

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIODIESEL POR ANÁLISES ELEMENTARES

R. L. SCHUARÇA¹, E. MARTIM²

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica

² Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica

E-mail para contato: robsonengquim@gmail.com, emerson.martim@pucpr.br

RESUMO – A unidade de produção contínua de biodiesel da PUCPR passa por otimizações no processo, e necessita que o seu produto seja caracterizado físico-quimicamente para atestar a sua qualidade. Para isso, foram estudadas e selecionadas análises replicáveis na Usina Piloto da PUCPR, baseadas nos padrões ASTM, NBR, ou em metodologias abordadas em trabalhos científicos. Para o biodiesel, foram determinados os teores de água, glicerina livre, cinzas sulfatadas, os índices de peróxido, iodo, acidez e refração, os pontos de fulgor e inflamabilidade, a corrosividade ao cobre, a viscosidade, a densidade, o poder calorífico e o aspecto, bem como traçada a curva de destilação.

1. INTRODUÇÃO

Para que o biodiesel seja produzido, óleos vegetais são submetidos a uma reação química denominada transesterificação. Nesta reação, óleos vegetais reagem na presença de um catalisador (usualmente uma base) com um álcool para produzir os alquil ésteres correspondentes da mistura de ácidos graxos que é encontrada no óleo vegetal de origem. Além de ésteres etílicos, são produzidas quantidades de glicerina, mono, di, triglicerídeos e sabões. O glicerol é essencialmente insolúvel no biodiesel, de modo que sua remoção pode ser facilmente realizada por decantação ou centrifugação. Alguma glicerina livre pode permanecer dispersa como gotículas suspensas ou como uma pequena fração que é capaz de se dissolver no biodiesel. Os alcoóis podem agir como co-solventes para aumentar a solubilidade deste glicerol no biodiesel (KNOTHE, 2009).

Para que tenha boa aplicação, o combustível deve apresentar uma boa combustibilidade, facilidade em realizar a combustão para produção de energia mecânica em motores, garantida pelos ensaios de poder calorífico e índice de cetano. A viscosidade cinemática e a densidade garantem uma boa atomização nos bicos injetores, contribuindo para uma combustão mais eficiente. Outras propriedades físicas importantes são os pontos de névoa e fulgor e o comportamento perante a destilação (PARENTE, 2003). Parâmetros químicos também devem ser atendidos, pois estão relacionados o seu potencial de corrosão e sua resistência a oxidação. Dentre eles, os teores de água e sedimentos, enxofre, glicerina livre e total, índices de acidez, peróxido e iodo (KNOTHE, 2009).

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Aspecto

O aspecto do combustível uma característica de qualidade do processo produtivo, prevista na resolução ANP nº8, em que o combustível deve ser livre de impurezas visíveis a olho nu, como materiais em suspensão, sedimentos e turbidez (LÔBO, et. al). Isto foi garantido pela análise da turbidez do combustível em um turbidímetro Turbiquant 1100 IR, com resultado em NTU.

2.2. Cinzas sulfatadas

O ensaio de cinzas sulfatadas visa controle da quantidade de metais contidos em uma amostra de óleo. Quando não há fosfato, os metais bário, cálcio, magnésio, sódio e potássio são convertidos em sulfatos e estanho e zinco são convertidos em seus óxidos. Na presença de fosfato, parte destes metais é convertida as suas formas de fosfato. O teste se aplica para níveis de cinzas sulfatadas de 0,02 a 0,005% em massa (ASTM D874-07). O ensaio fora baseado na metodologia ASTM D874-07, e iniciou-se na preparação de três cadinhos, com seu aquecimento por meia hora à temperatura de 750°C em uma mufla, seu resfriamento em um dessecador, e a obtenção de sua massa com precisão de 0,1 mg em uma balança analítica. Neles foram adicionadas diferentes massas de biodiesel, e são aquecidos até seu ponto de inflamabilidade para que se queime de modo a gerar cinzas. Nos cadinhos então se adicionou 2,5 ml de uma solução água ácido sulfúrico (1:1), para que ocorra o ataque aos metais das cinzas. Então levou-se os cadinhos para a mufla, a mesma temperatura por 2 horas, então resfriou-se em um dessecador, adicionou-se 5 ml da solução ácida, levou-se a mufla novamente, para se estabilizar a massa. Depois de resfriado, obteve-se a massa final, e calcula-se o teor de cinzas sulfatadas segundo a ASTM D874.

