

AVALIAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA E DO PONTO DE FLUIDEZ DO BIODIESEL DE OURICURI E DAS SUAS MISTURAS COM DIESEL

R. GABRIEL¹, A. K. S. LIMA¹, J. I. SOLETTI¹, S. H. V. de CARVALHO¹ e A. S. PEITER²

¹ Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia

² Universidade Federal de Alagoas, Campus do Sertão, Unidade Santana do Ipanema
E-mail para contato: jsoletti@gmail.com

RESUMO – Atualmente o biodiesel é comercializado junto ao diesel constituindo as misturas (*blendas*) de biodiesel em conformidade com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (Lei nº 11.097/05). A depender do tipo de biodiesel utilizado, haverá alteração das propriedades físico-química das misturas. Dentre as propriedades, tem-se a cristalização que pode inviabilizar sua utilização em temperaturas frias, devido a deposição de ésteres graxos e parafinas no motor, provocando a queda das propriedades de fluxo. Neste trabalho foi analisado o ponto de fluidez e o ponto de névoa em diferentes proporções das misturas de diesel - biodiesel de ouricuri (B0, B20, B40, B60, B80 e B100), para diferentes temperaturas, de acordo com a norma brasileira NBR 11349:1990. Como resultado, obteve-se a não adequação do uso do biodiesel de ouricuri a temperaturas inferiores à 21°C, principalmente nas misturas B60, B80 e B100 as quais contém maior concentração de biodiesel, observando-se a formação de cristais.

1. INTRODUÇÃO

Para contornar o problemas de emissões de gases de efeito estufa e da poluição gerada pela utilização de combustíveis derivados do petróleo, vários países implementaram a utilização de misturas de diesel / biodiesel. No Brasil, através da resolução nº 7/2008 a ANP estabeleceu que desde Janeiro de 2010, é obrigatória a adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país na proporção de 5% em volume. Em comparação com o diesel, o biodiesel produz menos emissões de poluentes nocivos. Além disso, tem lubrificação melhorada, menor toxicidade, maior ponto de fulgor e biodegradabilidade melhorada segundo os autores Nazario (2014), Souza *et al.*(2013) e Pídol *et al.* (2012).

Existe, atualmente, uma série de pesquisas e testes voltados à utilização de biodiesel no Brasil e no mundo, Caíres *et al.* (2014), Chhetti *et al.* (2012), Meng *et al.* (2014), Zarska *et al.* (2014).

Segundo Ferella *et al.* (2010), a conversão de óleo bruto para a forma de éster é normalmente realizada para reduzir a viscosidade do óleo e eliminar problemas que surgem durante seu uso em motores a diesel. A transesterificação de óleos vegetais assume importância estratégica para o setor

energético, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e alcoóis de cadeia curta (ou seja, o biodiesel) modificam as propriedades originais do óleo adequando-o ao uso em motores diesel e tornando-os potenciais substitutos do óleo diesel mineral. Muitos óleos vegetais podem ser usados para a produção de biodiesel e a escolha da matéria-prima deve ser com base em considerações técnicas e econômicas.

O uso das misturas diesel/biodiesel pode afetar diversas propriedades físico-químicas do combustível, tais como: viscosidade, ponto de fluidez, ponto de névoa, densidade, número de cetano, cor, calor de combustão, teor de enxofre, volatilidade, estabilidade à oxidação, lubrificidade e turbidez conforme, Kozak *et al* (2013). Para garantir a padronização e identidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, que permitam o monitoramento e evitem prejudicar a qualidade das emissões da queima, desempenho e a integridade do motor, assim como a segurança no transporte e manuseio. No Brasil, a ANP é responsável pela definição de padrões para a certificação da qualidade do biodiesel, Souza *et al.* (2013), Fernandes *et al.* (2011).

