



INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DAS BLENIDAS DIESEL/BODIESEL DE ÓLEO DE PEIXE

Andréa Suame Gouvêa Costa Pontes¹; Ieda Maria Garcia dos Santos¹; José Rodrigues de Carvalho
Filho¹; Antonio Gouveia de Sousa¹

¹ Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil;
andreasuame@hotmail.com

RESUMO – Quedas bruscas na temperatura ambiente são responsáveis pelo aumento da viscosidade e pela cristalização de ésteres graxos saturados presentes no biodiesel, que, possivelmente, poderão interferir no funcionamento do motor. Esse problema não é exclusivo desse biocombustível, pois o diesel convencional também é composto por hidrocarbonetos saturados que, em baixas temperaturas, tendem a formar cristais. A viscosidade é uma das propriedades mais importantes dos combustíveis, pois influencia a circulação e a injeção do combustível no funcionamento de motores de injeção. A eficiência do motor no processo de combustão depende da sua viscosidade. Uma alta viscosidade diminui a sua volatilização implicando assim em uma combustão incompleta. O biodiesel adicionado ao diesel mineral induz uma melhoria das características do diesel quanto às emissões dos gases resultantes da combustão para a atmosfera. O objetivo é discutir o comportamento do Biodiesel de óleo de Peixe pela rota Metílica e suas respectivas blendas Biodiesel/Diesel em temperaturas baixas. E para isso foi realizado ensaios de ponto de névoa, fluidez e viscosidade. Observou-se uma diminuição nas suas temperaturas que foram de 6,5 e -4,0 °C respectivamente, atribuída a presença de cadeias insaturadas, com estereoisomeria *cis-cis*. Essa forma isomérica diminui as interações intermoleculares e dificulta o empacotamento das moléculas.

Palavras-chave – Óleo de Peixe, viscosidade, propriedades de fluxo, blendas.

INTRODUÇÃO

Devido à diferença de perfil entre o diesel e biodiesel, se faz necessário estabelecer padrões de qualidade para o biodiesel, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. A qualidade do biodiesel pode sofrer alterações devido a variações nas suas estruturas moleculares dos ésteres constituintes, ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima do processo de produção ou podem ser formados durante a estocagem do biodiesel. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o





armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (LÔBO *et al.*, 2009).

Estudos já mostram que a viscosidade aumenta com o aumento da cadeia carbônica e com o aumento no grau de insaturação, sendo influenciado por ramificações e posicionamento das insaturações. As forças intermoleculares comandam o grau de atração das moléculas e podem ser modificadas pela presença de grupos funcionais modificadores de conformação ou de polaridade das moléculas, aumentando ou diminuindo determinado tipo de interação intermolecular [KNOTHE *et al.*, 2005]. Uma alta viscosidade diminui a volatilização implicando assim em uma combustão incompleta. O biodiesel adicionado ao diesel mineral induz uma melhoria das características do diesel quanto às emissões dos gases resultantes da combustão para a atmosfera. [CONCEIÇÃO *et al.*, 2005].

É neste sentido que este trabalho foi desenvolvido, para verificar a viscosidade do biodiesel e de suas misturas binárias em altas e baixas temperaturas, bem como suas propriedades de fluxo.

METODOLOGIA

Produção do biodiesel e das blends

O óleo de peixe inicialmente foi neutralizado com solução de NaOH 10% conforme procedimento descrito por Moretto. Em seguida o óleo foi transesterificado com metanol para produzir o biodiesel.

O biodiesel após purificação foi misturado com diesel metropolitano para um volume de 100 mL, nas proporções 5 %, 10%, 15%, 20%, 25% e B50%, sendo designados como B5, B10, B15, B20, B25 e B50, respectivamente.

Viscosidade Cinemática a 40 °C

A análise, segundo a norma ASTM D 445, é feita fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada da amostra através de um viscosímetro de tubo capilar de vidro, sob temperatura previamente fixada e mantida sob controle.

Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)

O teste, de acordo com a norma ASTM D 6371-99, consiste no resfriamento do combustível até uma temperatura em que ele cesse de correr através do filtro dentro de 60 segundos ou pelo fato





de não retornar ao frasco de teste. O equipamento utilizado para esta determinação foi da marca TANAKA Scientific Limited, modelo AFP-102.

