



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O BIODIESEL DA UNIDADE PILOTO DA PUC-PR E BIODIESEL COMERCIAL

A. LUNG¹, E. MARTIM¹, R. C. GARCIA¹, R. L. SCHUARÇA¹, Y. G. CORDEIRO¹

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: emerson.martim@pucpr.br

RESUMO – *A necessidade da busca pela sustentabilidade dos recursos naturais se tornou assunto de suma importância para a consolidação da bioenergia e, diante desse cenário, o biodiesel recebe destaque por ser um substituto natural do diesel. A unidade de produção de biodiesel da PUC-PR passa por otimizações no processo é de suma importância o acompanhamento e a análise das propriedades físico-químicas do produto final. Análises baseadas nas normas da ASTM como densidade, cinzas sulfatadas, índice de acidez, índice de iodo, número de cetano derivado, grau de insaturação e ponto de fulgor foram realizadas. Por não haver limites máximos ou mínimos estipulados pela ANP para diversos destes parâmetros, os resultados das propriedades do biodiesel da PUC-PR foram comparados com o biodiesel comercial, demonstrando compatibilidade de resultados em diversas análises e atestando que a qualidade do biodiesel da PUC-PR está em constante melhoria.*

1. INTRODUÇÃO

1.1. Unidade Piloto de Produção de Biocombustíveis da PUC-PR

O biodiesel etílico utilizado nas análises comparativas com o biodiesel metílico é produzido na unidade piloto de produção de biodiesel situada na Fazenda Gralha Azul da PUC-PR. A unidade piloto tem capacidade para operar continuamente, com produção de 100 L/dia de biodiesel.

Felizardo *et al.* (2006) atentam para o fato de que a enorme quantidade de óleo de fritura produzido no mundo hoje gera um enorme problema na disposição final. Este resíduo dificulta a operação das plantas de tratamento de água, visto que é um contaminante para o tratamento secundário e terciário. Em muitos casos, é incorporado à ração animal, causando sérios problemas à saúde pública. A matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel pela PUC-PR é o óleo residual de fritura de elevada acidez, que passa por uma etapa inicial de filtração de impurezas. O processo de transesterificação utilizado é via rota etílica, eliminando-se a necessidade de utilização de derivados petroquímicos.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

1.2. Biodiesel Etílico

No processo de produção do biodiesel, normalmente o álcool de cadeia curta utilizado na reação química de transesterificação é o metanol. Altamente tóxico e derivado do petróleo, o uso de metanol reforça ainda mais a dependência dos combustíveis fósseis para a produção energética global.

A substituição do agente transesterificante por etanol durante a produção do biodiesel apresenta grandes vantagens ambientais. O álcool etílico é obtido a partir da biomassa e é significativamente menos tóxico e poluente que o metanol. O Brasil apresenta uma vantagem em relação aos outros países no que se relaciona à produção de etanol, uma vez que está entre os maiores produtores mundiais deste álcool. A produção de biodiesel via rota etílica sinaliza também para uma maior independência energética do país.

Alguns dos problemas relacionados ao biodiesel etílico são devido a seu elevado custo de produção com relação ao biodiesel metílico. Entretanto, isso pode ser minimizado e parcialmente compensado através de melhorias constantes do processo, que incentivam e impulsionam o investimento e a pesquisa por tecnologias para a utilização matérias primas de baixo valor agregado como, por exemplo, o óleo residual de fritura.

1.3. Legislação Brasileira e Controle de Qualidade

É responsabilidade da ANP (2005) definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição da qualidade do biodiesel produzido e comercializado em território nacional. Além do controle de qualidade, também é responsabilidade da ANP a regulamentação, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura petrodiesel-biodiesel. Análises físico-químicas que determinem parâmetros de qualidade para o biodiesel são indispensáveis para garantir que o produto final esteja em condições necessárias de aptidão para a finalidade a que se destina. Todo biodiesel produzido em território nacional deve atender aos parâmetros definidos pela ANP para que possa ser distribuído e comercializado.

