

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO DIESEL COMERCIAL

AUTORES:

Selmo Q. Almeida¹, Luciene S. de Carvalho¹, César A. G. da Silveira¹, Pedro B. de Almeida¹, Márcio L. Correia¹, Paulo Roberto B. Guimarães¹, Luiz A. M. Pontes¹, Daniel R. de Mendonça², Leonardo S. G. Teixeira²

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Salvador – UNIFACS – Departamento de Engenharia e Arquitetura

² Universidade Federal da Bahia – UFBA – Departamento de Química Analítica

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. 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 5ºPDPETRO.

EFEITO DA ADIÇÃO DE BIODIESEL NOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO DIESEL COMERCIAL

Abstract

Although the studies related to Biofuel are vast, few studies are found in the literature concerning the behavior of materials exposed to biodiesel and its changes in the physic-chemical parameters. Thus, the addition of different types of biodiesel in automotive engines effects and the consequences they can arise still need further studies. This work aims to evaluate the effect of the addition of biodiesel in the physic-chemical parameters of the commercial diesel. Besides parameters such as cinematic viscosity, flash-point, density, and corrosive to copper, will also be studied different types of biodiesel, including the soybean, castor bean, tallow and cotton biodiesel. The techniques follow ASTM standards such as ASTM D445 (Viscosity).

Keywords: Biodiesel; Physic-chemical parameters; Quality.

Introdução

O biodiesel é considerado uma alternativa aos combustíveis de origem fóssil derivados do petróleo, por ser proveniente de uma fonte de energia renovável e já está em pleno uso [1-3]. A utilização desse biocombustível vem se tornando cada vez mais eficiente para a diminuição do efeito estufa, podendo reduzir cerca de 78% os níveis de emissão de CO₂, cerca de 90% os níveis de fumaça e os de óxido de enxofre são praticamente eliminados [4,5]. O biodiesel é obtido através da reação de transesterificação entre um óleo ou uma gordura e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), a qual é normalmente catalisada por uma base forte (hidróxido de sódio ou de potássio). Após a reação, o glicerol e o biodiesel são separados, geralmente, por gravidade (decantação). Após a remoção do glicerol, ainda faz-se necessário um processo final para a purificação do biodiesel. O biodiesel tem características físico-químicas semelhantes ao diesel do petróleo. Já existem estudos e pesquisas comparando parâmetros do óleo diesel aos diversos tipos de B100 [6-9]. No entanto, a literatura, mostra-se insuficiente no que diz respeito a comparações do óleo diesel com adições parciais de biodiesel, os chamados blends [2].

O governo federal brasileiro, em 13 de Janeiro de 2005, sob a Lei nº. 11.097, fixou um percentual mínimo de 5% (cinco por cento), em volume, de biodiesel a ser introduzido no diesel comercial até o ano de 2013, sendo obrigatório à adição de um percentual mínimo intermediário de 2% (dois por cento), em volume, até o ano de 2008 [10, 11]. Em meados do mesmo ano, houve a alteração do percentual mínimo intermediário de 2% (dois por cento) para 3% (três por cento), em volume, o que representa uma produção de 1,35 bilhões de litros por ano.

Em nosso país, as condições para a produção em larga escala de oleaginosas, com posterior extração de óleo e fabricação de biodiesel, são extremamente favoráveis. Esta possibilidade de uma ampla produção de biodiesel favorece o surgimento de novos empregos no campo, diminuindo o êxodo rural e a dependência do Brasil com relação ao petróleo e seus derivados [12]. Esse fato é de

extrema importância, já que nos últimos anos, devido ao elevado consumo de óleo diesel derivado de petróleo, o país tem importado uma grande fração desse combustível [5].

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição de diferentes tipos de biodiesel metílico (biodiesel metílico de sebo bovino, de soja, de mamona, de algodão e de algodão e girassol) sobre as características físico-químicas do diesel comercial interior. Para isso, foram preparados blends entre os dois combustíveis nas proporções B5, B7 e B10. As características físico-químicas investigadas foram viscosidade cinemática, massa específica e corrosividade ao cobre, conforme as normas ASTM e a verificação de sua conformidade com as especificações da ANP.

Metodologia

Reagentes. O metanol (99,5%) foi obtido da Dinâmica, trioctanoato de glicerila (99%) da Sigma, o hidróxido de potássio (min. 85%) da Labsynth e o n-heptano P.A. (99,8%) da Quimex. O sebo bovino foi gentilmente doado pela Frimasa (Salvador-BA). O biodiesel metílico de algodão, algodão (80%) e girassol (20%), mamona e soja foram doados pela Comanche Biocombustíveis da Bahia. O diesel comercial interior foi comprado em um posto de combustível local. Todos os reagentes foram usados sem qualquer tratamento prévio.

