



Caracterização reológica e espectroscópica de blendas de biodiesel e biodiesel termodegradado

Leonardo Almeida Delgado¹, Maria Thais Vertonha², Gustavo Vinicius Bassi Lukasievicz³, Elizandra Sehn⁴

¹ Bolsista PETAMB na Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(leonardo12delgado@gmail.com)

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná (mvertonha@gmail.com)

³ Professor na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (gustavov@utfpr.edu.br)

⁴ Professora na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (elizandrasehn@hotmail.com)

Resumo

Devido à grande demanda dos combustíveis fósseis, os reservatórios ao redor do mundo vêm diminuindo, dessa forma vem surgindo uma visão sustentável por parte da sociedade. Portanto, o presente estudo tem como objetivo caracterizar blendas de biodiesel e biodiesel termodegradado. As blendas foram preparadas em diferentes concentrações com auxílio de um agitador magnético e o biodiesel termodegradado com o equipamento Rancimat, posteriormente, analisadas no viscosímetro e espectrofotômetro de infravermelho (FTIR). Conforme o aumento de biodiesel (BT-0h/B100) nas amostras a viscosidade dinâmica tendeu a aumentar, esse aumento de biodiesel sugere degradação nas amostras. Entretanto, quanto mais tempo a amostra de BT-0h/B100 foi termodegradada, maior foi o indicativo de perda da qualidade do combustível, sendo confirmado pela técnica de FTIR que houve significativas alterações na banda de 1742 cm⁻¹. Para que o biodiesel não perca suas características e, consequentemente sua qualidade, é importante um correto acondicionamento. Notou-se ainda, a possibilidade de aumento da concentração de biodiesel no diesel, sem comprometer suas características físico- químicas.

Palavras-chave: Biodiesel. Termodegradação. Blendas.

Área Temática: Energia e energias renováveis.

Rheological and spectroscopic characterization of biodiesel blends and thermo-degraded biodiesel

Abstract

Given the high demand for fossil fuels, reservoirs around the world have been decreasing, thus a sustainable vision has emerged from society. Therefore, the present study aims to characterize blends of biodiesel and thermo-degraded biodiesel. The blends were prepared in different concentrations with the aid of a magnetic stirrer and the thermos-degraded biodiesel with the Rancimat equipment, later analyzed in the viscometer and infrared spectrophotometer (FTIR). According to the increase of biodiesel (BT-0h / B100) in the samples the dynamic viscosity tended to increase, this increase of biodiesel suggests degradation in the samples. However, the longer the BT-0h / B100 sample was thermo-degraded, the higher the fuel quality loss, and the FTIR technique confirmed that there were significant changes in the 1742 cm⁻¹ band. In order for biodiesel to not lose its characteristics and consequently its quality, a correct packaging is important. It was also noted the possibility



of increasing biodiesel concentration in diesel, without compromising its physico-chemical characteristics.

Key words: *Biodiesel, Thermodegraded, Blend.*

Theme Area: *Energy and renewable energies.*

1 Introdução

Existe um interesse crescente em fontes alternativas de energia, já que a maior parte de toda a energia consumida em todo o mundo vem do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e serão esgotadas em um futuro próximo.

A utilização do biodiesel no Brasil teve suas primeiras avaliações de viabilidade em 1982, onde houve a realização de diversos testes com o apoio da indústria automobilística. Mesmo os resultados sendo otimistas, o custo elevado para produção do biocombustível, atrasou seu uso comercial na época. Após o aumento dos preços dos produtos derivados de petróleo, a produção do biodiesel tornou-se economicamente viável (PEREIRA, 2006).

De acordo com Pereira (2006) o biodiesel é constituído por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, advindo de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, e sua utilização está associada à substituição do diesel em motores. O biodiesel pode apresentar mais ou menos ácidos graxos insaturados, dependendo da matéria-prima, que são suscetíveis de reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, podendo resultar em compostos poliméricos prejudiciais ao motor.