2.3. Corrosividade à Lâmina de Cobre

O ensaio de corrosividade à lâmina de cobre mede o nível de corrosão que ocorre em uma lâmina de cobre exposta à amostra sob condições de temperatura e de duração definidas, medida por comparação de padrões previamente classificados segundo o grau de corrosividade. Um produto pode se apresentar corrosivo, mesmo estando especificado quanto ao teor de enxofre total, devido à presença de compostos sulfurados específicos que sejam corrosivos, como H_2S e enxofre, substâncias que mostram resultado positivo nesse ensaio e que apresentam efeito sinérgico positivo para a ocorrência de corrosividade. Uma lâmina de cobre é imersa na amostra de teste colocada em um cilindro próprio para o ensaio de corrosividade, a uma temperatura e tempo definidos de acordo com a matriz utilizada. Decorrido o tempo previsto para o ensaio, remove-se a lâmina e compara-se com as lâminas padrão (FARAH, 2012). O ensaio fora baseado na ASTM D130, e a diferença entre os aspectos inicial e final da lâmina foram comparados com o auxílio de um microscópio eletrônico OLIMPUS BX51, com aumento de 40x.

2.4. Destilação

Em laboratórios, o procedimento adotado para a vaporização é o de destilação diferencial, onde se coloca uma quantidade da mistura em um balão e se aquece a mistura gradativamente até o final da ebulição. A quantidade vaporizada a uma dada temperatura é condensada e recolhida em uma proveta graduada. A curva de destilação é representada, normalmente em base volumétrica, em que se lança a temperatura em que uma dada porcentagem volumétrica acumulada foi vaporizada (FARAH, 2012). A destilação do biodiesel fora baseada nas normas ASTM D86-12 e ASTM D1160-13 e teve o arranjo ilustrado na figura 1, em que se utilizou uma bomba de vácuo que possibilitou a destilação a uma pressão absoluta de 145 mmHg. O balão volumétrico utilizado foi o de três bocas, que teve uma isolada com uma rolha, outra conectada a um alongador conectado ao condensador e a terceira conectada a um termômetro de mercúrio. O condensador foi conectado a uma proveta graduada condensadora da ASTM D86. A pressão fora controlada por um manômetro de bourdon. Destilou-se 250 ml de biodiesel, e determinou-se características como o ponto inicial de ebulição (PIE), e porcentagens de recuperado, resíduo e perda.



Figura 1 - Equipamento para Destilação

2.5. Índice de Acidez

O ensaio de índice de acidez quantifica os compostos de oxidação primária do biodiesel provenientes do contato do combustível com água, ar, luz ou metais catalíticos. A oxidação tende a aumentar com o tempo de estocagem, e isto é constatado com o aumento da concentração de ácidos orgânicos no combustível (KNOTHE, 2012). Determinou-se o índice de acidez segundo a metodologia proposta pela ASTM D664-11a, com uma adaptação baseada no estudo realizado por Gonçalves, et. al (2009), na qual a substituição do solvente isopropanol/tolueno por etanol anidro mostra-se replicável. Em um bécker de 500 ml foram adicionados 28,95 g de biodiesel, 125 ml do solvente de titulação e 6 gotas de fenolftaleína alcoólica, e o colocou-se sob agitação magnética para uma boa homogeneização. Então preparou-se e padronizou-se uma solução de hidróxido de potássio em isopropanol segundo o procedimento ASTM D974-12, para se utilizar como titulante em um titulador automático com precisão 0,01 ml. Efetuou-se a titulação potenciométrica em um aparelho

Hanna pH 21, com eletrodo de KCl, coletando dados de pH e volume de solução titulante em intervalos de 0,1 ml de modo a produzir uma curva de titulação. O índice de acidez é expresso em mgKOH/g amostra e é obtido segundo a equação da ASTM D664-11a.