2. METODOLOGIA

2.1. Densidade a 20°C

A densidade de um combustível afeta diretamente a performance do motor e a emissão de gases. Um combustível de alta densidade pode gerar fumaça negra e grande liberação de material particulado, sendo potencialmente danoso para o correto funcionamento do motor.

Cavalcante (2010) afirma que dados de densidade em função da temperatura são úteis para a construção de modelos termodinâmicos que possam prever diversas propriedades termodinâmicas, inclusive a própria densidade ou até mesmo o equilíbrio álcool+biodiesel+glicerol, necessário para o projeto e otimização de reatores de transesterificação e de separadores para purificação do combustível.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



Para a determinação da densidade, isolou-se uma amostra de biodiesel etílico e uma amostra de biodiesel metílico em duas provetas de 250 ml. Quando necessário, controlou-se a temperatura com o auxílio de um termômetro de mercúrio centralizado dentro das provetas e com a ponta submersa até a metade do nível da amostra. Mediu-se a densidade por meio de um densímetro de escala 800 a 900 kg/m³ a 20°C.

2.2. Cinzas Sulfatadas

O ensaio de determinação de cinzas sulfatadas é de grande importância para o controle da quantidade de metais contidos em materiais oleosos. Segundo a ASTM D874-07 (2007), os metais bário, magnésio, potássio, sódio e cálcio são convertidos em sulfatos, enquanto que o estanho e o zinco são convertidos em seus óxidos, quando não há presença de fosfato nas amostras analisadas.

O ensaio, realizado com base na norma ASTM D874-07, iniciou-se na preparação de dois cadinhos aquecendo-os à temperatura de 750°C por uma hora em uma mufla, resfriando-os em seguida em um dessecador até a temperatura ambiente. Aferiu-se a massa dos cadinhos com precisão de 0,1 mg em uma balança analítica e adicionou-se 10 ml de biodiesel etílico ao primeiro e 10 ml de biodiesel metílico ao segundo. Levadas à capela, aqueceram-se as amostras de combustível até seus pontos de inflamabilidade para possibilitar a queima e a transformação em cinzas. Adicionou-se um pequeno volume de uma solução água-ácido sulfúrico (1:1) afim de ocorrer o ataque do ácido aos metais e levaram-se os cadinhos à mufla por uma hora à 750°C. Em seguida, após resfriados em dessecador, adicionou-se o volume idêntico de solução ácida e repetiu-se o procedimento a partir da mufla. Quando a leitura da massa dos cadinhos se torna constante, calcula-se o teor de cinzas sulfatadas a partir da equação fornecida pela ASTM D874-07.

2.3. Índice de Acidez

O índice de acidez é um parâmetro utilizado no controle de qualidade de biodiesel, sendo uma das principais características que conferem qualidade aos óleos vegetais. Segundo Pereira (2007), vários fatores podem influenciar a acidez de um óleo vegetal, mas o principal é o tratamento dado ainda às sementes durante a colheita e armazenamento. Assim, a acidez está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais.

Garcia e Martim (2015) ressaltam o fato de, no método adotado pela AOCS, a amostra analisada ser dissolvida numa mistura de tolueno e álcool isopropílico. Tolueno também é o solvente usado para a fabricação da cola de sapateiro, droga psicoativa e de efeito semelhante à cocaína no organismo humano. Afim de reduzir a toxicidade das substâncias químicas utilizadas para essa análise, Aricetti (2010) propõe um método titulométrico com indicador visual, seguindo os mesmos princípios do método da AOCS, porém com reagentes consideravelmente menos perigosos.

