

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química

Carla Felippi Chiella Ruschel

**Avaliação das Propriedades Físico-
Químicas de Blendas de Óleo Diesel e
Biodiesel**

Porto Alegre, 2010

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química

**Avaliação das Propriedades Físico-
Químicas de Blendas de Óleo Diesel e
Biodiesel**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de
ensino “Projeto Tecnológico” do Curso
de Química Industrial como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Químico Industrial

Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

Porto Alegre, 2010

Agradecimentos

Ao CECOM/LABCOM, pela oportunidade de aprendizado.

Ao supervisor Alexsando Helgueira, gerente de laboratório, pelos ensinamentos e confiança em mim depositada.

Ao gerente de laboratório Marcos Fernandes, pelo grande auxílio e apoio.

A todos os colegas de laboratório, pela amizade, respeito e auxílio, especialmente ao Rafael Guzatto pela imensa ajuda na produção do biodiesel.

A REFAP – Refinaria Alberto Pasqualini S.A., pelo óleo diesel.

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios, pela orientação e confiança.

Aos meus pais, Sergio e Jeni, pelo suporte e incentivo fundamentais.

Ao meu marido Eder, meu maior incentivador, pela compreensão e apoio.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por proporcionar uma formação acadêmica de qualidade.

“A curiosidade do espírito na busca de princípios certos é o primeiro passo
para a conquista da sabedoria.”

Sócrates

Sumário

1. Introdução.....	6
2. Objetivo.....	7
3. Revisão Bibliográfica.....	7
4. Proposta Tecnológica.....	11
5. Materiais e Métodos.....	13
5.1 Parte Experimental.....	14
5.1.1 Preparação do biodiesel.....	13
5.1.2 Preparação das blendas.....	15
5.2. Métodos de análise das propriedades das blendas.....	17
5.2.1. Ponto de Fulgor	18
5.2.2. Massa específica a 20 °C	19
5.2.3. Viscosidade cinemática a 40 °C.....	20
5.2.4. Enxofre total.....	22
5.2.5. Destilação atmosférica.....	25
5.2.6. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	26
6. Resultados e Discussões.....	27
7. Conclusões.....	39
8. Referências Bibliográficas.....	40

1. Introdução

Suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para nossa sociedade. A contínua elevação do preço do barril de petróleo e as questões ambientais associadas à queima de combustíveis fósseis também têm contribuído para colocar a humanidade frente à necessidade de novas fontes energéticas.

O uso em larga escala da energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica. Antes mesmo do diesel de petróleo, os óleos vegetais foram testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel. Por razões tanto econômicas quanto técnicas, estes deram lugar ao diesel de petróleo. O baixo preço e a oferta dos derivados de petróleo, na época, influenciaram decisivamente na escolha pelo diesel mineral (Lobo et al.,2009).

A história do diesel combustível começou com a invenção do motor a diesel por Rudolph Diesel há mais de um século atrás. Por muitos anos, a disponibilidade de combustíveis baratos derivados do petróleo resultou em pouco incentivo para experimentos com combustíveis alternativos renováveis para motores a diesel. Mas com o aumento de preço de petróleo e as preocupações ambientais com a poluição causada pelos gases de combustão interna, combustíveis alternativos têm sido desenvolvidos. Assim, o biodiesel tem sido considerado como um desses combustíveis alternativos (Çaylı e Küsefoğlu, 2008).

Inúmeras pesquisas científicas sobre a influência da adição de biodiesel no óleo diesel mineral vêm sendo realizadas.

O diesel é um combustível derivado do petróleo constituído predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 433 a 683 K, enquanto que a gasolina destila na faixa de 353 a 393 K. O diesel contém ainda outros compostos que porventura destilam na mesma faixa de temperatura, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos (Braun et al., 2003).

A possibilidade de uso de óleos vegetais como combustível foi reconhecida desde os primórdios dos motores diesel. O próprio Rudolph Diesel utilizou vários óleos vegetais em seus motores e no prefácio escrito por ele para o livro *Termodinâmica*, de Chalkey (1911), afirmou: “O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isso parece um sonho do futuro, mas eu posso predizer com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, em dado tempo, adquirir uma grande importância” (Guarieiro et al., 2008).

2. Objetivo

Medir e avaliar a influência da presença do biodiesel nas propriedades físico-químicas de blendas, compostas de diesel metropolitano e biodiesel proveniente da transesterificação de óleo de fritura reutilizado. Avaliar também o comportamento das propriedades dessas blendas com a variação da composição.

3. Revisão Bibliográfica

O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, e esta reação tem como co-produto o glicerol (Figura 1).

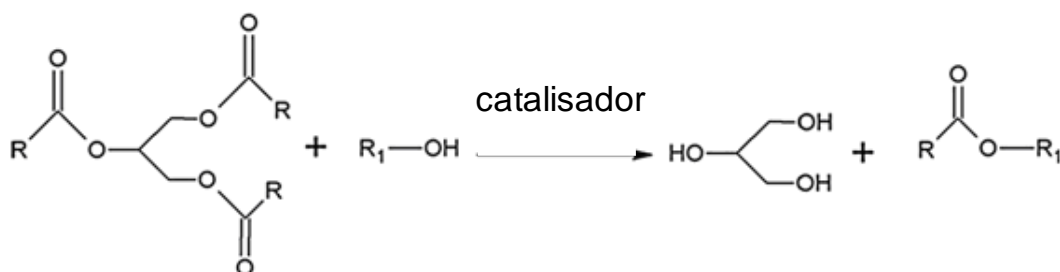


Figura 1: Reação genérica de transesterificação de óleos vegetais

Os derivados de óleos vegetais são substitutos adequados para o óleo diesel por não requererem modificações nos motores e apresentarem alto rendimento energético. Eles não contêm quantidade significativa de enxofre

(portanto, não contribuem para geração de ácido sulfuroso na atmosfera - chuva ácida) e sua combustão gera menores teores de gases poluentes que o óleo diesel, pois retiram CO₂ da atmosfera para crescimento da planta e a quantidade de CO₂ liberada na combustão desses óleos é menor que a gasta na sua produção. Por isso, o uso de biodiesel de origem vegetal ajuda a reduzir o percentual de CO₂, um gás de efeito estufa, na atmosfera (Usta et al., 2005).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura.

O presente trabalho trata da utilização de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis alternativos, sendo importante caracterizar que o óleo de fritura tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 1). Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida aproximadamente constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo.

Tabela 1. Composição de ácidos graxos do óleo de fritura (Rice et. al., 1997).

Nº de carbonos: Nº de duplas	Ácidos graxos	Concentração (%)
C16:0	palmítico	5-14,5
C18:0	esteárico	1,5-6
C18:1	oleico	53-66
C18:2	linoleico	15-21
C18:3	linolênico	4-9

Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas (Arellano, 1993). Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço. Embora possível, a purificação destes óleos com materiais adsorventes

não é considerada viável sob o ponto de vista econômico (Costa Neto e Freitas, 1996).

A literatura científica está repleta de estudos que defendem a impropriedade do processamento de alimentos em óleos e gorduras aquecidas. Já está bem estabelecido que o aquecimento descontrolado de gorduras pode acarretar a formação de compostos com propriedades antinutricionais, entre eles, inibidores enzimáticos, destruidores de vitaminas, produtos de oxidação de lipídios, irritantes gastrointestinais e agentes mutagênicos ou carcinogênicos (Lima e Gonçalves, 1997). O óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retira do meio ambiente um poluente, mas também permite a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez.

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Uma desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, e para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (Sharma et al.; 2008 e Bondioli et al., 2005).

O processo escolhido para preparar o biodiesel que será adicionado ao diesel puro, para formação das blendas, objeto desse estudo; é o método TDSP (Processo de Transesterificação em Duas Etapas). Esse método consiste em produzir biodiesel, a partir de óleos vegetais, através de uma reação de transesterificação em duas etapas consecutivas: a primeira é uma catálise básica e a segunda uma catálise ácida.

Em alguns trabalhos, o primeiro passo é a esterificação catalisada por ácido, que reduz os ácidos graxos livres contidos no óleo e minimiza a formação de sabão na segunda etapa (transesterificação catalisada por base).

Outros estudos relataram a produção de biodiesel pelo processo de duas etapas com condições supercríticas (Saka et al., 2004, D'Ippolito et al., 2007, Minami et al., 2006, Isayama et al., 2008), bem como o emprego de enzimas (Watanabe et al., 2005, Zullaikah et al., 2005, Shimada et al., 2002).

O presente trabalho apresenta um novo processo de duas etapas com base na combinação de sucessivas catálises básica e ácida. Portanto, não existe ataque ácido inicial e estágio de esterificação ácida para a eliminação de ácidos graxos livres, tal como proposto por outros artigos. Além disso, como vai ser mostrado, a segunda etapa não é uma neutralização simples, mas constitui uma etapa catalítica (Samios et al., 2009).

O processo ideal de transesterificação com um álcool primário é dado pela reação global, conforme figura 2. A principal característica desta reação é a transformação dos triglicerídeos em glicerol e três moléculas de éster. Esses ésteres constituem os componentes do biodiesel. A reação inclui pelo menos um componente catalítico. Na realidade, nunca o processo de transesterificação ocorre na forma ideal. A melhor aproximação é dada pela figura 3, onde os agentes e produtos químicos estão presentes, sem consideração de parâmetros estequiométricos. Então, depois de terminar a reação, que deve haver a presença de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ésteres de biodiesel, glicerol, álcool e componentes catalíticos e, no caso da catálise básica, moléculas de sabão. Na literatura, não há nenhuma evidência de transesterificação, com eficiência de conversão de 100%. Normalmente, a catálise básica apresenta conversões de cerca de 82%, no entanto, a catálise ácida fornece conversões mais elevadas, cerca de 98%, mas o processo é extremamente lento (Goodwin et al., 2005, Otera, 1993, Liu et al., 2006, Ma e Hanna, 1999, Crabbe et al., 2001, Fukuda et al., 2001).