Segundo Hoekman *et al.* (2012), em baixas temperaturas, o biodiesel e suas misturas com óleo diesel derivado de petróleo, apresentam a deposição de ésteres graxos e parafinas durante o armazenamento, transporte e sua utilização, ocasionando queda das propriedades de fluxo, um dos problemas graves e conhecidos de longa data na indústria do petróleo. A baixas temperaturas ocorre a formação de núcleos de cristais parafínicos, visíveis a olho nu. A temperatura em que os cristais se tornam visíveis é definida como ponto de névoa. Nas temperaturas abaixo do ponto de névoa, o crescimento cristalino e a aglomeração continuam até que os cristais fiquem grandes o bastante para restringir ou impedir o fluxo livre dos combustíveis nas tubulações e nos filtros. Essa propriedade é conhecida como ponto de fluidez do biodiesel que é definido como a mais baixa temperatura em que o líquido escoar livremente. A tendência à solidificação está relacionada com a matéria-prima que deu origem ao biodiesel, e à sua composição.

O ponto de fluidez e o ponto de névoa são usados para caracterizar a operacionalidade do escoamento de combustível em baixas temperaturas, porque afeta o emprego do combustível, especialmente em condições de clima frio. O ponto de fluidez do biodiesel é mais elevado devido maior quantidade de ácidos graxos saturados. A forma alternativa para superar os problemas de escoamento do biodiesel em baixas temperaturas é misturá-lo com óleo diesel. Logo, o funcionamento em baixas temperaturas deve ser levado em consideração uma vez que, assim como para o diesel convencional, devem ser tomadas precauções para garantir a operacionalidade à baixas temperaturas de biodiesel e suas misturas.

Neste trabalho são apresentados dados necessários ao monitoramento do ponto de fluidez e do ponto de névoa das misturas diesel/biodiesel: B0, B20, B40, B60, B80 e B100 para o biodiesel produzido a partir do óleo de ouricuri.

2. METODOLOGIA

Para a produção do biodiesel de Ouricuri os reagentes utilizados foram álcool etílico absoluto P.A., hidróxido de sódio P.A. e óleo da semente de Ouricuri. A reação foi realizada sob as seguintes

condições: razão molar óleo/álcool de 1:10, quantidade de catalisador de 1 % referente a massa de óleo, tempo de reação de 60 minutos e temperatura de 70 °C. A reação de transesterificação ocorreu em uma unidade piloto composta por um reator, um agitador mecânico e por um banho termostático (Modelo TE – 184, TECNAL) no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) situada na Universidade Federal de Alagoas, conforme Figura 1.



Figura 1- Unidade piloto utilizada.

Após a produção e purificação do biodiesel, foram realizadas as misturas (*blendas*) diesel/biodiesel, para as concentrações pré-estabelecidas: B20, B40, B60, B80, B100, para finalmente realizar a medida de ponto de fluidez e o ponto de névoa.

O método para determinação do ponto de fluidez consiste em resfriar uma amostra num ritmo pré-determinado, observando-se a sua fluidez a cada queda de temperatura de 3°C, até que visualmente a superfície da amostra permaneça imóvel (ponto de congelamento) por 5 segundos, ao se colocar o tubo de ensaio com a amostra, na posição horizontal. A temperatura 3°C acima desta é o ponto de mínima fluidez. A verificação do ponto de fluidez será feita de acordo com o emprego da norma brasileira NBR 11349:1990.

O método para determinação do ponto de nevoa foi obtido pela norma ASTM D2500, onde observou-se a temperatura do combustível, em um processo de resfriamento, onde se observou formação dos primeiros cristais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processo de mistura para a produção de blendas, é possível e recomendado, a fim de melhorar a qualidade do combustível e por isso tem sido amplamente estudada. No entanto, a mistura biodiesel/diesel é uma mistura muito complexa. Estão presentes no biodiesel compostos de ésteres, glicerídeos, pigmentos e antioxidantes. Os compostos no diesel são naftênicos, parafínicos e aromáticos, em diferentes proporções. Devido à mistura, várias alterações podem ser percebidas, dentre estas o ponto de fluidez e o ponto de névoa. A verificação do ponto de fluidez foi feita de acordo com o emprego da norma brasileira NBR 11349:1990 e o para o ponto de névoa utilizou-se a norma ASTM D2500.