O biodiesel é mais propenso à oxidação do que os combustíveis à base de petróleo e, em seus estágios avançados, isso pode causar acidez no combustível e formar gomas e sedimentos insolúveis (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Algumas propriedades do biodiesel sofrem alterações de diferentes formas degradação (REGATIERI, 2016). Essas formas de degradação podem ser oxidação ou auto-oxidação do biodiesel, biodegradação, reação de hidrólise e decomposição térmica ou termo-oxidativa (PULLEN; SAEED, 2012), podendo ocorrer quando o biodiesel é exposto a intempéries como temperatura, incidência luminosa, contato com metais e água.

O mal acondicionamento do Biodiesel pode deixá-lo em contato com o ar e a temperatura ambiente, deixando-o suscetível a auto-oxidação (PULLEN; SAEED; DUNN; BÜCKER, 2012; 2008; 2009). Já a biodegradação ocorre quando o combustível é metabolizado pelas enzimas dos microrganismos. Segundo Lobô e Ferreira (2009), o mal acondicionamento do biocombustível também pode deixá-lo suscetível a contato com a água, o que pode ocasionar a hidrólise do biocombustível ou oxidação hidrolítica, há ainda uma relação da umidade do biodiesel com a proliferação de microrganismos e corrosão dos tanques de armazenagem com deposição de sedimentos.

A termo-oxidação ocorre a partir do aumento excessivo da temperatura na presença de oxigênio, ocorre uma polimerização térmica do biocombustível sob a ação do calor. Mesmo possuindo antioxidantes naturais, ao elevar a temperatura os antioxidantes tendem a deteriorar (MONYEM; CANAKCI; GERPEN, 2000).

Técnicas vêm sendo desenvolvidas para evitar a degradação do biodiesel e inibir a oxidação desse combustível. Incluem-se nessas técnicas, tecnologias a vácuo, armazenamento em baixas temperaturas e redução parcial da pressão de oxigênio, além de modificações estruturais da molécula de biodiesel (VARATHARAJAN; PUSHPARANI & MOSER, 2017; 2009).

Atualmente, o “diesel” comercializado no Brasil é na realidade uma blenda de biodiesel. Desde julho de 2014 todo o óleo diesel automotivo comercializado no país recebe a



adição de 7% de biodiesel (BASHA; GOPAL, 2012).

O biodiesel pode ser utilizado misturado ao óleo diesel em qualquer concentração, sem necessidade de alteração nos motores Diesel atuais, já em motores antigos, no Brasil, são necessárias alterações para adequar o funcionamento com as blendas (SEBRAE).

A nomenclatura específica das blendas deriva da concentração de biodiesel, denominada BX, o X é a porcentagem de biodiesel que contém no combustível fóssil. Ou seja, B2, B5 e B100, são respectivamente, as porcentagens de 2%, 5% e 100% de Biodiesel.

Considerando toda a problemática da degradação do Biodiesel e as questões de viabilidade econômica e ambiental na utilização de blendas, este estudo tem como objetivo caracterizar o biodiesel termodegradado e as blendas através de técnicas como a medição da viscosidade em função da temperatura e a partir da técnica FTIR. É de extrema importância que os parâmetros estejam bem definidos, dentro dos valores expostos na legislação, para que seja viável a utilização do biocombustível.

2 Metodologia

As blendas de biodiesel e diesel, foram preparadas a partir da mistura de biodiesel e diesel S10, sendo que, o biodiesel foi produzido por rota metílica e derivado de 50% de óleo vegetal e 50% de gordura animal, ambas as amostras foram adquiridas de empresas que atuam no mercado nacional. Para o preparo das blendas, foi utilizado um agitador magnético de marca Fisatom e modelo 752A, durante um tempo de 30 minutos, garantindo a miscibilidade entre os combustíveis. Ao total, foram produzidas seis amostras, sendo elas: B7S10, B20S10, B40S10, B60S10, B80S10, BT-0h/B100. Logo, BX representa a porcentagem de biodiesel da blenda e o SX a quantidade de enxofre em partes por milhão (ppm).

Para o preparado das amostras de biodiesel termodegradado (BT), foi utilizado o próprio BT-0h/B100, sendo que, as amostras foram submetidas a 110 °C e com fluxo de ar de 10 L/h por 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15 e 18 horas utilizando o equipamento Rancimat (892 Professional Rancimat, Methohm). A temperatura elevada acelera o processo de degradação. As amostras foram armazenadas para análise das mudanças nas propriedades físicas.