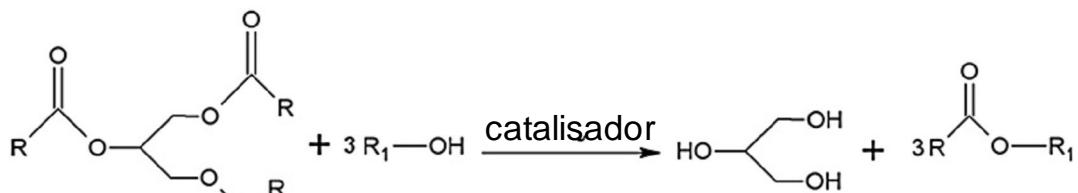


Figura 2: Esquema do processo ideal de transesterificação

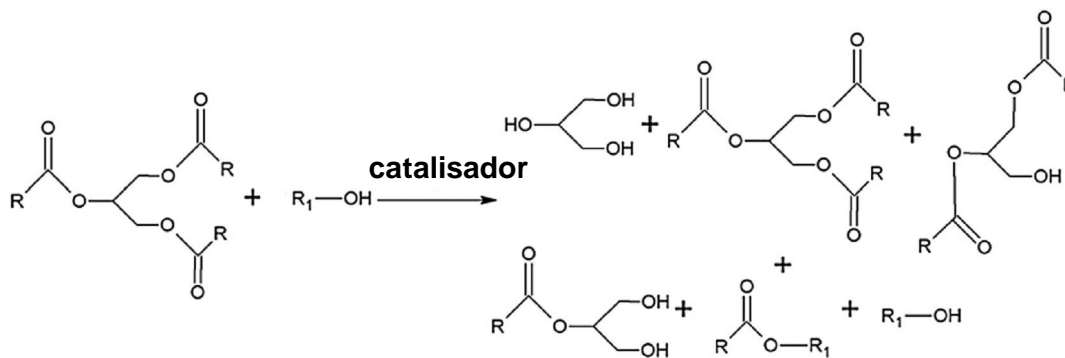


Figura 3: Esquema do processo real de transesterificação

4. Proposta Tecnológica

A proposta tecnológica deste trabalho inicia com a síntese do biodiesel, que é realizada pelo método TDSP (*Transesterification Double Step Process*). A proposta de preparação deste biocombustível pelo método TDSP é diferente das demais já existentes, em relação a vários fatores. Este processo envolve duas etapas de catálise homogênea consecutivas, uma básica e outra ácida, sendo caracterizado pela formação de fases bem definidas, o que torna o processo de separação dos produtos muito mais fácil.

A utilização de álcool etílico no lugar do metanol na síntese do biodiesel é um fator inovador neste processo, já que esta metodologia é normalmente empregada para a produção de biodiesel utilizando-se metanol por este ser o álcool utilizado corriqueiramente em escala industrial em processos de transesterificação.

As vantagens deste processo de produção de biodiesel, já realizado em outros trabalhos, com a utilização de metanol e de alguns óleos vegetais como linhaça, girassol e soja, além de óleo residual de fritura, foram bastante satisfatórias, pois resultaram em altas conversões e rendimentos. Além disso, esse método é muito mais rápido se comparado a uma catálise ácida somente. Em relação a uma catálise básica apenas, há uma minimização da formação de sabão e emulsões. E também, as condições operacionais da metodologia TDSP são tempo e temperaturas relativamente baixos, o que é outro fator positivo (Samios et. al.; 2009).

Assim, nesse trabalho utiliza-se essa mesma metodologia, na qual se obteve bons resultados com o álcool metílico, para estudar o biodiesel sintetizado, desta vez, a partir do etanol.

O diferencial da proposta em questão é a produção de biodiesel a partir de álcool etílico e de óleo de fritura residual, para posterior incorporação em blendas, cujas propriedades físico-químicas serão estudadas. As grandes vantagens dessa proposta estão relacionadas principalmente à utilização desses dois reagentes fundamentais.

O óleo de fritura utilizado repetidas vezes, torna-se impróprio para o consumo humano; assim acaba sendo descartado inadequadamente, na maioria das vezes nos lixos, como um resíduo comum contaminando o solo e a água. O seu aproveitamento proposto neste trabalho exige apenas uma filtração anterior simples, para retirada de resíduos sólidos provenientes da fritura dos alimentos.

O etanol é testado nessa reação, por ser um álcool primário, assim como o metanol, e por ter propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol. Ao mesmo tempo, os dois álcoois são combustíveis, mas o metanol é bastante tóxico, prejudicando a saúde do operador se for exposto a ele por um longo período, podendo causar inclusive cegueira e câncer quando manuseado em altas concentrações.

Além do mais, o Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol, precisando assim importá-lo. Já o etanol tem uma produção abundante e consolidada no mercado brasileiro, a partir da cana de açúcar e não é tóxico como o metanol. O etanol é pouco poluente e é hoje uma das principais fontes renováveis de energia no Brasil, assim sua utilização em substituição ao metanol significa inovar um processo de produção de forma sustentável. Além disso, ao final da reação proposta nesta metodologia, obtêm-se uma parte de etanol remanescente que pode ser separada do produto e reaproveitada para outra reação similar.

Essa proposta também provavelmente é viável economicamente, uma vez que o óleo residual usado nesse processo é um reagente barato, pois seria descartado no lixo. Além disso, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, e também um dos maiores produtores de etanol, que pode ser obtido também a partir de amido de milho, da beterraba e de outras matérias-primas.

O principal revés reside no fato de que o etanol anidro apresenta custos ligeiramente superiores ao metanol devido a sua tendência de formar azeótropo com a água, o que aumenta seu custo de purificação, mas que talvez seja compensado pela baixa toxicidade do produto.

A avaliação das blendas formadas por óleo diesel e biodiesel etílico é realizada pelo estudo do comportamento de importantes propriedades físico-químicas como: ponto de fulgor, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, enxofre total, destilação atmosférica e ponto de entupimento de filtro a frio, que serão analisadas em função da variação de composição destas blendas.

As composições propostas nesse trabalho são: 5, 10, 25, 50 e 75% de biodiesel, bem como óleo diesel e biodiesel puros. O óleo diesel e o biodiesel puros são utilizados como ponto inicial e final respectivamente, nos gráficos compostos pelos resultados das análises. Os pontos referentes às percentagens 5% e 10% são importantes para efeito de comparação, pois são respectivamente, a quantidade de biodiesel adicionado atualmente no óleo diesel comercial e a próxima quantidade que deverá ser implantada conforme orientação do CNPE (Conselho Nacional de Política Energética do Ministério de Minas e Energia), nos próximos anos. Os outros valores intermediários foram escolhidos aleatoriamente para compor o restante da curva.

A importância do entendimento do comportamento das propriedades citadas acima, se deve inclusive a relação direta que elas têm como parâmetro de qualidade do combustível uma vez que são utilizadas no monitoramento do óleo diesel comercial, por exemplo. Além disso, as diferentes características físico-químicas, intrínsecas ao biodiesel etílico, provavelmente terão conseqüências nas propriedades das blendas compostas por ele.

5. Materiais e Métodos

5.1 Parte Experimental

5.1.1 Preparação do biodiesel

Foram utilizados os seguintes reagentes para o preparo do biodiesel: álcool etílico P.A. Fmaia, hidróxido de potássio P.A. Synth, ácido sulfúrico P.A. FMaia, e óleo de soja utilizado na fritura de alimentos.

A preparação do biodiesel foi realizada nos laboratórios do CECOM e constitui uma seqüência de operações, realizadas em aproximadamente 4 h. Inicialmente, o agente alcalino é dissolvido em etanol (13 g KOH em 750 mL de etanol P.A.), em uma temperatura em torno de 45 °C, permitindo a formação da espécie ativa da catálise básica (etóxido). Esta solução e 600 mL de óleo de soja de fritura, sob agitação vigorosa e constante, são introduzidos em um reator simples equipados com um dispositivo de refluxo. A razão molar álcool/óleo/catalisador é 21:1:0,38. A temperatura é aumentada até 65 °C. O sistema permanece nessa condição por cerca de 40 min. A segunda etapa principal do processo consiste da adição de 450 mL de etanol recuperado e 25 mL de ácido sulfúrico 18 mol/L na mistura reacional, seguido por elevação da temperatura até 75°C. Após a estabilização do sistema ele permanece nessa condição por 3 horas. Após esse período, o sistema é resfriado lentamente a aproximadamente 25°C. No final desta etapa ocorre a formação de três fases: a fase inferior que contém sal (K_2SO_4), uma fase intermediária contendo glicerina e a maior parte do etanol remanescente, e a fase superior com biodiesel e uma pequena parte de etanol. As três fases são separadas e processadas posteriormente. A fase inferior (sal) é descartada e a intermediária (glicerina e etanol) é posteriormente submetida a evaporação para recuperar o álcool, que será reutilizado em futuras reações. A fase de biodiesel (superior) é colocada no rotaevaporador para evaporar o etanol remanescente. Quando o álcool é evaporado, surge uma outra fase de glicerina que anteriormente estava dissolvida no álcool. Esta glicerina é separada do biodiesel num funil de separação. O biodiesel é lavado com água destilada em pequenas porções (100 mL). São realizadas algumas lavagens até que a água esteja límpida sem impurezas visíveis (nem turva, nem com depósitos). A água é separada depois de cada lavagem em funil de separação e o restante é eliminado por agitação em chapa de aquecimento. Após resfriar até temperatura ambiente, o biodiesel é filtrado em funil com papel filtro e envasado (R. Guzzato et. al., artigo já aceito para publicação).