Segundo Lobo *et al.* (2009), na Europa, os valores para o ponto de fluidez e para o ponto de névoa, devem ser estabelecidos por cada país em função do seu clima. Nos Estados Unidos, o valor do ponto de fluidez é dependente da sazonalidade do clima. No Brasil, é estabelecida a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel, conforme os métodos ABNT NBR 14747, EN ISO 116 e ASTM D6371. O valor máximo de 19 °C estabelecido na Resolução brasileira é aplicável para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e para o estado da Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões.

Estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio. Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais alto serão os valores destes parâmetros. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados que o biodiesel proveniente de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados.

De uma forma geral o biodiesel a baixas temperaturas, tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo, ocasionando problemas na partida do motor. A Tabela 1 indica o comportamento físico do biodiesel de ouricuri com o aumento da temperatura. Destes ensaios, pode-se analisar o ponto de fluidez, assim como o ponto de névoa, que é a temperatura de um combustível em um processo de resfriamento, onde se observa a formação dos primeiros cristais.

Conforme a Tabela 1, vemos que os blends de biodiesel/diesel e o biodiesel de ouricuri congelaram à 0°C. Com isso pra as misturas B20, B40, B60, B80 e B100 obtemos o ponto de fluidez igual a 3°C, pois o ponto de fluidez corresponde a temperatura do ponto de congelamento mais 3°C. No entanto à 3°C, as misturas B20, B40, B60, B80 e B100 não se mantiveram estáticas, por um período de 5 segundos, ao colocar o tubo de ensaio contendo a amostra na posição horizontal.

Seguimos observando-se o comportamento das misturas, aumentando-se gradativamente a temperatura até 24°C, com uma variação de 3°C à cada nova temperatura. Neste ponto, foi possível perceber que todas as misturas estavam totalmente no seu estado líquido.

Tabela 1 - Congelamento da mistura de diesel /biodiesel etílico de ouricuri.

BLENDS DE BIODIESEL/DIESEL DE OURICURI						
Temperatura 0°C		Temperatura 3°C		Temperatura 6°C		
Blends	Congelamento	Observação	Congelamento	Observação	Congelamento	Observação
B0	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B20	C	AM	NC	TL	NC	FC
B40	C	AM	C	E	NC	FC
B60	C	AM	C	E	C	E
B80	C	AM	C	E	C	E
B100	C	AM	C	E	C	E
Temperatura 9°C		Temperatura 12°C		Temperatura 15°C		
Blends	Congelamento	Observação	Congelamento	Observação	Congelamento	Observação
B0	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B20	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B40	NC	FC	NC	FC	NC	TL
B60	NC	FC	NC	FC	NC	FC
B80	C	E	C	E	NC	FC
B100	C	E	C	E	NC	FC
Temperatura 18°C		Temperatura 21°C		Temperatura 24°C		
Blends	Congelamento	Observação	Congelamento	Observação	Congelamento	Observação
B0	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B20	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B40	NC	TL	NC	TL	NC	TL
B60	NC	FC	NC	FC	NC	TL
B80	NC	FC	NC	FC	NC	TL
B100	NC	FC	NC	FC	NC	TL

*C= congelou, NC= não congelou, AM= ausência de movimento, E= escorreu, FC= formação de cristais e TL= totalmente líquido.

Com a redução da temperatura ocorre a formação de núcleos de cristais parafínicos invisíveis a olho nu. O crescimento desses cristais aumenta com a redução da temperatura. Os cristais tornam-se visíveis na temperatura definida como o ponto de névoa, porque os cristais formam suspensão enevoada. Conforme dados experimentais da Tabela 1, o ponto de nevoa da mistura B20 foi alcançado na temperatura de 6 °C, o da mistura B40 foi à 12 °C e das misturas B60, B80 E B100 foi de 21°C onde observou-se turbidez/formação dos primeiros cristais no tubo de ensaio.