Transesterificação metílica de sebo bovino. O biodiesel de sebo bovino foi produzido em nosso laboratório empregando-se um reator LabMax de 2 L (Mettler Toledo), munido de agitação mecânica (350 RPM), controle de temperatura (PID), dosador automático de soluções e condensador de refluxo. Inicialmente, uma massa do sebo bovino foi carregada no reator. Aqueceu-se o triglicerídeo até a temperatura de 65°C. Paralelamente, uma solução alcoólica de hidróxido de potássio foi preparada dissolvendo-se o catalisador (razão mássica catalisador: sebo de boi = 1,5:100) em uma quantidade adequada de metanol (razão molar metanol: sebo de boi = 6:1). Em seguida, adicionou-se essa solução alcoólica de hidróxido de potássio ao triglicerídeo previamente aquecido, iniciando-se a reação de transesterificação. A mistura permaneceu reagindo durante 1 hora. Ao final da reação, a mistura permaneceu sem agitação, até que houvesse a separação entre a fase do biodiesel e a da glicerina. A glicerina formada foi separada e estocada. O produto da metanólise do sebo bovino, que permaneceu no reator, foi neutralizado com uma solução de cloreto de amônio (5% p/p) e, após isso, lavado mais três vezes com água destilada para remoção de impurezas residuais. Após a lavagem, a fase orgânica foi seca a 100°C, pesada e finalmente estocada em um freezer.

Análise do biodiesel. Após neutralização, lavagem e secagem o biodiesel de sebo bovino obtido foi analisado por cromatografia gasosa (CG), empregando-se um instrumento Varian CP-3800 GC equipado com um sistema de injeção capilar *on column* operando inicialmente a 90 °C até 380 °C (100°C/min) e volume de amostra de 1 µL. Foi empregada uma coluna capilar VF-5ht Varian com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,1 µm de espessura. A programação da temperatura foi, inicialmente, de 50°C, permanecendo por 1 minuto, em seguida foi efetuado o aquecimento de 50 °C até 180 °C a uma taxa de 15 °C/min; aquecimento de 180 °C até 230 °C a uma taxa de 7 °C/min; aquecimento de 230 °C até 380 °C a uma taxa de 30 °C/min, (10 min). O equipamento possui detector de ionização de chama (FID), que opera a 380°C. O gás hélio, ultra puro (99,999%), foi usado como gás de arraste. A pureza (*P*, %) em termos de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES, *Fatty Acid Methyl Esters*) foi quantificada na presença de trioctanoato de glicerila (padrão interno)

Preparação dos Blends. As misturas (blends) foram preparadas a partir do diesel comercial interior. Esse tipo de diesel apresenta em sua composição 3% de biodiesel (v/v), e é denominado B3. Os blends de biodiesel (biodiesel metílico de sebo bovino, de soja, de mamona, de algodão e de algodão e girassol) e diesel comercial interior foram preparados misturando-se fisicamente esses dois combustíveis. Para esse trabalho, foram empregados blends com percentuais de 5%, 7% e 10% de biodiesel denominados de B5, B7 e B10, respectivamente. Após o preparo de cada um desses blends, os mesmos foram submetidos às respectivas análises dos parâmetros físico-químicos.

Análises Físico-químicas. As análises físico-químicas realizadas com as amostras preparadas anteriormente foram realizadas de acordo com as seguintes normas ASTM: Viscosidade Cinemática - ASTM D445; Massa Específica - ASTM D4052 e Corrosividade ao Cobre - ASTM D130.

Resultados e Discussões

Os resultados das análises de caracterização físico-química obtidos para as diferentes amostras testadas estão apresentados nas Tabelas a seguir (1 a 3). A Tabela 1 traz os valores da viscosidade cinemática e da massa específica relativos ao diesel comercial interior empregado nesse trabalho. Esses valores foram obtidos através de análises segundo as normas ASTM. A coluna da direita da TABELA 1 traz as faixas de valores em que a massa específica e a viscosidade cinemática do diesel comercial interior devem estar enquadradas.

TABELA 1 – Faixa de especificação da ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis para os parâmetros estudados.