5.1.2 Preparação das blendas

De posse do óleo diesel metropolitano (S500) puro, fornecido gentilmente pela empresa REFAP S.A. (Refinaria Alberto Pasqualini) e do biodiesel produzido pelo método TDSP, no laboratório de pesquisa do CECOM (Centro de combustíveis, biocombustíveis, lubrificantes e óleos) vinculado a UFRGS; foram preparadas então, as blendas, objeto deste estudo. A preparação e análise dessas blendas também foram realizadas nos laboratórios do CECOM/LABCOM.

Com o objetivo de avaliar a influência da adição de biodiesel, sobre as propriedades físico-químicas inerentes às blendas de diesel e biodiesel proveniente da transesterificação do óleo de soja de fritura, foram consideradas as seguintes variações de composição: 5, 10, 25, 50, 75% (v/v) de biodiesel, bem como diesel e biodiesel puros. A seguinte nomenclatura foi utilizada para designar as blendas:

B0: 100% em volume de óleo diesel (puro);

B5: 5% em volume de biodiesel de fritura e 95% de óleo diesel;

B10: 10% em volume de biodiesel de fritura e 90% de óleo diesel;

B25: 25% em volume de biodiesel de fritura e 75% de óleo diesel;

B50: 50% em volume de biodiesel de fritura e 50% de óleo diesel;

B75: 75% em volume de biodiesel de fritura e 25% de óleo diesel;

B100: 100% em volume de biodiesel de fritura.

A resolução CNPE nº 6, de 16/09/2009 – DOU 26/12/2009, estabelece em 5% em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado nos postos de combustíveis do país. Em virtude de não possuímos pipetas volumétricas com precisão adequada para medição de volumes tão variados, necessários para compor as blendas em estudo, nos laboratórios, e sabendo-se as densidades do óleo diesel e do biodiesel puros optou-se por trabalhar com massa já que as balanças analíticas, disponíveis nos laboratórios, permitem a pesagem correta, com precisão mais adequada para as necessidades do projeto.

Assim, primeiramente foram feitos os cálculos necessários para a realização da pesagem correta da massa de cada componente das blendas.

Para fazer os seis ensaios propostos foi necessário calcular primeiramente o volume total de amostra necessária. Considerando que as análises foram feitas em duplicata para cada blenda, esse volume totalizou 500ml, pois para os ensaios de ponto de fulgor são necessários aproximadamente 120ml de amostra, para viscosidade precisa-se em torno de 30ml de amostra, para a massa específica aproximadamente 20ml, para a destilação em torno de 280ml, para o teor de enxofre apenas 1ml é suficiente e para o ensaio de ponto de entupimento necessita-se 45ml de amostra.

Em seguida, procedeu-se o ensaio de massa específica para uma amostra de óleo diesel puro (B0) e para uma amostra de biodiesel puro (B100). Esses dados são fundamentais para o cálculo das massas a serem pesadas para compor as blendas.

Obteve-se como resultado para a amostra denominada B0 uma massa específica igual a 843 kg/m^3 ou $0,843 \text{ g/cm}^3$. E para a amostra B100, uma massa específica de 882 kg/m^3 ou $0,882 \text{ g/cm}^3$.

De posse desses dados e sabendo o volume total necessário para as seis análises, calculou-se então, as massas em gramas, mostradas na tabela 2 abaixo, que deveriam ser pesadas para formar cada blenda, de acordo com a equação 3.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{equação (3)}$$

Por exemplo, para calcular as massas de diesel e de biodiesel na blenda denominada B5, foi feito o seguinte cálculo:

Para obter 5% em volume de biodiesel e para um volume total de 500 mL de blenda são necessários 25 mL de biodiesel e 475 mL de diesel, pois:

$$\rho_{\text{diesel}} = \frac{m}{v}$$
$$0,843 \text{ g/cm}^3 = \frac{m}{475\text{ml}}$$

$$m = 0,843 \times 475$$

$$m = 400,42 \text{ g de óleo diesel}$$

$$\rho_{\text{biodiesel}} = \frac{m}{V}$$

$$0,882 \text{ g/cm}^3 = \frac{m}{25\text{ml}}$$

$$m = 0,882 \times 25$$

$$m = 22,05 \text{ g de biodiesel}$$

Tabela 2: Dados de composição das blendas.

Blenda	% volumétrica de biodiesel na blenda	Massa de diesel (g)	Massa de biodiesel (g)
B0	0	421,57	0
B5	5	400,42	21,99
B10	10	379,39	44,11
B25	25	316,10	110,08
B50	50	210,82	220,55
B75	75	105,44	331,07
B100	100	0	441,06

Dessa forma, primeiramente foram pesadas as massas de cada componente das blendas (óleo diesel e biodiesel) num frasco e misturadas a quente (temperatura do banho de 40°C), para não haver separação de fases, conforme mostradas na tabela 2.

As blendas foram resfriadas a temperatura ambiente e guardadas ao abrigo da luz e calor.

5.2. Métodos de análise das propriedades das blendas

Os métodos de análise para avaliar as propriedades das blendas são os mesmos utilizados para monitorar constantemente a qualidade do óleo diesel comercial, através do PMQC (Programa de monitoramento da qualidade dos combustíveis) realizado pelo LABCOM, que está vinculado ao órgão regulador, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis):

- Ponto de fulgor: Norma ABNT NBR 14598;
- Massa específica a 20 °C: Norma ABNT NBR 14065;
- Viscosidade cinemática a 40 °C: Norma NBR 10441;

- Enxofre total: Norma ASTM D 5453;
- Destilação atmosférica: Norma ABNT NBR 9619;
- Ponto de entupimento de filtro a frio: Norma ABNT NBR 14747.

Todas as análises foram feitas em duplicata para cada blenda.

5.2.1 Ponto de Fulgor

A temperatura do ponto de fulgor é uma medida da tendência da amostra para formar uma mistura inflamável com o ar, sob condições controladas de laboratório. Ela é apenas uma das propriedades que devem ser consideradas para determinar o risco de inflamabilidade de um produto.

O ponto de fulgor é utilizado nos regulamentos de transporte e segurança para definir materiais inflamáveis e combustíveis. Por definição ele é a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,3 kPa, na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob as condições específicas do ensaio.

O equipamento utilizado neste teste é um aparelho para ponto de fulgor modelo Pensky-Martens semi-automático marca Herzog, conforme figura 4.



Figura 4: Equipamento Pensky-Martens semi-automático Herzog para ensaio do ponto de fulgor

O procedimento consiste em, primeiramente, agitar a amostra para homogeneizá-la. Em seguida, ambienta-se a cuba com uma pequena quantidade de amostra, e depois, coloca-se um volume de 60 mL para aquecer

no equipamento de ponto de fulgor. A cuba é fechada por uma tampa que possui uma abertura, onde é acoplado um termopar devidamente calibrado, para leitura da temperatura referente ao ponto de fulgor desejado. A amostra é aquecida a uma taxa lenta e constante (5 a 6 °C) com agitação contínua (90 a 120 rpm). A fonte de ignição (uma chama com diâmetro de 3,2 a 4,8 mm) é direcionada para dentro da cuba (a partir de 18 °C antes do ponto de fulgor estimado) a intervalos regulares (a cada 1 °C), ocorrendo neste momento, a interrupção da agitação. O ponto de fulgor é a temperatura na qual, a fonte causa a ignição do vapor gerado acima da amostra.

5.2.2 Massa específica a 20 °C

A massa específica é uma propriedade importante do combustível, pois o sistema de injeção do motor do veículo se ajusta para fornecer um determinado volume de combustível, uma vez que na câmara de combustão a razão massa de ar/combustível é determinante. No Brasil, a massa específica do óleo diesel varia na faixa de 820 a 880 kg/m³, enquanto em outros países, varia de 811 a 857 kg/m³ (Guibet e Faure-Birchem, 1999). Os principais parâmetros que afetam a massa específica do diesel combustível são as características do óleo cru original e a escolha das frações resultantes dos processos de craqueamento térmico e catalítico (Menezes et al., 2006).

O ensaio para avaliação da massa específica a 20 °C, foi realizado num densímetro digital modelo DMA 4500 da marca Anton Paar, mostrado na figura 5. Esse equipamento baseia-se no princípio do tubo em “U”.



Figura 5: Densímetro digital modelo DMA 4500 marca Anton Paar

Inicia-se o procedimento, pela injeção de 3 mL de água ultrapura Mili-Q, através de uma seringa, para verificação do equipamento. O resultado da verificação da densidade é dado com precisão de quatro casas decimais resultando no valor de $0,9982 \text{ g/cm}^3$, para a água.

Em seguida, pode-se realizar o ensaio para cada blenda de diesel-biodiesel, injetando-se 3ml de amostra no equipamento. Esse densímetro consiste de um tubo interno, que possui formato de “U”. Esse tubo está inserido dentro de um cilindro de vidro que é preenchido com a amostra. Quando se dá o comando eletrônico para o início do ensaio, o tubo é mantido oscilando continuamente a uma frequência característica, através de um sistema eletromagnético. Essa frequência depende da densidade da amostra que está dentro do tubo. Assim, o período de oscilação é medido e convertido em densidade, que é mostrada no display. A frequência característica de um tubo em “U” que oscila, depende da massa específica da amostra que está dentro do mesmo. Amostras com densidades menores terão uma alta frequência de oscilação e amostras com densidades maiores terão conseqüentemente, frequências de oscilação menores.

5.2.3 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade é a medida da resistência oferecida pelo combustível ao escoamento. Esta propriedade exerce efeito sobre o funcionamento do motor e também sobre o processo de combustão do combustível. Seu controle visa a boa atomização do combustível e a preservação das características lubrificantes. Alterações na viscosidade, podem levar ao desgaste de várias partes do motor (Menezes et al., 2006). No Brasil a viscosidade para o óleo diesel na temperatura de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é especificada com valores na faixa de 2,5 a $5,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ (ANP, portaria nº 310 de 27/12/01).