2.6 Poder Calorífico

O poder calorífico de uma substância corresponde ao valor absoluto da entalpia da reação de combustão de uma unidade de massa dessa substância. Esta energia pode ser expressa em duas grandezas, poder calorífico superior (PCS), e poder calorífico inferior (PCI). No primeiro, o processo ocorre a volume constante e o cálculo é feito considerando água no estado líquido e os demais produtos no estado gasoso. No segundo, o processo ocorre a pressão constante, e o cálculo é feito com todos os produtos no estado gasoso. O poder calorífico foi determinado pelo teste da bomba calorimétrica, método ASTM D2382, em que se queima a amostra em uma bomba calorimétrica sob condições controladas. O calor de combustão é calculado pela medida da temperatura antes e após a combustão (FARAH, 2012). Efetuou-se o ensaio de poder calorífico superior inserindo 0,5013g de biodiesel em um calorímetro IKA C2000.

2.7. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor representa a menor temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de se inflamar momentaneamente quando sobre ela incide uma centelha (ASTM, 2010). No ponto de fulgor, a quantidade de vapor formada não é suficiente para sustentar a combustão da amostra. Isso só ocorre quando se atinge o ponto de inflamabilidade, o qual representa a menor temperatura em que a amostra se vaporiza em quantidade tal que proporciona a sua combustão contínua, por um período de 5 segundos, no mínimo. Representa uma referência para a segurança no transporte e manuseio do produto, bem como é indicativo da possibilidade de perdas por evaporação. Sobre a amostra, colocada em um recipiente próprio denominado cuba e sujeita a aquecimento constante, incide uma chama a intervalos regulares de temperatura, entre 1°C e 2°C. O ensaio pode ser realizado segundo a ASTM D92, com o aparelho de Cleveland, ou ASTM D93, de vaso aberto (FARAH, 2012). Obteve-se os pontos de fulgor e inflamabilidade em um cadinho de porcelana, com auxílio de um termômetro de mercúrio.

2.8. Análises Complementares

Foi ainda determinada a viscosidade a 40°C em um viscosímetro de brookfield, a massa específica a 20°C em um densímetro digital DMA 35N, o índice de peróxido segundo a metodologia Adolf Lutz, o índice de Iodo segundo o procedimento de Furukawa (2009) com o método de wijs, o índice de refração a 20°C em um refratômetro ABBE. Os ensaios de índice de cetano e teor de água pelo método ASTM D6304, ou titulação de Karl Fisher, foram efetuados pelo Laboratório de Análise de Combustíveis da Universidade Federal do Paraná (LACAUT UFPR).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises do biodiesel estão representadas na tabela 1.

Tabela 1 - Análises do Biodiesel

Características	Resultado:	ANP	Unidade
Aspecto	0,01	Límpido	NTU
Cinzas Sulfatadas	0,0055	0,02	% massa
Corrosividade ao Cobre	1-a	1	-
Índice de Acidez	1,321	0,5	mg KOH/g
Índice de Cetano	73	-	-
Índice de Iodo	268,387	Anotar	mg I ₂ /100g
Índice de Peróxido	26,13	-	meq
Índice de Refração	1,457	-	-
Massa Específica a 20°C	888,9	850 - 900	kg/m ³
Poder Calorífico	39,726	-	MJ/kg
Ponto de Fulgor	188,5	>100	°C
Ponto de Inflamabilidade	196,5	-	°C
Teor de Água	2144	500	mg/kg
Viscosidade	11,62	3,0-6,0	mm ² /s

3.1. Aspecto

A análise da turbidéz do biodiesel indicou que não há a presença de contaminantes sólidos no combustível, nem turbidez devido à rancidez hidrolítica, uma vez que o resultado obtido é equivalente ao ponto de mínimo da curva de calibração, igual a 0,01NTU. Logo, trata-se de um combustível límpido e livre de impurezas, como exige a ANP.

3.2. Cinzas sulfatadas

O resultado do ensaio de cinzas sulfatadas está expresso na tabela 2:

Tabela 2 - Cinzas Sulfatadas

Cadinho	Massa de biodiesel inicial, g	Massa final de cinzas, g	Cinzas Sulfatadas (%)
A	10,584	0	0
B	15,375	0	0
C	18,101	0,001	0,005525

Nos ensaios A e B, com massas inferiores a 18g não foi possível constatar diferença entre as massas inicial e final. Inserindo quantidades maiores de 18g, foi obtida a diferença de massas que possibilitou o cálculo com a fórmula da ASTM D874-07, indicando as porcentagens de 0,0055%.