Para a determinação da viscosidade dinâmica foi utilizado o reômetro Brookfield de modelo DV-III Ultra, acoplado em um banho termostatizado de marca Brookfield e modelo TC-602P, no qual é controlada a variação de temperatura. Variou-se a temperatura de 15 à 85 °C, onde foram coletados pontos de interesse com um intervalo crescente de 5 °C, durante 5 minutos cada intervalo, com uma precisão no controle de temperatura de 0,01 °C. Para essa análise reológica, foi usado o *spindle SC4-18 (Small Sample Adapter)* e uma velocidade angular de 40 rpm. Os dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da temperatura foram obtidos utilizando o software Reochalc V3.3 Build 49-1. Os dados foram ajustados com a equação de Arrhenius.

As análises dos espectros na região do infravermelho do biodiesel termodegradado, foram realizadas no espectrofotômetro FT-IR, da marca Perkin Elmer e modelo FrontierTM, com uma faixa de comprimento de ondas de 4000 a 650 cm⁻¹.

3 Resultados e discussão

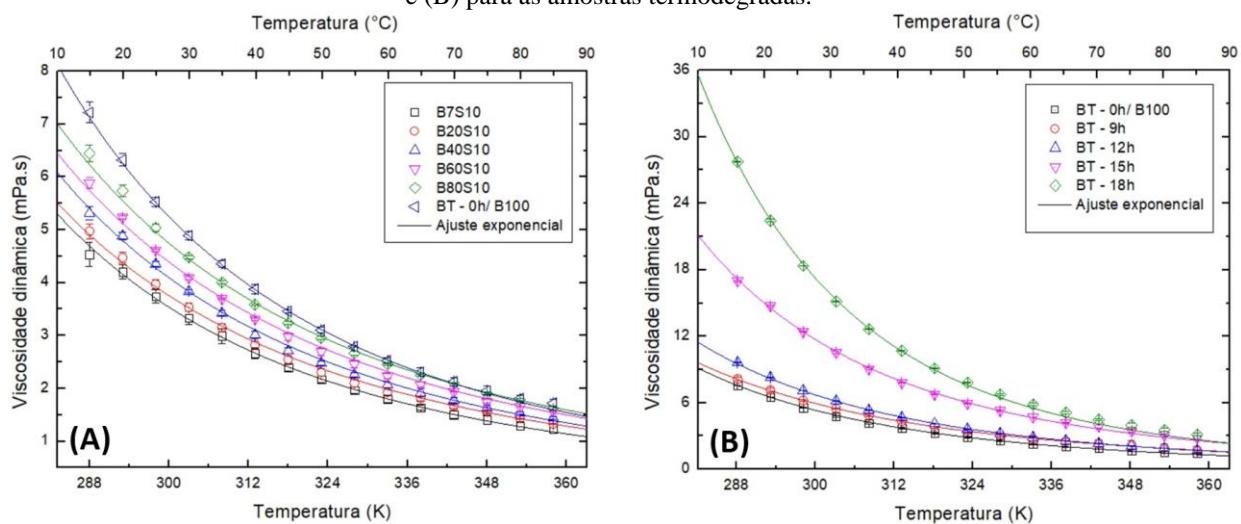
Ao variar a temperatura do biodiesel termodegradado e das blendas de biodiesel, observou-se um declínio exponencial da viscosidade que é ajustado pela Equação (1), no qual, η é a viscosidade dinâmica (Pa.s), η_0 é uma viscosidade em altas temperaturas (Pa.s), E_A é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T a temperatura (CHOI, 2009).



$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (1)$$

É possível notar um decréscimo exponencial, como é observado na Figura 1-A e 1-B conforme a temperatura é aumentada, dessa forma, observa-se uma dependência da viscosidade dinâmica e da temperatura. Ao adicionar biodiesel no diesel, a tendência da viscosidade dinâmica é aumentar, uma vez que o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, com diversas cadeias longas de ácidos mono e poli-insaturados, fazendo com que dificulte a fluidez do combustível no motor (JAIN, 2010).