O método utilizado é um procedimento para determinação da viscosidade cinemática ν de produtos líquidos de petróleo tanto transparentes quanto opacos. Ele consiste na medição do tempo em segundos, para um volume fixo de líquido que flui sob a ação da gravidade, através de um capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura controlada e conhecida. A

viscosidade cinemática é o produto da medida do tempo de fluxo do líquido e da constante de calibração do viscosímetro.

O procedimento na prática consiste em, inicialmente, ligar o equipamento para aquecimento e estabilização da temperatura a 40 °C, que é verificada através de um termômetro calibrado, imerso no banho de silicone interno ao equipamento. Após, coloca-se um volume de amostra de aproximadamente 30 mL num tubo viscosimétrico. Em seguida faz-se a sucção da amostra até o topo do tubo, e inverte-se o tubo viscosimétrico para retirar o material em excesso. O tubo preenchido com a amostra é imerso no banho e deixado em repouso por meia hora para que a sua temperatura entre em equilíbrio com a temperatura do banho. Após esse tempo, a amostra já desceu ao fundo do tubo novamente, pela ação da gravidade, então é necessário succioná-la novamente até acima do menisco superior, dessa forma pode-se proceder a medição do tempo que a amostra leva para fluir entre os dois meniscos do viscosímetro. Esse tempo é cronometrado, convertido em segundos e serve para calcular a viscosidade cinemática da amostra, por meio da multiplicação desse tempo por uma constante relacionada ao tubo viscosimétrico.

Esse ensaio é realizado no viscosímetro marca Herzog modelo HVB 438, conforme figura 6.

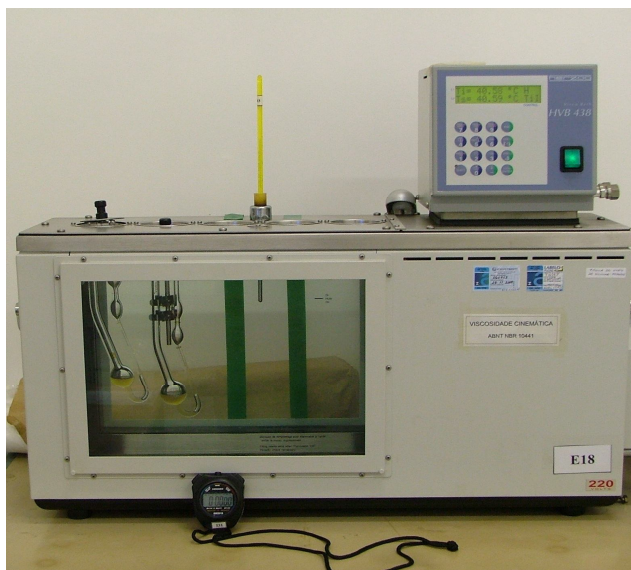


Figura 6: Equipamento Herzog modelo HVB 438 para ensaio de viscosidade cinemática

5.2.4 Enxofre total

A concentração de enxofre, presente no óleo diesel, depende da origem do petróleo e do tipo de processo utilizado no refino.

Dessa forma, faz-se um controle desse parâmetro também, para evitar a formação de compostos corrosivos na combustão, para diminuir compostos poluentes como óxidos de enxofre, responsáveis pela chuva ácida e material particulado.

Estas partículas são formadas durante a sua oxidação, que devido ao seu tamanho muito pequeno, são facilmente inaladas e estão relacionadas com a incidência de câncer pulmonar; embora haja a necessidade mecânica da presença de compostos de enxofre no óleo diesel, pois eles aumentam a lubricidade do motor.

Para analisar o teor de enxofre presente no óleo diesel, utiliza-se o sistema analítico de software Antek modelo 9000S, conforme mostrado abaixo na figura 7.



Figura 7: Forno de fluorescência por ultravioleta para ensaio de enxofre total marca Antek modelo 9000S

O analisador de enxofre total opera por fluorescência por ultravioleta (UV).

O seu princípio de funcionamento está representado esquematicamente a seguir, na figura 8.

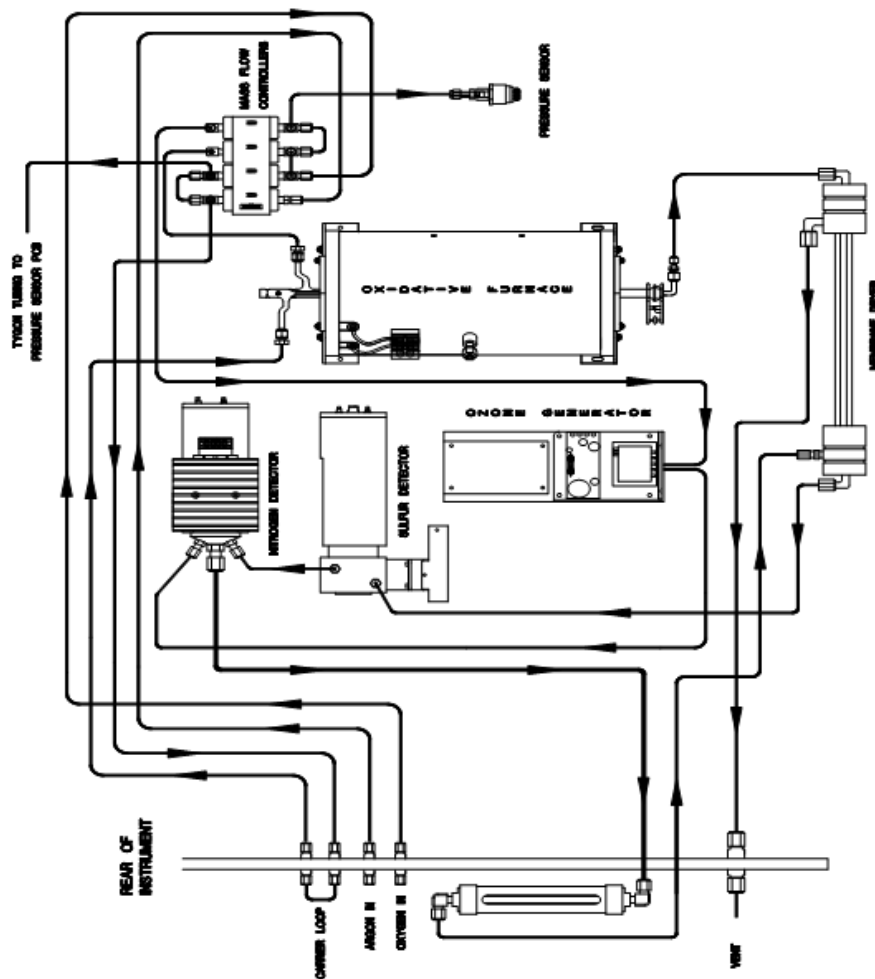
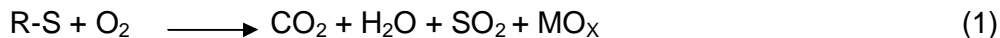


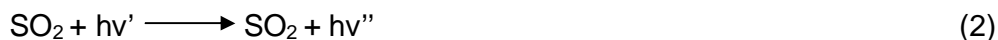
Figura 8: Esquema representativo dos fluxos de massa e dos gases utilizados no Analisador de Enxofre Antek 9000S

O procedimento inicia, com a completa oxidação, a alta temperatura, de toda a amostra da matriz, conforme ilustrado na equação (1).



A amostra é vaporizada e combinada com oxigênio a uma temperatura maior que 1000°C. Os produtos da oxidação são mostrados na equação acima e contêm vários outros óxidos denominados MO_x . A conversão química de enxofre à SO_2 é quantitativa. Os gases da combustão, são roteados através de um sistema de membranas de secagem para remover toda a água e, em seguida, vão para o módulo detector para quantificação.

O SO₂ é exposto á radiação ultravioleta com comprimento de onda específico, como mostrado na equação (2).



A radiação é absorvida causando a mudança de alguns elétrons para níveis mais elevados de energia. Quando os elétrons voltam aos seus níveis originais, o excesso de energia é liberado na forma de luz e é detectada em comprimentos de onda específicos, por um tubo fotomultiplicador, assim $v' > v''$. Esta emissão fluorescente é totalmente específica do enxofre e é proporcional à quantidade de enxofre na amostra original.

Para fazer a verificação diária do equipamento, um padrão de enxofre é analisado inicialmente. Quando as amostras de teor de enxofre desconhecidas são analisadas, o sistema compara automaticamente com os dados da curva da amostra padrão, para gerar as concentrações de enxofre.

Para realização do ensaio, é necessário primeiramente, ligar o forno previamente para aquecer gradualmente até 1050°C, e para a estabilização da fonte de UV.

O sistema, ainda, é alimentado por um fluxo contínuo de dois gases: Ar é o gás de arraste e O₂ é o gás utilizado na combustão da amostra. Além disso, o sistema também possui um periférico que é o injetor de amostra com taxa controlada, o qual controla a velocidade de injeção da amostra que é de 1 µL/s. Dessa forma, 5 µL do padrão (com concentração de 1010ppm) são coletados e a seringa é encaixada no injetor de amostra, conforme figura 9.



Figura 9: Sistema de injeção da amostra no analisador de enxofre.

Através do sistema, é dado o comando de injeção. A amostra é inserida no forno, que contém o tubo de pirólise e as moléculas de SO₂ resultantes

(conforme a equação 2), são detectadas pelo sistema de ultra violeta. Em torno de um minuto de análise, é gerada a curva, que tem sua área integrada e calculada pelo sistema, correlacionando-a com a concentração de enxofre presente no padrão.