Para a determinação do índice de acidez, preparou-se o solvente de titulação através de uma solução álcool etílico-água destilada na proporção 1:1 em volume. Em seguida, pesou-se cerca de 20,0 g de biodiesel em um frasco de titulação e 75 ml de etanol 50% em volume, em substituição aos

reagentes mais tóxicos. Adicionou-se também 5 gotas de fenolftaleína e deu-se sequência à titulação das amostras utilizando NaOH 0,02M como titulante até a obtenção da tonalidade rósea. Realizou-se o mesmo procedimento em triplicata, bem como a prova em branco em duplicata. O índice de acidez (IA) é expresso em g de NaOH em cada grama de amostra e calculado segundo a Equação 1.

$$IA = \frac{(A - B) \times C \times 56,1}{M} \quad (1)$$

Onde A é o volume em ml de titulante usado para titular uma amostra, B é o volume em ml de titulante para a titulação em branco, C é a concentração em mol/l da solução titulante e M é a massa da amostra, em gramas.

2.4. Índice de Iodo

Visando a redução do uso de substâncias tóxicas e diminuição da poluição ambiental, determinou-se o índice de iodo nas amostras de biodiesel a partir do método de Friedmann. Esse método utiliza solventes de baixa toxicidade, como o álcool etílico diluído em água, além de ser de consideravelmente mais rápida execução, pois não é necessário manter a solução em repouso por 30 minutos, como indicado no método de Wijs e oficialmente adotado pela AOCS.

Em erlenmeyer de 500 ml, misturou-se $0,10 \pm 0,01$ g de amostra de biodiesel com 15 ml de álcool etílico, e então submeteu-se à agitação em agitador magnético durante 2 minutos. Em seguida, adicionou-se 20 ml de solução etanólica de iodo 0,1 M, submetendo-o novamente à agitação por 5 minutos. Transcorrido o tempo necessário, ao erlenmeyer adicionou-se 200 ml de água deionizada resfriada e este tapou-se com auxílio de uma rolha de borracha, sendo posto em agitação por mais 5 minutos. Em seguida, prosseguiu-se com titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M até que fosse observado aparecimento de um leve tom amarelado. Ao erlenmeyer adicionou-se 3 ml de solução de amido 1%, e continuou-se com a titulação com tiosulfato de sódio 0,1 M até que a coloração azul característica desse vez à coloração de branco leitoso, evidenciando fim do teste. O mesmo procedimento foi realizado em triplicata, bem como a prova em branco, utilizando como amostra $0,10 \pm 0,01$ g de água deionizada. Os volumes de titulante utilizados foram anotados.

Calculou-se o índice de iodo (II) pelo método modificado de Friedmann, demonstrado matematicamente pela Equação 2.

$$II = \frac{(B - A) \times C \times 12,69}{M} \quad (2)$$

Onde B é o volume em ml de tiosulfato de sódio gasto na titulação da prova em branco, A é o volume em ml de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra, C é a concentração em mol/l da solução do mesmo, e M é a massa da amostra de biodiesel, em gramas.

2.5. Número de Cetano Derivado

Para reduzir a quantidade de uso desnecessário de reagentes químicos, dinheiro e tempo hábil durante a realização dos ensaios físico-químicos, é possível correlacionar matematicamente diversas propriedades do biodiesel. Segundo estudos realizados por Aricetti (2010), é possível a determinação do número de cetano (NC) derivado a partir do índice de iodo (II) através de uma equação de ajuste de segundo grau pela Equação 3, de coeficiente de determinação $r^2 = 0,9685$.

$$NC = 78,856 - 0,4197 \times II + 0,0016 \times II^2 \quad (3)$$

2.6. Grau de Insaturação

A quantificação das insaturações presentes é um parâmetro importante quando se trata da qualidade do óleo. Conforme alertam Lôbo *et al.* (2009), a reação entre as insaturações com o oxigênio atmosférico resultam em produtos insolúveis que, com o decorrer do tempo, podem se acumular causando entupimento de filtros ou componentes essenciais para o funcionamento do motor.

Sendo índice de iodo uma estimativa da quantidade de insaturação presente no biodiesel, quanto maior o grau de insaturação, maior é também o índice de iodo. A partir dessa afirmação, testou-se uma correção do índice de iodo com grau de insaturação a partir dos estudos de Aricetti (2010).

