3).

A Figura 5 apresenta o perfil cromatográfico do biodiesel B100 antes de iniciar os ensaios de determinação do índice de peróxido. A análise cromatográfica mostra que o biodiesel consiste basicamente dos ésteres metil palmítico, metil oleato, metil linoleato, metil linoleneato, bem como outros metil ésteres cuja composição varia de C14:0 até C24:0. O pico com tempo de retenção de 17,88 minutos representa o éster metílico do ácido graxo C16:0 na proporção de 11,64%; os picos com tempo de retenção de 19,77; 19,82 e 19,89 minutos representam os ésteres metílicos C18:0 (72,43%), C18:1(4,67%) e C18:2 (5,55%), respectivamente, que, juntos, somam 94,38% das substâncias presentes no biodiesel B100.

A Figura 6 apresenta o perfil cromatográfico das amostras, nas mesmas condições de análise, após 115 dias de estocagem. Os cromatogramas I, II, III e IV representam, respectivamente, o perfil da amostra em frasco mantido fechado com ausência de luz, fechado na presença de luz, aberto na presença de luz e aberto na ausência de luz. Os cromatogramas apresentados indicam

poucas variações no perfil ao longo do período de estocagem, quando comparados com o perfil apresentado na Figura 5, principalmente os picos que representam as substâncias presentes em maior concentração. Pode-se observar o aparecimento dos picos com tempo de retenção de 7,57 (octanoato de metila); 10,58 (2,4-decadial) e 12,19 minutos (9-oxo-nonanoato de metila), respectivamente, porém em concentrações abaixo de 0,10%, indicando que, apesar do índice de peróxido aumentar, ocorrem poucas variações na composição química do biodiesel B100 estudado após o tempo de estocagem estabelecido.

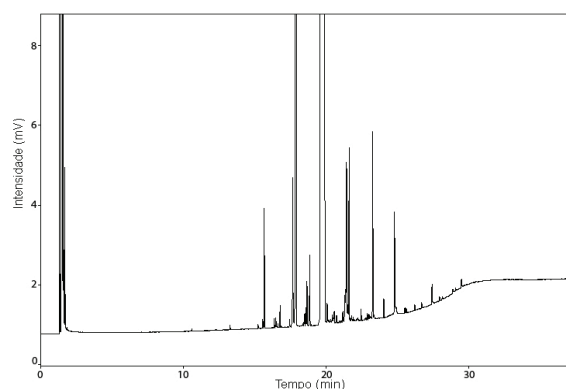


Figura 5. Perfil cromatográfico da amostra de Biodiesel B100 no início do experimento de índice de peróxido e índice de acidez.

De acordo com Lillard e Day (1964), durante a etapa de propagação do processo oxidativo, os hidroperóxidos formados sofrem decomposição resultando em radical alcoxi, que conduz à formação de uma grande variedade de aldeídos, cetonas e ácidos.

O mesmo ensaio foi realizado 39 dias após, com as duas amostras estocadas na forma aberta (Figura 7). A análise dos cromatogramas indicou que os picos com tempo de retenção de 7,57; 10,58 e 12,19 minutos aumentaram a sua concentração e somaram, juntos, 0,36% das substâncias presentes, o que representa aumento de mais de 300% em 39 dias de estocagem.

O índice de acidez do biodiesel B100, determinado semanalmente, não apresentou variação significativa ao longo do tempo de estocagem das amostras. O índice de acidez apresentou valor inicial de 0,40% e, após 154 dias de estocagem, o valor de 0,49%, ambos expressos em percentagem de ácido oleico.