Figura 1 – Média dos perfis de viscosidade em função da temperatura (A) para as blendas BXS10 e BT-0h/B100 e (B) para as amostras termodegradadas.



Além disso, a viscosidade dinâmica apresentou um valor mais elevado para amostras com maior tempo de termodegradação, Figura 1-B. Representando uma perda da qualidade do biodiesel conforme a amostras é termodegradada.

A viscosidade não demonstrou grande variação entre as amostras de 0h até 9h de termodegradação, a partir desse tempo, houve um grande aumento da viscosidade. Valores acima de 12h de termodegradação acabam perdendo completamente suas características de viscosidade dinâmica. Como o biodiesel é composto por alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, as duplas ligações acabam sendo suscetíveis a polimerização, de modo que surgem produtos com maior peso molecular, que consequentemente aumentam a viscosidade (KNOTHE, 2007). Logo, esses polímeros formados durante o armazenamento são solúveis no biodiesel, sendo que as condições devem ser controladas, porém são insolúveis em blendas de biodiesel, devido a sua natureza polar (BONDIOLI et al., 2002).

Para verificar se realmente houve perda da qualidade das amostras e se tem algum problema de estrutura, foram avaliadas as bandas obtidas pelo espectro de infravermelho das blendas de biodiesel e das amostras de biodiesel termodegradado.

Pode-se observar na Figura 2-A e 2-B os espectros das blendas BXS10, BT-0h/B100 e das amostras de biodiesel termodegradado, onde se destacam características de grupos funcionais como: Vibração de estiramento $-\text{CH}_3$ em 2954 cm^{-1} ; Estiramento simétrico $-\text{CH}-$ em 2923 cm^{-1} ; deformação assimétrica $-\text{CH}-$ em 2854 cm^{-1} ; vibração de estiramento $\text{C}=\text{O}$ em 1745 cm^{-1} ; deformação angular assimétrica $-\text{CH}_3$ em 1457 cm^{-1} ; deformação angular simétrica $-\text{CH}_3$ em 1378 cm^{-1} ; vibrações de estiramento $\text{C}-\text{O}$ em 1168 cm^{-1} ; deformação angular no anel aromático em 810 cm^{-1} ; deformação assimétrica no plano $-\text{CH}-$ em 722 cm^{-1} (LI et al., 2015). Também mostrados na Tabela 1.



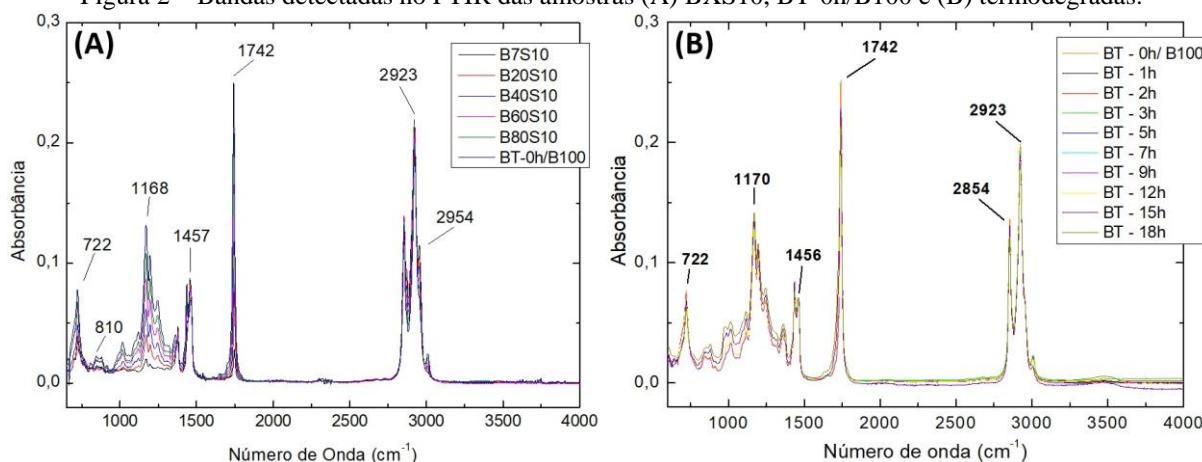
Tabela 1 - Grupos funcionais envolvidos na análise de espectroscopia de infravermelho