Com coeficiente de correlação $r^2 = 0,9989$ é possível determinar o grau de insaturação (GI) através da Equação 4 em função da Equação 2, de determinação de índice de iodo.

$$GI = -7,1729 + 1,0677 \times II \quad (4)$$

2.7. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual ocorre o primeiro flash da amostra, caracterizado pela combustão não sustentada, quando por ela incide uma centelha. Conforme afirmam Martim e Schuarça (2014), ao se atingir o ponto de fulgor, a quantidade de vapor formada não é suficiente para sustentar a combustão contínua da amostra e a determinação desse parâmetro é, portanto, de grande importância para o controle da segurança durante o transporte e manuseio do combustível, bem como indicativo da possibilidade de perdas de material por evaporação.

Com base no método da ASTM D92, obtiveram-se os pontos de fulgor para ambas as amostras de biodiesel em um cadinho de porcelana posicionado sobre uma tela de amianto aquecida por um bico de Bunsen. Mapeou-se o aumento da temperatura do biodiesel com o auxílio de um termômetro de mercúrio, enquanto passava-se uma chama a cada 1 °C de elevação da temperatura do combustível.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do conjunto de análises realizadas nas amostras de biodiesel etílico, produzido pela unidade piloto de produção de biocombustíveis da PUC-PR, em comparação com o conjunto de análises realizadas nas amostras de biodiesel metílico, de distribuição comercial, encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados das análises comparativas entre biodiesel etílico e metílico

Parâmetros	Resultados		ANP	Unidade
	Etílico	Metílico		
Densidade a 20 °C	874	875	850 a 900	kg/m ³
Cinzas Sulfatadas	0,0055	0,0040	< 0,020	% massa
Índice de Acidez	0,59	0,29	< 0,50	mg KOH/g
Índice de Iodo	76,88	76,49	anotar	g/100g
Número de Cetano Derivado	56,08	56,20	anotar	adimensional
Grau de Insaturação	74,92	74,50	anotar	adimensional
Ponto de Fulgor	139	150	> 100	°C

3.1. Densidade a 20 °C

A densidade dos combustíveis deve ser medida, por padronização, à temperatura de 20 °C. Ao obter-se esta temperatura, os valores de densidade encontrados para as amostras etílica e metílica foram 874 e 875 kg/m³, respectivamente. Os valores encontrados nas análises para as duas amostras de combustível estão dentro dos limites especificados pela ANP.

3.2. Cinzas Sulfatadas

Os teores de cinzas sulfatadas determinados tanto para o biodiesel etílico quanto para o biodiesel metílico mostraram-se adequados à norma, uma vez que correspondem a 0,0055% e 0,0040%, em massa e respectivamente, enquanto o máximo permitido pela legislação brasileira é de 0,02% em massa. Os resultados obtidos experimentalmente indicam baixos níveis de íons metálicos encontrados em ambas as amostras de biodiesel, indicando boa remoção do catalisador utilizado durante a produção dos combustíveis, assim como dos componentes salinos produzidos na etapa de neutralização durante o processo produtivo.

3.3. Índice de Acidez

O índice de acidez calculado para o biodiesel metílico foi 0,29 mgKOH/g, enquanto o índice



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

calculado para o biodiesel etílico foi 0,59 mgKOH/g, superior ao normatizado pela ANP, de 0,5 mgKOH/g, máximo. O ensaio indica, portanto, uma concentração excessiva de ácidos graxos livres somente na amostra de biodiesel da PUC-PR, frutos da oxidação deste combustível produzido a partir de óleo vegetal que se encontra já com elevada acidez. No entanto, através de testes realizados também pelo método de Friedmann, Lung (2015) conclui que se deve atentar à tonalidade no ponto de viragem com bastante atenção, uma vez que a coloração amarelada inicial da solução dificulta a aparição do tom róseo que evidencia o fim do experimento sendo, portanto, relativamente fácil exceder o volume gasto de titulante, adulterando o resultado.