Depois, de gerada a curva do padrão, pode-se proceder a análise das amostras, da mesma forma feita para o padrão. Para amostras de biodiesel puro (B100), a análise é semelhante, mudando somente o padrão utilizado (com concentração de enxofre de 2,8 ppm).

5.2.5 Destilação atmosférica

A volatilidade adequada para que a vaporização do combustível aconteça na quantidade e tempo certo está relacionada com a sua curva de destilação e interfere na qualidade da queima, tendo grande importância para o bom funcionamento do motor (Guibet e Faure-Birchem, 1999).

O ponto de ebulição de um líquido é definido como a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual a uma atmosfera. Tratando-se de hidrocarbonetos puros, seus pontos de ebulição normais não somente os caracterizam, como também, podem ser correlacionados com várias outras propriedades físicas. Já, tratando-se de frações de petróleo, constituídas de misturas de um grande número de hidrocarbonetos e tendo, usualmente, uma larga faixa de ebulição, não há como determinar um ponto de ebulição normal, análogo aos dos compostos puros. Assim, sua caracterização é feita por meio de uma curva de destilação, tal como a destilação empregada na especificação da gasolina, óleo diesel e outros derivados.

A destilação a pressão atmosférica consiste em vaporizar um volume de 100 mL de um líquido num balão, e registrar suas temperaturas dos vapores destilados correspondentes a determinados volumes de produto recuperados. Esses dados permitem traçar curvas de destilação que são de grande utilidade na comparação da volatilidade de dois ou mais produtos. O volume de resíduo e as perdas também são registrados. Ao final da destilação, as temperaturas de vapor observadas são corrigidas em relação à pressão barométrica.

Na prática inicia-se o ensaio, colocando-se pérolas de vidro no balão de destilação. Em seguida é medido, em proveta 100 mL de amostra, que é

colocado então, dentro do balão. O balão é fechado com o sensor de medição de temperatura. A altura do balão é ajustada para permitir que o tubo de vapor encaixe perfeitamente no tubo do condensador. A proveta é colocada na saída do condensador. É iniciado então o aquecimento do balão. O método de destilação é automatizado, realizado no equipamento de destilação atmosférica Herzog modelo HDA 627, conforme figura 10, que é acoplado a um software, que possibilita inclusive ajustar a pressão barométrica, para se obter o resultado correto.



Figura 10: Destilador a pressão atmosférica marca Herzog modelo HDA 627.

5.2.6 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

O último ensaio realizado foi o da determinação do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF). O PEFF é a maior temperatura, em °C, na qual um determinado volume de amostra deixa de passar através de um filtro padrão, num período de tempo específico, quando resfriado sob algumas condições.

Esse método baseia-se em resfriar, em intervalos de 1 °C, um volume de 45ml de amostra, que é succionado para uma pipeta através de um filtro de malha metálico padronizado, sob vácuo controlado. Esse procedimento é realizado no equipamento Herzog para ensaio do PEFF modelo HCP 842 conforme figura 11 abaixo, e é repetido até que a quantidade de cristais que se separam da solução seja suficiente para interromper ou reduzir a circulação da

amostra, de modo que o tempo necessário para preencher a pipeta ultrapasse 60 segundos ou que a amostra deixe de retornar completamente para o recipiente de ensaio, antes de ser resfriado mais 1 °C. A temperatura na qual a última filtração foi iniciada é o ponto de entupimento de filtro a frio.



Figura 11: Aparelho para ensaio do ponto de entupimento de filtro a frio marca Herzog modelo HCP 842.

6. Resultados e Discussões

Seguindo os procedimentos para realização de cada ensaio, baseados nas respectivas normas de cada um, foram realizados os testes para analisar as propriedades físico-químicas das blendas de diesel e biodiesel, conforme as proporções descritas anteriormente.

Abaixo encontram-se as tabelas com os resultados obtidos em cada ensaio, os quais deram origem às curvas dos gráficos abaixo.

O primeiro ensaio realizado foi o ponto de fulgor. Os dados referentes a esse ensaio constam na tabela 3, abaixo.

Tabela 3: Valores do ponto de fulgor e percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas analisadas.

Blenda	% volumétrica de biodiesel na blenda	Ponto de fulgor corrigido (°C)
B0	0	47,5
B0	0	47,5
Média	0	47,5
B5	5	47,5
B5	5	47,5
Média	5	47,5
B10	10	48,5
B10	10	48,5
Média	10	48,5
B25	25	51,5
B25	25	50,5
Média	25	51,0
B50	50	58,5
B50	50	58,5
Média	50	58,5
B75	75	72,5
B75	75	71,5
Média	75	72,0
B100	100	162,5
B100	100	161,5
Média	100	162,0

Para realização do ensaio do ponto de fulgor é necessário observar o valor da pressão atmosférica, pois ela afeta diretamente no seu resultado. É necessário fazer uma correção no valor do ponto de fulgor, quando a pressão atmosférica medida por um barômetro digital devidamente calibrado, for diferente de 101,3 kPa (Kilo Pascal) que é a pressão padrão. Quando a pressão atmosférica estiver menor do que 101,3 KPa, soma-se 0,5 °C a temperatura do ponto de fulgor observado no ensaio e quando ela for maior que este valor, subtrai-se 0,5 °C.

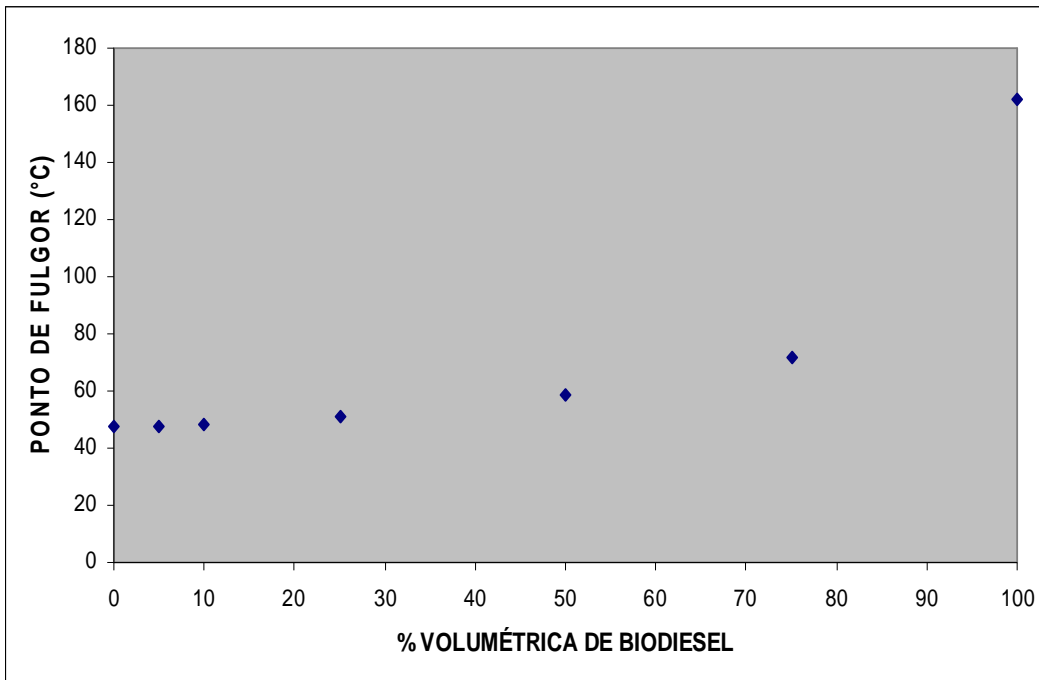


Figura 12: Gráfico do ponto de fulgor versus porcentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

A partir do gráfico (figura 12), plotado com os dados obtidos nas análises do ponto de fulgor das blendas, pode-se verificar primeiramente que há um aumento no ponto de fulgor com o aumento da porcentagem volumétrica de biodiesel adicionada as blendas. Embora a quantidade de biodiesel adicionada foi aumentando, nas blendas B0 até a B25, percebe-se que o biodiesel influencia muito pouco no valor do ponto de fulgor, enquanto nas blendas B50 até a B100, há um aumento significativo no valor dessa propriedade, pois a quantidade de biodiesel na blenda é majoritária, e já que para o biodiesel puro, o seu ponto de fulgor é o de maior valor. Um alto ponto de fulgor é uma vantagem importante, pois isso significa que a mistura é pouco inflamável.

O segundo ensaio realizado foi o de massa específica. Os resultados estão na tabela 4 e no gráfico 13.