Parâmetro	Óleo diesel interior (B3)	Especificações ANP
Massa Específica (kg/m ³)	836,4	820 a 880
Viscosidade (mm ² /s)	3,00	2,5 a 5,5

Corrosividade ao Cobre. Esse teste indica o grau de corrosão de uma lâmina de cobre causada pelo combustível ou óleo lubrificante simulando, assim, a corrosão real em peças de equipamentos que sejam formados por esse metal. A amostra de diesel comercial interior analisada não apresentou corrosividade ao cobre, ou seja, apresentou resultado 1B. Semelhantemente, todos os blends obtidos a partir das misturas com o biodiesel de sebo bovino, de soja, de mamona, de algodão e de algodão e girassol foram avaliados. Assim como o diesel comercial interior, nenhum desses blends apresentou corrosividade ao cobre, (1B). A corrosividade ao cobre é associada à presença do enxofre elementar e do gás sulfídrico no combustível. Como a quantidade de enxofre presente no diesel comercial interior é relativamente pequena, na ordem de ppm, e como geralmente não se encontra enxofre no biodiesel, pode-se inferir que esse é o fato pelo qual os blends do diesel comercial com biodiesel, continuam a não apresentar caráter corrosivo ao cobre.

Viscosidade Cinemática. Em todas as amostras analisadas, verificou-se um aumento da viscosidade cinemática à medida que foi aumentada a concentração de biodiesel nos blends. Os resultados das viscosidades cinemáticas de cada um desses blends estão apresentados na TABELA 2.

Observa-se que os blends B5 apresentaram valores de viscosidade cinemática ligeiramente superiores ao do diesel comercial interior. Esse aumento foi da ordem de 0,3% (para o blend com biodiesel de mamona) e 2,3% (para o blend com biodiesel de sebo bovino). Observa-se que a ordem crescente de viscosidade cinemática para as misturas que possuem um teor de 5% em biodiesel (B5) é: mamona < soja < algodão < algodão e girassol < sebo bovino. Apesar do biodiesel de mamona ser mais viscoso em relação ao biodiesel de sebo bovino, soja, algodão e algodão e girassol, observa-se que na composição do B5 de mamona a viscosidade cinemática da mistura foi a que sofreu menos variação. Em contrapartida, o B5 de sebo bovino apresentou a maior variação em sua viscosidade cinemática em relação aos outros blends B5, como pode ser visto na TABELA 2 e na FIGURA 1.

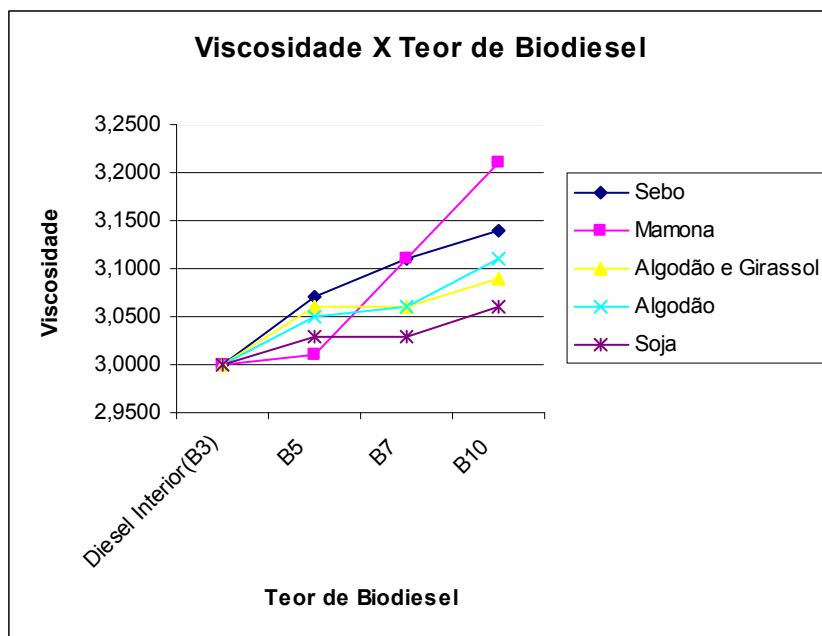
TABELA 2 – Resultados da viscosidade cinemática para as misturas do diesel comercial interior/biodiesel.