3.3. Corrosividade a lâmina de cobre

Segundo o formato da ASTM D130, a corrosividade ao cobre (3h,50°C) está na classe 1a, pois apresentou aspecto muito semelhante à lâmina polida. A microscopia da lâmina recém-polida indica

pequenas ranhuras, provenientes da fase de tratamento da superfície, com a lixa numero 600, e com o pano da politriz. Estas ranhuras, indicadas na figura 2, são responsáveis pelo aumento da área da superfície metálica exposta à oxidação. Logo após o ensaio, a lâmina fora levada ao microscópio, e pequenos pontos de oxidação na escala micrométrica foram constatados como mostra a figura 3. O aparecimento destas manchas indica a presença em baixa concentração de compostos sulfurosos, não o suficiente para comprometer a qualidade do combustível, uma que para estar fora do padrão, as manchas devem ser visíveis a olho nú.



Figura 2 – Microscopia da lâmina polida



Figura 3 – Microscopia da lâmina oxidada

3.4. Poder calorífico

O poder calorífico superior obtido para o biodiesel foi de 39,726 MJ/kg. A ignição do combustível ocorreu no intervalo entre 10 e 11 minutos, e o calor liberado elevou a temperatura do banho térmico em 2,26 °C.

3.5. Ponto de Fulgor

O aquecimento se deu de forma acelerada da temperatura ambiente até 150°C, e então teve sua taxa de aquecimento reduzida para 2°C por minuto até que em 171°C fora constatado o primeiro flash ao se passar a chama sobre a cuba. Reduziu-se ainda mais a taxa de aumento, para 1°C por minuto, e ao atingir 179°C, o combustível produziu uma chama duradoura. Logo, a temperatura de 171°C é o ponto de fulgor, e a temperatura de 179°C é o ponto de inflamabilidade. No entanto, estas duas temperaturas devem ser ajustadas para a pressão ambiente, utilizando a equação da ASTM D92:

$$\text{Ponto de Fulgor Corrigido} = C + 0,25.(760 - P)$$

Onde C é o ponto de fulgor observado, em °C e P é a pressão ambiente. Logo, o ponto de fulgor corrigido é 188,5°C, e o ponto de inflamabilidade corrigido é 196,5°C.

3.6. Índice de Acidez

O ponto de viragem na titulação fora observado tanto pela mudança de coloração do indicador, quanto pela mudança drástica no pH observada no ponto de inflexão da figura 2. Para isso, foram utilizados 6,3 ml da solução alcoólica a 0,1028 mol/l. O índice de acidez calculado foi de 1,321 mgKOH/g, superior ao normatizado pela ANP, de 0,5 mgKOH/g, máximo. Este ensaio indica, portanto uma concentração excessiva de ácidos graxos livres, frutos da oxidação do combustível.

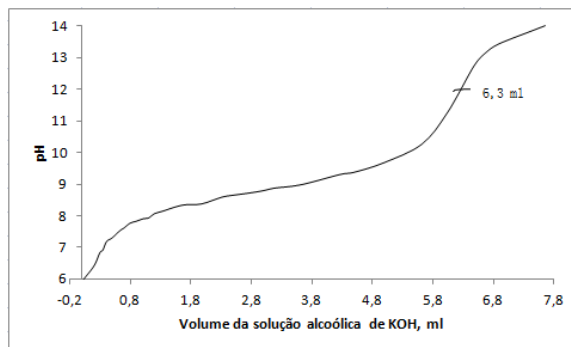


Gráfico 2 - Curva de titulação

3.7. Destilação

A destilação ocorreu na pressão de 145 mmHg absoluta, e teve ponto de bolha a 53°C. Na faixa de 53°C a 245°C foram condensados 5 ml, das substâncias mais voláteis do combustível, como etanol e água. Na faixa de 245°C a 260°C, foram condensados mais 15 ml de substâncias mais leves como polímeros de baixa massa molecular e parafinas. A faixa de 260°C a 271°C corresponde a destilação dos ésteres etílicos, que totalizou um volume de 150 ml condensado. Dos 271°C aos 273°C foram condensados 15 ml do combustível, e o condensado se tornou mais viscoso e apresentou-se levemente espumado, que corresponde à fração de glicerol do combustível. A temperatura de 273°C foi máxima permitida pelo termômetro de mercúrio. Então o processo de destilação foi parado, e mediu-se o volume do retido no balão de evaporação, igual a 50 ml, que corresponde a fração de mono, di e triglicerídeos, ácidos graxos e sabões do combustível. Enquanto o destilado apresentou uma tonalidade límpida e mais clara do que o biodiesel inicial, o retido no balão apresentou coloração escura. No processo, foram perdidos 20 ml da amostra para a atmosfera. A curva de destilação completa do processo esta representada no gráfico 3, e a curva de destilação com ênfase nos produtos acima de 230°C está representada no gráfico 4. O volume foi lido em intervalos de 1°C.