Tabela 4: Valores de massa específica a 20 °C e percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

Blenda	% volumétrica de biodiesel na blenda	Massa específica a 20 °C (Kg/m ³)
B0	0	843,1
B0	0	843,2
Média	0	843,15
B5	5	845,0
B5	5	845,0
Média	5	845,0
B10	10	847,0
B10	10	847,0
Média	10	847,0
B25	25	852,6
B25	25	852,6
Média	25	852,6
B50	50	862,3
B50	50	862,3
Média	50	862,3
B75	75	872,0
B75	75	872,0
Média	75	872,0
B100	100	881,8
B100	100	881,8
Média	100	881,8

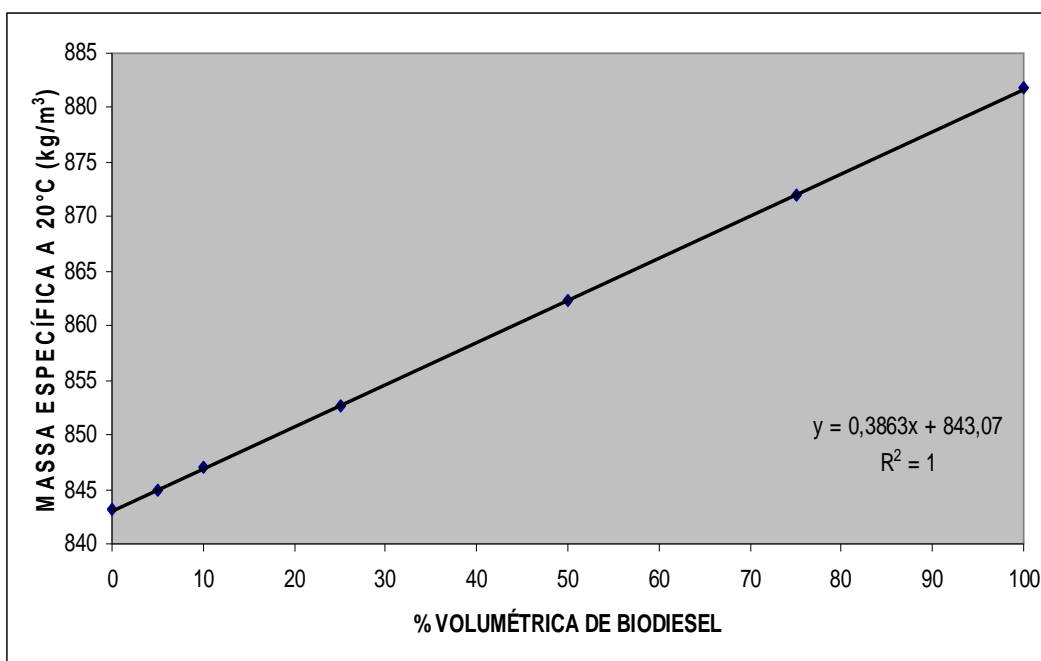


Figura 13: Gráfico da massa específica a 20°C versus percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

Para os dados obtidos no ensaio da massa específica a 20 °C, nota-se pelo seu respectivo gráfico (figura 13), que essa propriedade versus percentagem volumétrica de biodiesel presente nas blendas, tem uma relação linear e direta; pois quanto mais biodiesel há na blenda, maior é a massa específica da mistura.

O ensaio seguinte foi de viscosidade cinemática a 40 °C.

O ensaio de viscosidade cinemática na prática, nos fornece o tempo que a amostra leva para escoar sobre o capilar de um viscosímetro. Para obtermos o valor da viscosidade cinemática é necessário fazer alguns cálculos, multiplicando esse tempo pela constante do viscosímetro. Os dados relativos a esse ensaio encontram-se na tabela 5.

Tabela 5: Dados de tempo de escoamento das blendas e valor das constantes dos tubos viscosimétricos.

Blenda	t ₁ (min.)	t ₂ (min.)	t ₁ (s)	t ₂ (s)	Constante k do tubo viscosimétrico (mm ² /s ²)
B0	3:01:50	3:01:54	181,50	181,54	0,016790
B5	3:06:22	3:06:56	186,22	186,56	0,016790
B10	3:15:15	3:14:66	195,15	194,66	0,016790
B25	3:40:78	3:40:71	220,71	220,78	0,016790
B50	4:31:69	4:31:97	271,69	271,97	0,016790
B75	5:33:60	5:34:12	333,60	334,12	0,016790
B100	7:34:19	7:34:53	454,19	454,53	0,013690

Assim, foi necessário para cada resultado de tempo de escoamento fazer os seguintes cálculos:

Por exemplo, para o tempo 1 e para a amostra denominada B0:

$$t_1 = 3:01:50 \text{ min.}$$

$$1 \text{ min.} = 60 \text{ s}$$

$$3 \times 60\text{s} = 180 \text{ s} + 1,50 \text{ s} = 181,50 \text{ s}$$

$$t_{\text{médio}} = t_1 \text{ (s)} + t_2 \text{ (s)} = (181,50 \text{ s} + 181,54 \text{ s}) / 2 =$$

$$t_{\text{médio}} = 181,52 \text{ s}$$

E a viscosidade cinemática ν , conforme a equação 4, é respectivamente:

$$\nu = k \times t_{\text{médio}} \tag{4}$$

$$\nu = 0,016790 \text{ mm}^2/\text{s}^2 \times 181,52 \text{ s}$$

$$\nu = 3,047 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Realizando os cálculos acima para todos os resultados de tempo de escoamento acima, obteve-se a tabela 6 e o gráfico 14, com os valores de viscosidade cinemática.

Tabela 6: Dados de viscosidade cinemática a 40°C e percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

Blenda	% volumétrica de biodiesel na blenda	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)
B0	0	3,0470
B0	0	3,0480
Média	0	3,0475
B5	5	3,1270
B5	5	3,1320
Média	5	3,1295
B10	10	3,2760
B10	10	3,2680
Média	10	3,2720
B25	25	3,7060
B25	25	3,7070
Média	25	3,7065
B50	50	4,5620
B50	50	4,5610
Média	50	4,5615
B75	75	5,6010
B75	75	5,6100
Média	75	5,6055
B100	100	6,2180
B100	100	6,2220
Média	100	6,2200

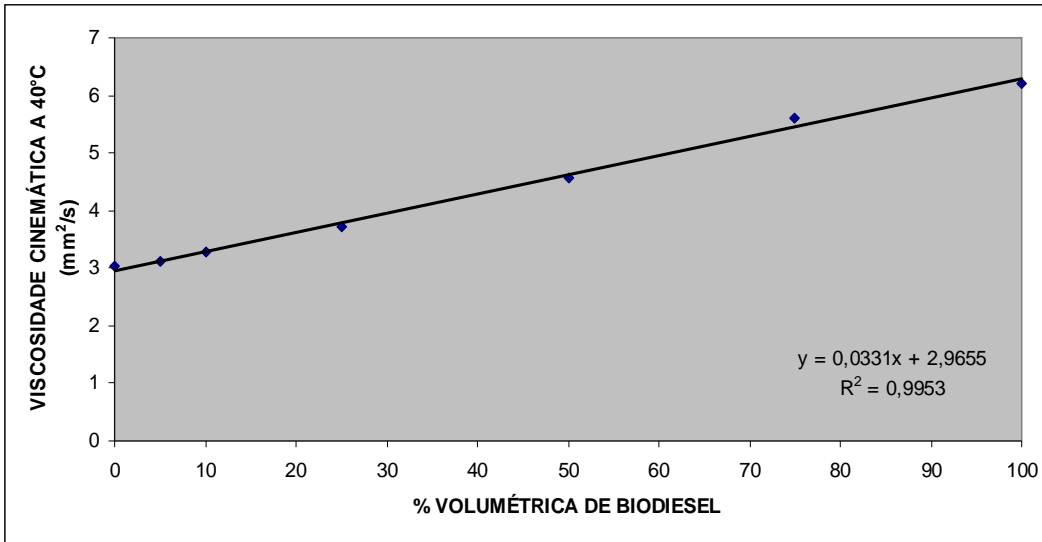


Figura 14: Gráfico da viscosidade cinemática a 40 °C versus percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

A propriedade viscosidade cinemática a 40 °C, também tem uma relação direta e linear com a percentagem volumétrica de biodiesel adicionada nas blendas, permitindo assim fazer a mesma relação que foi feita para a massa específica.

Em seguida, a partir do ensaio de enxofre total, obteve-se os resultados da tabela 7.

Tabela 7: Valores de teor de enxofre e percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

Blenda	% volumétrica de biodiesel na blenda	Enxofre total (ppm)
B0	0	496,00
B0	0	494,00
Média	0	495,00
B5	5	464,00
B5	5	467,00
Média	5	465,50
B10	10	445,00
B10	10	443,00
Média	10	444,00
B25	25	368,00
B25	25	360,00
Média	25	364,00
B50	50	240,00
B50	50	236,00
Média	50	238,00
B75	75	120,00
B75	75	116,00
Média	75	118,00
B100	100	6,60
B100	100	6,50
Média	100	6,55

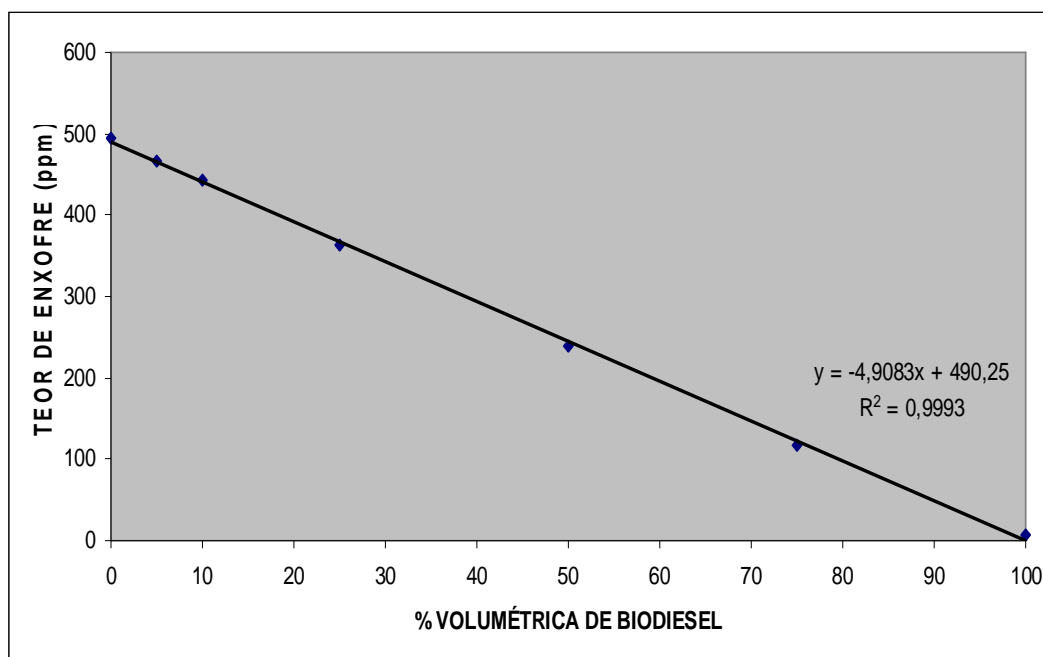


Figura 15: Gráfico do teor de enxofre versus percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

Com base nos resultados do ensaio de enxofre total, apresentados no seu respectivo gráfico (figura 15), concluímos que para o teor de enxofre presente nas blendas também há uma relação linear, porém inversa em relação à percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas; pois nota-se que quanto mais biodiesel foi adicionado às blendas, menor foi o valor do teor de enxofre obtido. Esse resultado está de acordo com o que é esperado, pois sabe-se que é uma característica do biodiesel possuir menor teor de enxofre, do que o óleo diesel derivado de petróleo.