3.4. Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo através do método modificado de Friedmann se mostrou bastante simples, barata e de rápida execução. Em comparação com o método de Wijs, bastante utilizado para esse tipo de análise, existe uma acentuada diminuição do nível de toxicidade e poluição dos reagentes utilizados. Também não envolve o uso de equipamentos caros e não existe a necessidade da espera por 30 minutos para o repouso da solução ao abrigo da luz, como ocorre durante o método de Wijs. O valor encontrado a partir da equação 2 foi de 76,88 $\text{gI}_2/100\text{g}$ de amostra de biodiesel etílico, enquanto o valor encontrado para o biodiesel metílico foi de 76,49 $\text{gI}_2/100\text{g}$.

3.5. Número de Cetano Derivado

Através da determinação do índice de iodo, foi possível realizar uma correlação linear e determinar também o número de cetano. Através da Equação 3, quando a ela substituído os respectivos índices de iodo encontrados experimentalmente, são fornecidos os valores 56,08 para o biodiesel etílico e 56,20 para o metílico.

3.6. Grau de Insaturação

O grau de insaturação é um outro parâmetro importante que é possível ser determinado através de uma correlação linear, de forma imediata e sem análises extras. Quando à Equação 4 são substituídos os índices de iodo determinados para as amostras de biodiesel etílico e metílico, determinam-se os valores de grau de insaturação 74,92 e 74,50, respectivamente.

3.7. Ponto de Fulgor

As temperaturas médias encontradas nas análises de ponto de fulgor foram 139 °C para o biodiesel etílico, e 150 °C para o biodiesel metílico. Lung (2015) explica que a determinação do exato ponto de fulgor demanda extrema atenção, já que se trata da temperatura em que ocorre apenas um flash, e não a reação de combustão constante. No entanto, por não utilizar reagentes químicos e nem equipamentos de alto custo de aquisição, a adaptação do teste com base no método da ASTM D92 apresenta-se como uma boa alternativa para a rápida determinação deste parâmetro. Apesar de não ser possível se obter resultados com extrema precisão, foi visivelmente perceptível a ocorrência do flash da amostra após a temperatura mínima especificada pela ANP

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

4. CONCLUSÕES

A partir da análise comparativa entre os resultados encontrados experimentalmente nas amostras de biodiesel da PUC-PR e do biodiesel comercial, observou-se semelhança entre os parâmetros físico-químicos. O biodiesel etílico demonstrou características similares ao biodiesel metílico, bem como adequadas aos parâmetros da ANP. Por ser o biodiesel etílico produzido a partir de um óleo vegetal de elevada acidez, notam-se discrepâncias no mesmo parâmetro com relação ao biodiesel metílico. Melhorias no processo ainda devem ser realizadas, de forma que o biodiesel produzido atenda às especificações da ANP em todas os parâmetros.

5. REFERÊNCIAS

ARICETTI, J. *Métodos titulométricos alternativos para a avaliação da qualidade do biodiesel*. 2010. 149 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ASTM Standard D 92, 2012. *Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester*, ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard D 874, 2007. *Standard Test Method for Sulfated Ash From Lubricating Oils and Additives* ASTM International, West Conshohocken, PA.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. *Diário Oficial da União, Brasília*, DF, 14 de janeiro de 2005.

CAVALCANTE, R. M. *Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas*. 2010. 95 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

GARCIA, R.; MARTIM, E. *Determinação de parâmetros de qualidade para ésteres etílicos através de análises elementares*. In. VIII Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Curitiba, 2015.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. G.; KRAHL, J. RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. Blucher, 2011.

LUNG, A. Análises de biodiesel por técnicas laboratoriais simples. In: SEMIC, 2015, Curitiba. *Caderno do XXIII SEMIC*. Curitiba: Champagnat, 2015.

MARTIM, E.; SCHUARÇA, R. L. *Caracterização físico-química de biodiesel por análises elementares*. In. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

PEREIRA, A. F. da C. *Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR*. 2007. 59 f. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