Blends (diesel + biodiesel)	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)		
	B5	B7	B10
Biodiesel de Sebo bovino	3,07	3,11	3,14
Biodiesel de Soja	3,03	3,03	3,06
Biodiesel de Mamona	3,01	3,11	3,21
Biodiesel de Algodão	3,05	3,06	3,11
Biodiesel de Algodão e Girassol	3,06	3,06	3,09

Entretanto, quando o teor de biodiesel na mistura foi aumentado para 10% a ordem crescente de viscosidade cinemática foi soja < algodão e girassol < algodão < sebo bovino < mamona. Observa-se que o blend B10 de mamona foi aquele que apresentou a maior variação na viscosidade cinemática em relação aos outros blends B10. Além disso, conforme pode ser observado no gráfico da FIGURA 1, o blend B10 de mamona apresenta um incremento superior em sua viscosidade cinemática em relação aos outros blends B10, à medida que o seu percentual na composição dos blends se estende de B5 para B7 e finalmente para B10 (ver também a TABELA 2). Pode-se supor que isso ocorra devido ao fato do biodiesel de mamona ter em sua composição cerca de 90% de ácido 12-hidroxi-ricinoleico, o qual contém uma hidroxila no carbono 12, que possibilita a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas desse ácido graxo. A formação das ligações de hidrogênio aumentam a viscosidade do óleo de mamona em torno de 7 vezes, em relação aos óleos comuns [13].

Vale ressaltar que, apesar do aumento mais evidente da viscosidade apresentado para os blends com biodiesel de mamona, bem como aqueles observados nos blends contendo biodiesel de sebo bovino, soja, algodão e algodão e girassol, todos os blends estão dentro das especificações da ANP. Esses parâmetros podem ser encontrados na TABELA 1.

FIGURA 1 – Efeito da adição biodiesel na viscosidade de misturas diesel/biodiesel.



Massa específica. Semelhantemente à viscosidade, as amostras analisadas apresentaram um aumento nos valores de suas massas específicas à medida que a concentração de biodiesel nos blends foi aumentada. Os resultados das massas específicas de cada um desses blends estão apresentados na TABELA 3.

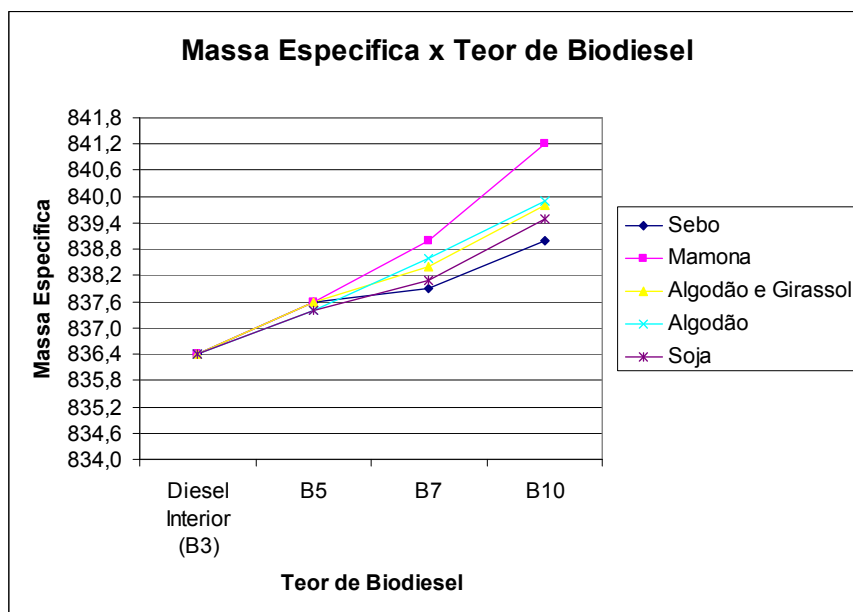
Observa-se que os blends B5 apresentaram valores de massa específica ligeiramente superiores ao do diesel comercial interior. Esse aumento foi da ordem de 0,1% para todos os blends. Entretanto, quando o teor de biodiesel na mistura foi aumentado para 10%, observou-se um aumento nos valores de massa específica das amostras. O B10 de mamona foi o que apresentou o maior incremento do parâmetro massa específica, cerca de 0,6%; o B10 de sebo bovino foi o que apresentou o menor incremento, em torno de 0,3%. A ordem crescente de massa específica entre os blends foi sebo bovino < soja < algodão < algodão e girassol < mamona.

TABELA 3 – Resultados da Massa Específica para as misturas do diesel/biodiesel.