Foi realizado também o ensaio de destilação atmosférica. Seus respectivos resultados estão na tabela 8.

Tabela 8: Valores de temperatura de destilação e percentagem de volume recuperado.

Blenda	% volume recuperado	Temperatura T ₁ (°C)	Temperatura T ₂ (°C)	Temperatura Média (°C)
B0	20,00	197,60	196,10	196,85
B0	40,00	234,60	234,20	234,40
B0	60,00	272,60	272,90	272,75
B0	80,00	333,40	333,80	333,60
B0	96,45	401,20	404,30	401,25*
B5	20,00	198,40	198,20	198,30
B5	40,00	238,90	239,10	239,00
B5	60,00	281,90	281,40	281,65
B5	80,00	340,10	338,90	339,50
B5	96,90	394,80	391,50	393,15*
B10	20,00	200,70	201,10	200,90
B10	40,00	244,50	244,00	244,25
B10	60,00	289,10	291,00	290,05
B10	80,00	342,40	343,90	343,15
B10	95,95	383,10	383,10	383,10*
B25	20,00	211,30	212,70	212,00
B25	40,00	266,30	266,40	266,35
B25	60,00	316,90	307,40	312,15
B25	80,00	346,90	346,60	346,75
B25	95,20	357,70	359,60	358,65*
B50	20,00	247,90	249,90	248,90
B50	40,00	313,40	314,50	313,95
B50	60,00	335,80	335,90	335,85
B50	80,00	344,10	343,80	343,95
B50	94,50	326,70	328,30	327,50*
B75	20,00	310,40	311,80	311,10
B75	40,00	332,40	332,70	332,55
B75	60,00	336,30	336,40	336,35
B75	80,00	332,00	335,20	333,60
B75	95,45	329,50	326,80	328,15*

*Temperatura média (°C) correspondente ao PFE (Ponto final de ebulição): Leitura máxima corrigida do termômetro obtida durante o ensaio e que ocorre, usualmente, após a evaporação de todo líquido do fundo do balão.

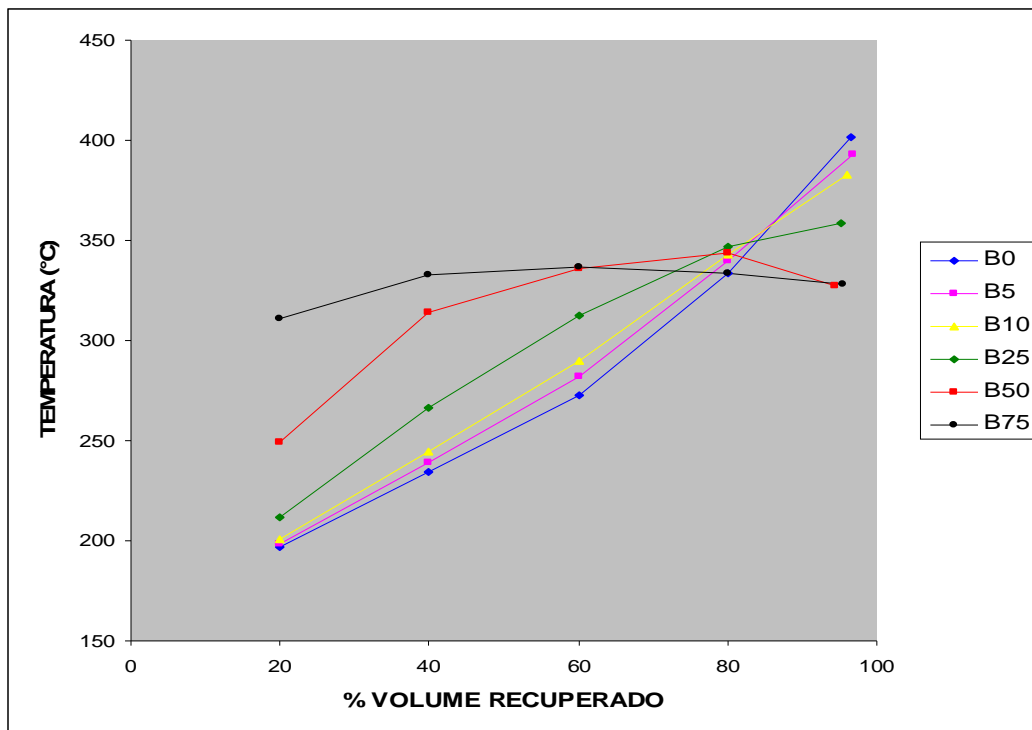


Figura 16: Gráfico da temperatura de destilação versus percentagem de volume de amostra recuperado.

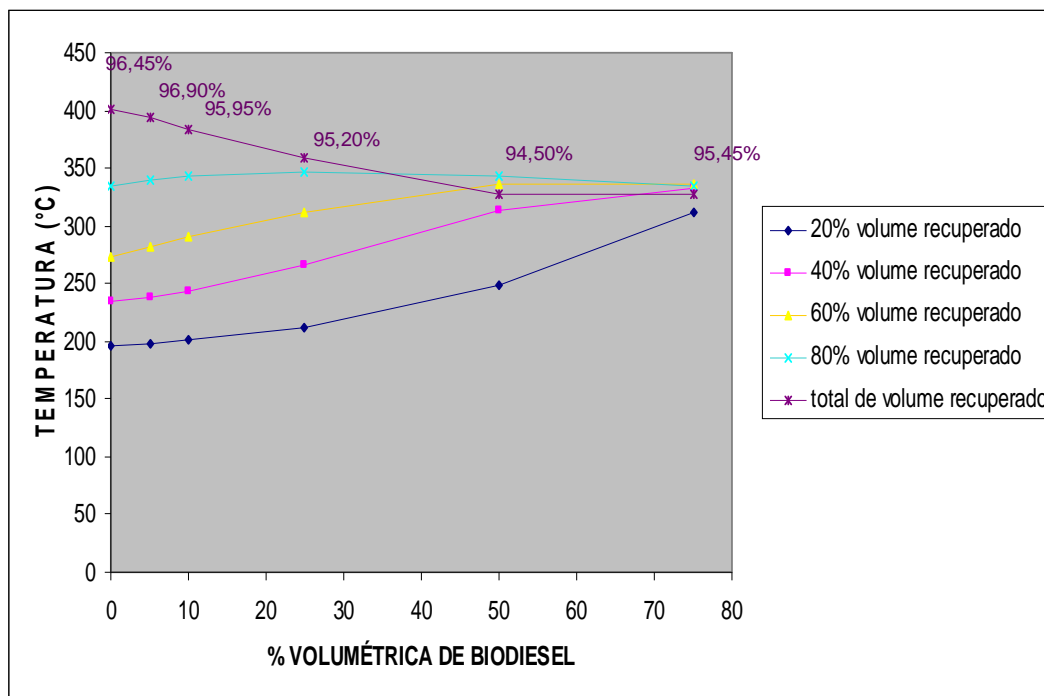


Figura 17: Gráfico da temperatura de destilação versus percentagem volumétrica de biodiesel na blenda.

De acordo com os gráficos construídos com os resultados do ensaio de destilação atmosférica (figuras 16 e 17), pode-se concluir que a temperatura necessária para recuperar o mesmo volume, aumenta conforme o aumento da percentagem de biodiesel adicionado à blenda; para um volume recuperado de 20 até 60%. Percebe-se que há um ponto importante que corresponde a percentagem de volume recuperado igual a 80 %: quando a percentagem de volume recuperado é maior que 80 %, há uma inversão, pois a temperatura para o B75 é menor que para o B50 que é menor que do B25. Observa-se também que a temperatura do ponto final de ebulição (PFE) diminui quanto mais biodiesel está presente na blenda. Além disso, quanto mais biodiesel está presente na blenda, menor é a variação de temperatura desde o ponto inicial (20 % de volume recuperado) até o ponto final que corresponde ao PFE, mas a temperatura inicial necessária é maior. Ainda, conclui-se que, os resultados apresentados nos gráficos sugerem que há um arraste de biodiesel pelas moléculas de óleo diesel, já que foi possível destilar essas blendas á pressão atmosférica, apesar de a temperatura de destilação do biodiesel puro ser acima de 360 °C.

A destilação da amostra B100, não foi realizada, pois havia grande probabilidade de deterioração e inutilização da amostra, já que a temperatura de destilação do biodiesel puro é alta, na faixa de 360 ° (Smith, et. aL., 2008).

O último ensaio realizado foi do ponto de entupimento de filtro a frio. Os resultados estão expostos na tabela 9.

Tabela 9: Valores de ponto de entupimento de filtro a frio e percentagem mássica de biodiesel nas blendas.