Número da onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Tipos de vibração
2954	-CH ₃	Vibração de estiramento
2923	-CH-	Estiramento simétrico
2854	-CH-	Estiramento assimétrico
1742	C=O	Vibração de estiramento
1457	-CH ₃	Deformação angular assimétrica
1378	-CH ₃	Deformação angular simétrica
1168	C-O	Vibrações de estiramento
810	Anel aromático	Deformação angular
722	-CH-	Deformação assimétrica no plano

Fonte: Adaptado de Li et al. (2015)

A região compreendida entre 2850 – 2960 cm⁻¹ é característica de compostos alifáticos como, por exemplo, os triglicerídeos. O sinal captado entre 1050 – 1300 cm⁻¹ na região do espectro, são de ésteres saturados. Existe um padrão de três bandas que é característico de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa, que são 1250 cm⁻¹, 1205 cm⁻¹ e 1754 cm⁻¹ (SILVERSTEIN et al., 2005). Contudo, para as amostras de biodiesel termodegradado, não é detectado o número de onda próximo a 810cm⁻¹, pois é uma região de anéis aromáticos e no biodiesel derivado de óleos vegetais e gordura animal, não há a presença desses compostos. Entretanto, para as amostras de blendas de biodiesel, Figura 2-A, é detectado, comprovando a presença de combustíveis fósseis.

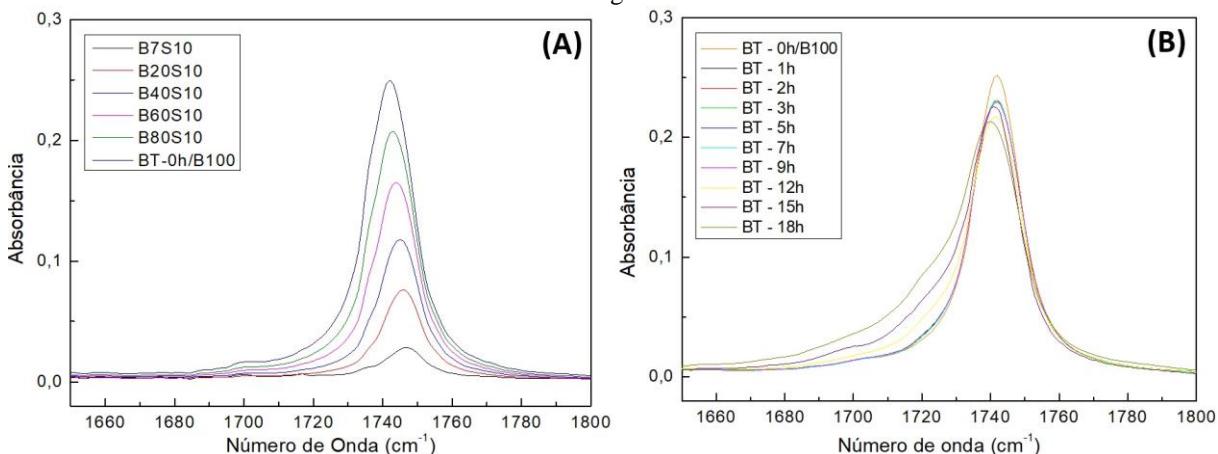
Figura 2 – Bandas detectadas no FTIR das amostras (A) BXS10, BT-0h/B100 e (B) termodegradadas.



Ao ampliar a região de 1742 cm⁻¹, característica dos alquil ésteres metílicos de ácidos graxos, é possível comprovar que realmente houve degradação das amostras, conforme elas foram termodegradadas ou a medida que as concentrações de biodiesel/diesel foram sendo alteradas.



Figura 5 – Ampliação da imagem entre 1650 à 1800 cm^{-1} , das amostras (A) BXS10, BT-0h/ B100 e (B) biodiesel termodegradado.



Analisando a Figura 5-A, é possível observar que houve um pequeno deslocamento da banda na região de 1742 cm^{-1} , para a esquerda, pequeno indicativo de que a amostra pode ter sofrido uma pequena degradação com a adição de biodiesel no diesel, alterando as suas concentrações e consequentemente as suas propriedades.