Blends (diesel + biodiesel)	Massa Específica (kg/m ³)		
	B5	B7	B10
Biodiesel de Sebo bovino	837,6	837,9	839,0
Biodiesel de Soja	837,4	838,1	839,5
Biodiesel de Mamona	837,6	839,0	841,2
Biodiesel de Algodão	837,4	838,6	839,9
Biodiesel de Algodão e Girassol	837,6	838,4	839,8

Além disso, conforme pode ser observado no gráfico da FIGURA 2, o blend B10 de mamona apresenta um incremento superior em sua massa específica em relação aos outros blends B10, à medida que o seu percentual na composição dos blends aumenta de B5 para B7 e finalmente para B10 (ver também a TABELA 3). Vale ressaltar que apesar do aumento do desse parâmetro, os blends continuam dentro da especificação da ANP (TABELA 1).

FIGURA 2 – Efeito da adição de diferentes teores de biodiesel na massa específica de misturas diesel/biodiesel.



Conclusões

No presente trabalho foram avaliadas as propriedades físico-químicas dos blends (B5, B7 e B10) de diesel comercial interior com biodiesel metílico de sebo bovino, de soja, de mamona, de algodão e de algodão e girassol. Os blends apresentaram um aumento em suas viscosidades cinemáticas à medida que o teor de biodiesel aumentava nas misturas. Observou-se que o B10 de mamona foi o blend que apresentou a maior valor de viscosidade cinemática ($3,21 \text{ mm}^2/\text{s}$) em relação às outras misturas avaliadas. Por outro lado, os blends preparados nesse trabalho, apresentaram um aumento em suas massas específicas quando o teor de biodiesel aumentava nas misturas. Observou-se que o B10 de mamona foi o blend que apresentou a maior valor de massa específica ($841,2 \text{ kg/m}^3$) em relação às outras amostras avaliadas. Nenhum dos blends preparados apresentou corrosividade ao cobre, o resultado encontrado foi 1B para todos os testes. Os blends avaliados nesse trabalho, apesar de terem apresentado um incremento em suas viscosidades cinemáticas e massas específicas à medida que se aumentou o teor de ésteres metílicos nas misturas, continuaram dentro dos parâmetros exigidos pela ANP.

Agradecimentos

Agradecemos ao PRH/CTC/ANP, CTPetro/FINEP/MCT, CNPq, FAPESB, Departamento de Engenharia e Arquitetura – UNIFACS, Comanche Biocombustíveis da Bahia e sobretudo a Deus por terem possibilitado a realização desse trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] KAUL, S.; SAXENA, C.R.; KUMAR, A.; Et al.; 2007. “Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts”; Fuel Processing Technology, v.88, pp.303-307.
- [2] BIODIESEL. “Características físico-químicas de biodiesel ao óleo diesel de petróleo”. Acessado no site: <http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/arquivos/caracteristicas-fisico-quimicas-de-biodiesel-ao-oleo-diesel-de-petroleo.htm>. Disponível: 20/05/2009;
- [3] GOYAL, M.; “Biodiesel research- deere power-diesel engine durability issues using biodiesel, presented at commercialization of biodiesel: establishment of engine warranties”, University of Idaho, National Center for Advanced Transportation Technology, 1994;
- [4] “Biodiesel, nova arma no combate ao efeito estufa”.Revista Brasileira de Bioenergia v.4, pp. 27-28;
- [5] FERREIRA, C.V.;”Otimização do processo de produção de Biodiesel a partir de óleos de mamona e algodão”, Universidade Federal de Pernambuco, Dissertação de Mestrado, 2007;
- [6] OLIVEIRA, J.F; LEITE, P. M.; SOUZA, L.B.; Et al. “Avaliação Preliminar de parâmetros físico-químicos do Óleo e Biodiesel de Pinhão Roxo”. Acessado no site: <http://sec.sbg.org.br/cd29ra/resumos/T0777-1.pdf>. Disponível: 20/05/1009;
- [7] ABREU, F.R et al; J. Am. Oil Chem. Soc. 2003, 80, 601;
- [8] SARMA, A. K. et al. Energy & Fuels 2005, 19, 657;
- [9] HOLCAPEK, M.; et al .Journal of Chromatography A 1999, 858;
- [10] LEI N° 11.097. Presidência da República.
- [11] DECRETO N° 5.448. Presidência da República.
- [12] BIODIESEL.”Composição, fabricação e locais de cultivo de oleaginosas”. Acessado no site: <http://www.ebah.com.br/biodiesel-doc-a13718.html>. Disponível: 20/05/2009.
- [13] MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R; WOLF, C. R; ; Et al.; 2006. “Ethanolysis of Castor and Cottonseed Oil: A Systematic Study Using Classical Catalysts”. *JAOCS*, Vol. 83, pp. 819-822.