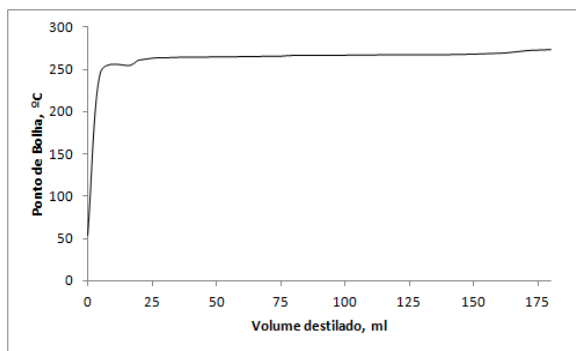


Gráfico 3 - Curva de destilação

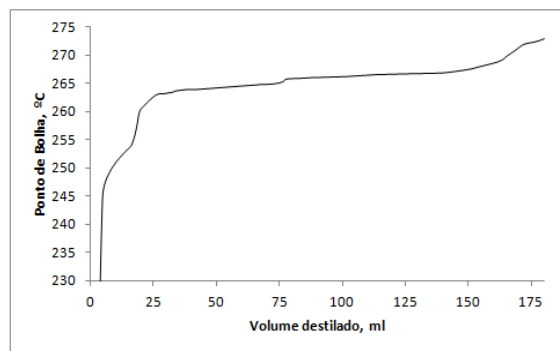


Gráfico 4- Curva de destilação com T > 230°C

Dos 250 ml de biodiesel, foram destilados 72%, 20% não foi destilado e 8% foi perdido. O combustível destilado passou por análises de densidade, índice de refração e pontos de fulgor e inflamabilidade, e apresentou qualidade muito superior ao biodiesel não destilado. A densidade e o

índice de refração foram reduzidos, o ponto de fulgor aumentou em 3°C e o ponto de inflamabilidade em 24°C. Os resultados estão na tabela 3:

Tabela 3 - Comparativo entre o combustível destilado e não destilado

Parâmetros	Biodiesel não destilado	Biodiesel destilado	Unidade
Índice de Refração	1,457	1,435	-
Ponto de Fulgor	188,5	201,5	°C
Ponto de Inflamabilidade	196,5	220,5	°C
Densidade a 20°C	888,9	880,0	kg/m ³

4. CONCLUSÃO

O biodiesel analisado demonstrou características de qualidade adequadas aos parâmetros ANP, como aspecto, teor de cinzas sulfatadas, corrosividade ao cobre, massa específica e ponto de fulgor. Porém os parâmetros de índice de acidez, índice de cetano, teor de água e viscosidade são inadequados a mesma norma. Uma nova destilação qualifica de maneira apreciável o combustível, de forma que se for adicionada ao processo de produção, pode adequá-lo a normatização.

5. REFERÊNCIAS

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D874 -13a: Standard Test Methods for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives.**

FARAH, Marco Antônio. **Petróleo e seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações, Características de Qualidade.** Rio de Janeiro: LTC, 2012. 261 p. ISBN 978-85-216-2052-5 (broch.)

FURUKAWA, N. A. ; MARTIM, E. **Implementação de análises laboratoriais de ésteres etílicos (biodiesel).** In: XX SEMIC, 2012, CURITIBA. Caderno de Resumos do XVIII Seminário de Iniciação Científica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2012. p. 1-1.

GONÇALVES, M; SOBRAL, S; BORGES, P; **Determinação do Índice de Acidez de Biodiesel por Titulação Potenciométrica Utilizando-se Diferentes Métodos.** V Congresso Brasileiro de Metrologia, Salvador – Bahia, 2009.

KNOTHE, Gerhard. **Manual de biodiesel.** São Paulo: E. Blücher, 2006. 340 p. ISBN 978-85-212-0405-3 (enc.)

LÔBO, I.; FERREREIRA, S; CRUZ, I. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009

PARENTE, E; **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** Fortaleza, 2003.