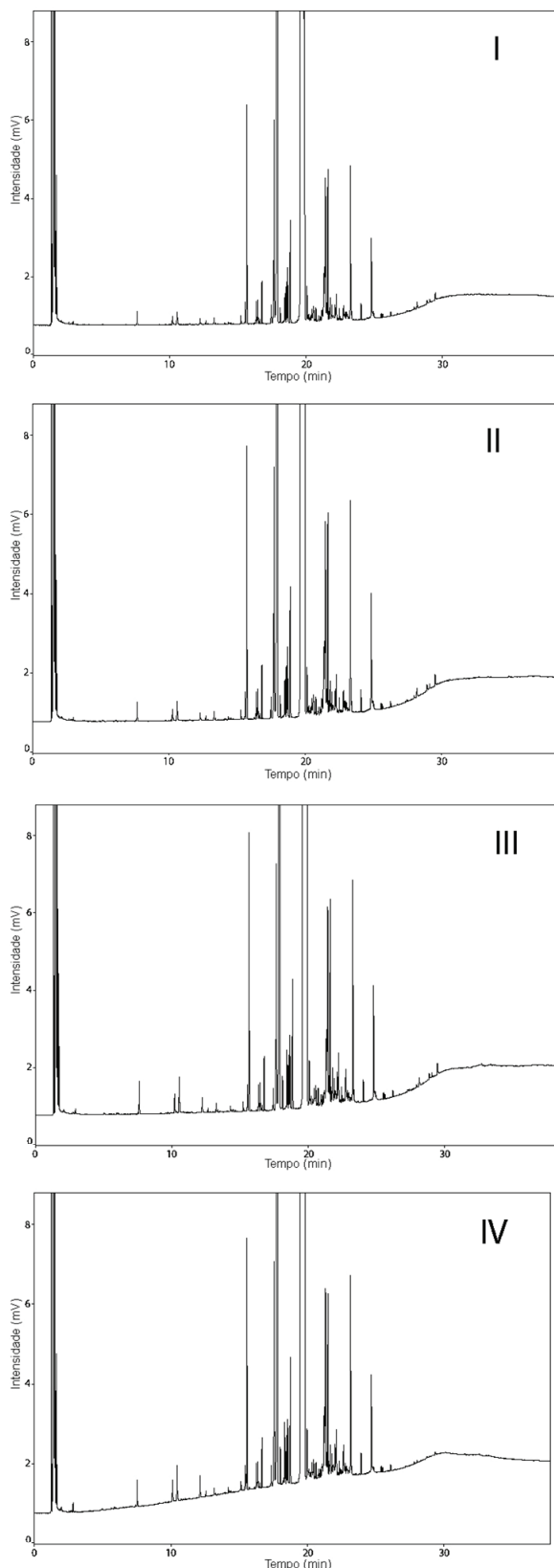


Figura 6. Perfil cromatográfico do biodiesel B100 fechado na ausência de luz (I), fechado na presença de luz (II), aberto na presença de luz (III) e aberto na ausência de luz (IV), após 115 dias de estocagem.

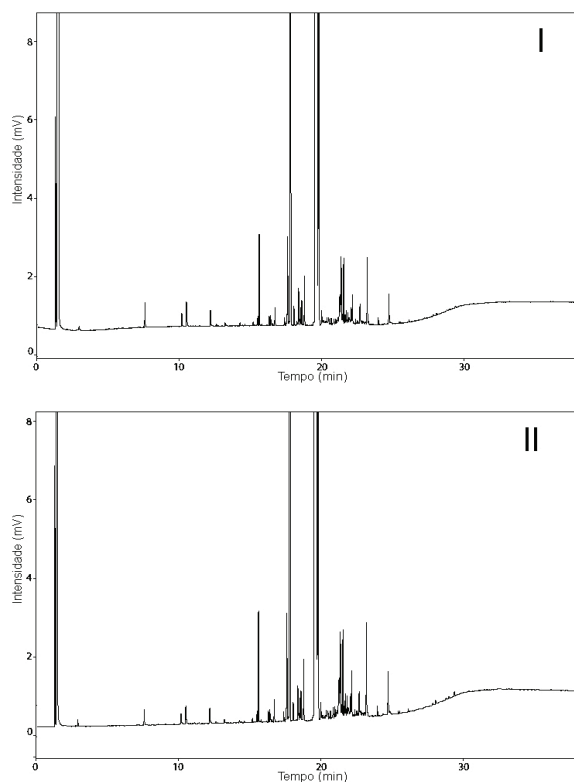


Figura 7. Perfil cromatográfico do biodiesel B100 aberto na ausência de luz (I) e aberto na presença de luz (II), após 154 dias de estocagem.

Conclusão

As características de degradação do biodiesel, em diferentes condições de estocagem, a uma temperatura constante de 20°C, foram estudadas experimentalmente. A adição de biodiesel ao diesel de petróleo, na proporção de 2 e 3%, não provocou alteração significativa no ponto de fulgor e na massa específica. A elevação do índice de peróxido do biodiesel B100 e a análise cromatográfica indicam que, com o aumento do período e das condições de estocagem, acontecem algumas alterações na composição química da mistura, principalmente, pela presença do biodiesel, porém sem grandes repercussões na qualidade do produto final, ao menos no período estudado.

Agradecimentos

A UEL, CNPq e Fundação Araucária, pelas bolsas de Iniciação Científica.

Referências

- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7148**: determinação da massa específica do óleo diesel. Rio de Janeiro, 2001.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7974**: determinação do ponto de fulgor do óleo diesel. Rio de Janeiro, 2007.

- AOAC-Association of Official Methods of Analysis. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16th ed. Washington, D.C., 1995. v. 2.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Portaria nº 310, de 27 de Dezembro de 2001. Estabelece a especificação para a comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28 dez. 2001. Seção 1, p. 139-141.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume. **Diário Oficial da União**, Brasília, 9 dez. 2004. Seção 1, p. 53-59.
- BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. Resolução CNPE nº 2, de 13 de março de 2008. Estabelece em três por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 mar. 2008. Seção 1, p. 82.
- DIEBOLD, J. P. **A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2000.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- GOMES, L. F. S.; SOUZA, S. N. M.; BARICCATTI, R. A. Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, n. 1, p. 57-62, 2008.
- HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**, v. 85, n. 5, p. 867-879, 2006.
- LILLARD, D. A.; DAY, E. A. Degradation of monocarbonyls from autoxidizing lipids. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 41, n. 8, p. 549-522, 1964.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- McCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M. M.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 651-657, 2007.
- MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 4, p. 317-325, 2001.
- MUDGE, S. M.; PEREIRA, G. Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results. **Spill Science and Technology Bulletin, Falls Church-USA**, v. 5, n. 5-6, p. 353-355, 1999.
- OASMAA, A.; CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – state of the art for the end users. **Energy and Fuel**, v. 13, n. 4, p. 914-921, 1999.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 755-760, 2006.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.
- TASHTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-JARRH, M. M. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 17, p. 2697-2711, 2004.

Received on October 22, 2008.

Accepted on February 3, 2009.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.