Em temperaturas abaixo do ponto de névoa, cristais maiores fundem-se uns aos outros e formam grandes aglomerados que podem restringir ou impedir o escoamento do combustível em tubulações e filtros. Esse comportamento pode dificultar a partida do motor ou o seu desempenho em horários mais frios. Portanto, essas propriedades desfavorecem o uso de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel, particularmente em regiões de clima temperado, pois os óleos vegetais

normalmente apresentam ponto de fluidez superior ao do diesel mineral convencional. Alternativamente, podem ser utilizados inibidores de cristalização, de forma a permitir o uso e estocagem destes combustíveis em regiões mais frias e a utilização de aditivos apropriados no óleo vegetal pode conferir-lhe maior fluidez, diminuindo seu ponto de fluidez. Vale ressaltar que este problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

4. CONCLUSÃO

Este estudo é de extrema importância para avaliar a aplicabilidade do biodiesel de ouricuri, assim como de suas blends em regiões de clima frio. Quanto maior a porcentagem de biodiesel na mistura, mais a mesma sofre influências negativas com temperaturas baixas, fazendo-se necessária a adição de anti-congelantes e outros aditivos para sua utilização em climas frios. No caso de não haver a adição de anti-congelantes, e seguindo as especificações da ANP, poderíamos utilizar o biodiesel de Ouricuri apenas para misturas abaixo de B60 onde obtivemos uma temperatura de 21°C.

5. REFERÊNCIAS

CAIRES, A.R.L.; SCHERER, M.D.; SOUZA, J.E.; OLIVEIRA, S.L.; M'PEKO, J.C. The role of viscosity in the fluorescence behavior of the diesel/biodiesel blends. *Renewable Energy* 63, p. 388e391, 2014.

CHHETRI ,A.B.; WATTS, K.C. Viscosities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. *Fuel* 102, p. 789–794, 2012.

FERELLA, F.; CELSO, G. M.; MICHELIS, I.; STANISCI, V.; VEGLIO, F. Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. *Fuel*, v. 89, p. 36–42, 2010.

FERNANDES, D.D.S.; GOMES, A.A.; COSTA, G.B.; SILVA, G.W.B.; VERAS, G. Determinations of biodiesel content in biodiesel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection. *Elsevier Talanta* 87 (2011) 30-34.

HOEKMAN, S.K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Elsevier Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, p. 143-169, 2012.

LOBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

KOZAK, L.; NIEDZIELKI, P.; WACHOWIAK, W. The tandem analytical method of flow injection diode array spectrophotometry end flame atomic absorption spectrometry (FI-DAD(vic)-FAAS) in iron speciation studies using 1, 10-phenanthroline complexes. *Microchemical Journal*, 2013.

MENG, X.; JIA.M.; WANG, T. Neural network prediction of biodiesel kinematic viscosity at 313 K. *Fuel* 121, p. 133–140, 2014.

NAZARIO, J. L. Avaliação do Efeito da Agitação e Mistura no Processo de Produção do Biodiesel de Mamona via Transesterificação Metálica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Maceió – AL, 2014.

PIDOL, L.; LECOINTE, B.; STARCK, L.; JEULAND, N. Ethanol-biodiesel-Diesel fuel blends: Performances and emissions in conventional Diesel and advanced Low Temperature combustions. *Elsevier Fuel* 93 (2012) 329-338.

SOUZA, J.E.; SCHERER, M. D.; CACERES, J.A.S.; CAIRES, A.R.L.; M'PEKO, J.C. A close dielectric spectroscopia analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment. *Elsevier Fuel* 105, p. 705-710, 2013.

ZARSKA, M.; BARTOSZEK, K.; DZIDA, M. High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. *Fuel* 125, p. 144–151, 2014.