Blenda	% mássica de biodiesel na blenda	Ponto de entupimento (°C)
B0	0	-4
B0	0	-3
Média	0	-3,5
B5	5	-3
B5	5	-3
Média	5	-3
B10	10	-3
B10	10	-2
Média	10	-2,5
B25	25	-2
B25	25	-1
Média	25	-1,5
B50	50	-1
B50	50	-1
Média	50	-1
B75	75	-1
B75	75	-2
Média	75	-1,5
B100	100	+2
B100	100	+2
Média	100	+2

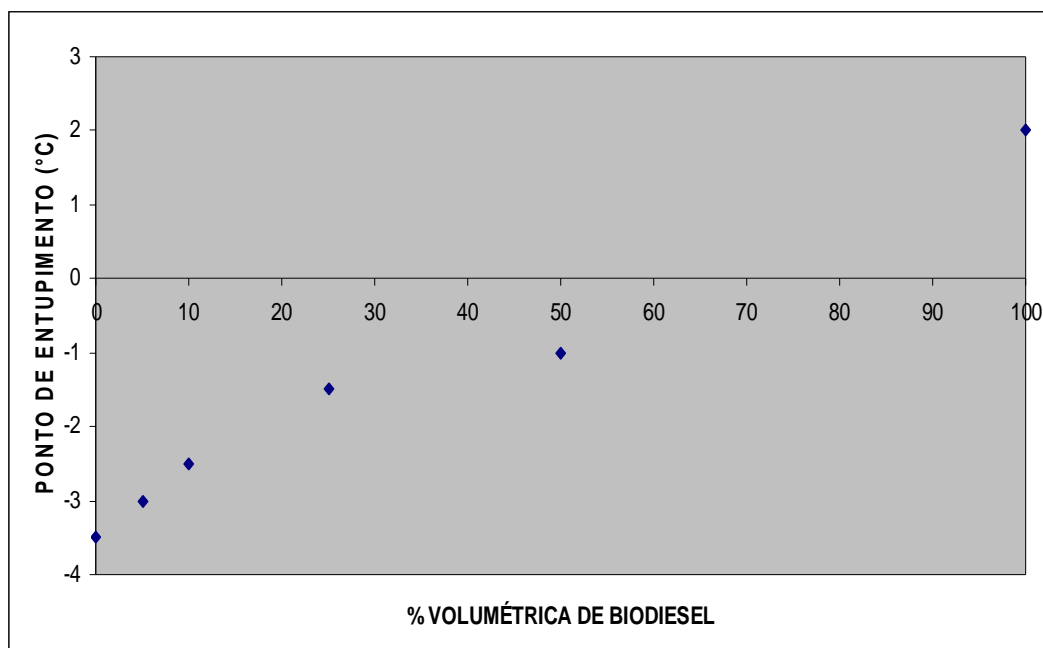


Figura 18: Gráfico do ponto de entupimento de filtro a frio versus percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas.

Por fim, os resultados das análises do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), conforme apresentado na figura 18, mostram que há um aumento (PEFF) com o aumento da percentagem volumétrica de biodiesel nas blendas, com exceção dos valores correspondentes às blendas B50 e B75, que foram excluídos, por apresentarem comportamento fora do esperado, e que podem ser resultado de erro experimental, pois seu valor diminuiu em relação as blendas com menor proporção de biodiesel.

7. Conclusões

A preparação tanto do biodiesel a partir do óleo de fritura utilizando metodologia TDSP quanto das blendas, foi bem sucedida.

Para o ponto de fulgor, a adição do biodiesel em pequenas proporções (até 25%) não causou grandes alterações. Somente quando a quantidade de biodiesel adicionada foi igual ou superior a de óleo diesel, ocorreu um aumento bastante significativo no valor do ponto de fulgor. O ponto de fulgor observado nas blendas foi superior à temperatura ambiente, isto significa que a blenda está completamente isenta de etanol, e que o combustível não é inflamável nas condições normais de manuseio e armazenamento.

O comportamento linear apresentado pelas propriedades massa específica, viscosidade cinemática e teor de enxofre, permite usá-las para fazer uma comparação analítica, considerando-as como um padrão. Elas permitem, portanto, avaliar a composição intermediária de qualquer blenda.

O comportamento do processo de destilação do B0 e das demais demonstra que o diesel, mesmo com pequena presença na blenda, serve como veículo para o arraste do biodiesel. Isto é, a especificidade de cada uma das curvas de destilação obtidas para as diferentes blendas, pode ser utilizada para fins de caracterização das mesmas.

Foram obtidos bons resultados para o ponto de entupimento de filtro a frio já que normalmente a temperatura ambiente não é tão baixa quanto a necessária para solidificar as misturas de diesel-biodiesel.

A importância do presente trabalho se deve ao conhecimento adquirido em relação ao comportamento de blendas de óleo diesel com biodiesel. Este trabalho inclui dados iniciais os quais servirão para estudos posteriores em nível de mestrado e do doutorado.

8. Referências Bibliográficas

A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel* 84, 335–340, 2005.

B. L. Smith, L. S. Ott, T. J. Bruno, Composition-Explicit Distillation Curves of Commercial Biodiesel Fuels: Comparison of Petroleum-Derived Fuel with B20 and B100, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5832–5840, 2008.

B. Rice, A. Fröhlich, R. Leonard e W. Korbitz. Biodiesel production based on waste cooking oil: promotion of the establishment of an industry in Ireland. Final 48 Report, ALTENER Contract XVII/4.1030/AL/77/95/IRL, European Commission, 1997.

C.C. Lai, S. Zullaikah, S.R. Vali, Y.H. Ju, Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 331–337, 2005.

D. B. Arellano, *Óleos & Grãos*, 13, 10, 1993.

D. Kusdiana, S. Saka, Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production-Hydrolysis and methyl esterification, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 113, 781–791, 2004.

D. Kusdiana, S. Saka, Two-step preparation for catalyst-free supercritical biodiesel fuel production, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 113, 781–791, 2004.

D. Samios, F. Pedrotti, A. Nicolau, Q.B. Reiznautt, D.D. Martini, F.M. Dalcin, A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides, *Fuel Processing Technology* 90, 599–605, 2009.

E. Crabbe, C. Nolasco-Hipolito, G. Kobayashi, K. Sonomoto, A. Ishizaki, Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties, *Process Biochemistry* 37, 65–71, 2001.

E. W. Menezes, Tese de Doutorado – Produção de Trabalho, Geração de Contaminantes e Tratamento Pós-Combustão em Motores Ciclo Diesel, 2009.

E. W. Menezes, R. Silva, R. Cataluña, R. J. C. Ortega, *Fuel*, 85, 815, 2006.

<http://www.anp.gov.br/> - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria número 310 de 27 de dezembro de 2001.

E. Minami, S. Saka, Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel* 85, 2479–2483, 2006.

F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70, 1–15, 1999.

G. Çaylı, S. Küsefoğlu, Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA, *Fuel Processing Technology* 89, 118 – 122, 2008.

H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92, 405–416, 2001.

I. P. Lôbo, S. L. C. Ferreira, R. S. da Cruz, Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos, *Química Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

J. C. Guibet, E. Faure-Birchem, *Fuels and Engines*, Paris: Technip, v.1, p. 385, 1999 .

J.G. Goodwin, E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 5353–5363, 2005.

J. Otera, Transesterification, *Chemical Reviews* 95, 1449–1470, 1993.

J. R. Lima, L. A. C. Gonçalves, In: *Anais do Simpósio sobre Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras*; Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras; São Paulo, SP, p. 144, 1997.

L. Lefol, N. Guarieiro, A. C. Pinto, P. F. de Aguiar, N. M. Ribeiro, Metodologia Analítica para Quantificar o Teor de Biodiesel na Mistura Biodiesel: Diesel Utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho, *Química. Nova*, Vol. 31, No. 2, 421-426, 2008.

Norma Brasileira ABNT NBR 14598, Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens, 2007.

Norma Brasileira ABNT NBR 14065, Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, 2006.

Norma Brasileira ABNT NBR 10441, Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica, 2007.

Norma Brasileira ABNT NBR 9619, Produtos de petróleo – Destilação à pressão atmosférica, 2009.

Norma ASTM D5453 – Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence, 2009.

Norma Brasileira ABNT NBR 14747, Óleo diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio, 2008.

N. Usta, E. Öztürk, Ö. Can, E. S. Conkur, S. Nas, A. H. Con, A. Ç. Can, M. Topcu, *Energy Convers. Manage.*, 46, 741, 2005.

P. R. Costa Neto, R. J. S. Freitas, *Boletim CEPPA*, 14, 163, 1996.

R. A. Ferrari, V. S. Oliveira, A. Scabio, Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de energia, *Química Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

R. Guzzatto, D. Defferrari, Q. B. Reiznautt, Í. R. Cadore, D. Samios, Modified TDSP for biodiesel ethyl esters production from vegetable and waste oils, *Fuel*, Artigo já aceito para publicação.

S. Braun, L. G. Appel, M. Schmal, A Poluição Gerada por Máquinas de Combustão Interna Movidas à Diesel - A Questão dos Particulados. Estratégias Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras, *Química Nova*, Vol. 27, No. 3, 472-482, 2003.

S.A. D'Ippolito, J.C. Yori, M.E. Iturria, C.L. Pieck, C.R. Vera, Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery, *Energy Fuels* 21, 339–346, 2007.

Y. C. Sharma, B. Singh, S. N. Upadhyay, *Fuel*, 87, 2355, 2008; P. Bondioli, L. D. Bella, *European Journal Lipid Science Technology*, 107, 153, 2005.

Y. Isayama, S. Saka, Biodiesel production by supercritical process with crude biomethanol prepared by wood gasification, *Biosource Technology* 99, 4775–4779, 2008.

Y. Watanabe, P. Pinsiroadom, T. Nagao, T. Kobayashi, Y. Nishida, Y. Takagi, Y. Shimada, Production of FAME from acid oil model using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of American Oil Chemists Society* 82, 825–831, 2005.

Y. Shimada, Y. Watanabe, A. Sugihara, Y. Tominaga, Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic* 17, 133–142, 2002.

Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin, Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 245 (2006) 132–140.

Y. Wang, S. Ou, P. Liu, Z. Zhang, Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management* 48, 184–188, 2007.

www.anp.gov.br; visitado em 28/08/2010.