Contudo, na Figura 5-B, é observado que conforme a amostra BT-0h/B100, foi sendo termodegradada até obter a amostra BT-18h, a banda teve sua base alongada e teve um achatamento do pico na região de 1742 cm^{-1} , indicando que houve degradação e perda de qualidade do combustível, além de ter uma mudança significativa em suas propriedades físico-químicas.

4 Conclusão

Devido os óleos vegetais possuírem uma quantidade de ácidos graxos com duplas ligações, a degradação oxidativa é uma grande preocupação, especialmente ao armazenar incorretamente o biodiesel por extensos períodos de tempo, em condições inapropriadas, como exposição ao ar e à luz, temperaturas elevadas ou até mesmo na presença de materiais contaminantes.

A viscosidade dinâmica tende a aumentar conforme é aumentado o tempo de termodegradação, principalmente em baixas e médias temperaturas.

A análise de espectroscopia de infravermelho mostra o processo de alargamento da banda na região entre 1650-1800 cm^{-1} e o processo de encurtamento do pico, comprovando que realmente houve degradação e perda de qualidade do biodiesel.

O acondicionamento indevido do biodiesel ocasiona uma instabilidade oxidativa, que faz surgir sedimentos, borras e escurecimento do biodiesel, causando entupimento de filtros e deteriorando o motor dos automóveis. Desta forma é importante ter um rigoroso controle do armazenamento do combustível.

Já para as Blendas analisadas, o estudo reológico comprovou que todas apresentam um comportamento newtoniano. Foram identificadas variações na viscosidade dinâmica conforme muda a concentração de biodiesel na blenda, pois é aumentada a quantidade de insaturações das moléculas e a forma de interação intermolecular entre elas, ocasionando uma maior viscosidade e que ainda é possível que se aumente a quantidade de biodiesel adicionado no diesel, sem que seja comprometido as características físico-químicas do biocombustível.



Confrontando as análises do espectrofômetro de infravermelho, cujo os picos das blendas se deslocaram, observou-se que houve uma pequena degradação do combustível. Isso pode ter acontecido devido ao armazenamento por um longo período ou armazenamento incorreto do combustível.

Estudos futuros da caracterização físico-química, conforme o tempo de armazenamento desses combustíveis devem ser realizados para um entendimento mais abrangente, observando o comportamento degradativo.

Referências

- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.. A review of the effects of catalyst and additive on biodiesel production, performance, combustion and emission characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Arábia Saudita, 2012. 711-717.
- BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S. Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 104, 2002. 777 – 784.
- BÜCKER, F. **Biodeterioração de misturas de diesel e biodiesel e seu controle com biocidas.** 2009. 147 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.
- CHOI, H. M. & YOO, B. Steady and dynamic shear rheology of sweet potato starch-xanthan gum mixtures. **Food Chemistry**. 2009. 638–643.
- DUNN, R. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel. **Energy & Fuels**, 22, 2008. 657–662.
- FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. S. SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. v. 62. n.3. 2005.
- JAIN, S.; SHARMA, M. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2010. 1937-1947.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel processing technology**, 88, 2007. 669 – 677.
- LI, H. et al. Comparative evaluation of thermal degradation for biodiesels derived from various feedstocks through transesterification. **Energy Conversion and Management**, 2015. 81-88.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, 6, 2009. 1596-1608.
- MONYEM, A.; CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions. **Applied Engineering in Agriculture**, 16, 2000. 373-378.
- MOSER, B.R. Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. **J Am Oil Chem Soc**, 86, 2009. 699–706.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

PEREIRA, R. J. Biodiesel. 2006. 4-6. Disponível em <http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf> Acesso em 02/10/2017.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012. 5924-5950.

REGATIERI, R. H. Estudo da termodegradação em biodiesel de soja e gordura animal. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira. 2016.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – Sebrae. Biodiesel. Disponível em <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf> Acesso em 02/10/2017.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Massachusetts – USA: John Wiley & Sons, Inc, 2005.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D.S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. India, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>>.