Ponto de Névoa

O teste é feito seguindo a norma ASTM D 2500, submetendo-se uma dada quantidade da amostra a resfriamento numa taxa específica, até que haja o aparecimento, pela primeira vez, de uma área turva no fundo do tubo de teste. O teste foi feito no equipamento marca TANAKA e modelo MPC – 102 L.

Ponto de Fluidez

De acordo com a norma ASTM-D 97 o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas. O teste foi feito no equipamento marca TANAKA, modelo MPC – 102 L.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A viscosidade afeta a atomização do combustível durante sua injeção na câmara de combustão, acarretando inúmeros problemas como entupimento e formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade do combustível, maior os problemas causados nas peças do motor, diminuindo o desempenho e tempo de vida útil da máquina. Essa é a principal razão pela qual se faz necessária a transesterificação de óleos para conversão de triacilglicerídeos em ésteres de menor massa molar (biodiesel), podendo inclusive ser a viscosidade utilizada no monitoramento da reação de transesterificação. Portanto, a aplicação direta do B100 nos motores do ciclo diesel não se faz de modo tão direto. A preparação de misturas binárias do tipo biodiesel:diesel confere a estas uma viscosidade intermediária, (TABELA 1).

A presença de insaturações altera a geometria das cadeias graxas, tornando as forças intermoleculares menos efetivas e, conseqüentemente, diminuindo a viscosidade. A adição do biodiesel metílico do óleo de peixe ao diesel confere um aumento linear nas etapas da destilação, como pode ser visto na Figura 1a. Os aspectos moleculares da viscosidade e grupos funcionais oxigenados, principalmente ésteres e ácidos graxos, aumentam consideravelmente a viscosidade de uma amostra por aumentarem as interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, mais fortes que as interações de Van der Waals, que são predominantes no diesel.





O ponto de fulgor das amostras, Figura 1b apresentou temperatura de combustão no intervalo de 52,5 a 155 °C sendo, portanto, superiores à temperatura ambiente caracterizando um comportamento vantajoso, por existir menor riscos de explosões nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento. As interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes (biodiesel e diesel) têm como consequência a elevação da massa específica que está diretamente ligada à estrutura das moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquíéster, maior será a massa específica, e estas apresentaram valores entre 840 a 890 kg.m⁻³ o que foi observado como aumento da concentração do biodiesel ao diesel (Tabela 2).

Ponto de Névoa e Fluidez

Na Figura 2 é mostrado o comportamento das amostras derivadas do biodiesel do óleo de peixe em temperaturas baixas. A adição gradual de biodiesel não provocou alterações significativas nos pontos de fluidez e névoa, bem como, para a mistura B50 que contém 50% de diesel e biodiesel. Já para o biodiesel puro observou-se a diminuição da temperatura bem acentuada, e isso é explicado por sua composição ser mais de insaturados, o que já era esperado, pois os peixes que possuem maior concentração de óleos são de origem marinha e de águas mais frias. Pode-se observar, na seqüência das amostras, que primeiro há formação dos cristais (ponto de névoa) e em seguida a dificuldade do fluido escoar com a formação de aglomerados (ponto de fluidez). Para os valores aritméticos do ponto de entupimento de filtro a frio, (Tabela 2) das amostras B5 a B25 apresentaram um perfil semelhante as do diesel demonstrando que a presença da adição da concentração de até 25% de biodiesel não foi suficiente pra essas temperaturas sofrerem alterações. Já para as amostras B50 e B100 foi observada diminuição nas suas temperaturas que foram de 6,5 e -4,0 °C respectivamente, atribuída a presença de cadeias insaturadas, com estereoisomeria *cis-cis*. Essa forma isomérica diminui as interações intermoleculares e dificulta o empacotamento das moléculas, que amenizam a possibilidade de solidificação do biodiesel. Verificou-se que na Tabela 2 todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela ANP, que é de 19 °C que são valores requeridos para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia. Já para as demais localidades do Brasil esses valores não são estipulados e, portanto devem ser anotados.

CONCLUSÃO

Após a reação de transesterificação a viscosidade do óleo diminui consideravelmente. Com o aumento da concentração do biodiesel no diesel, a viscosidade das misturas binárias aumenta, porém permanece dentro das especificações da ANP. Observou-se que as amostras apresentaram valores





abaixo do limite estabelecido pela ANP, que é de 19 °C que são valores requeridos para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia. Já para as demais localidades do Brasil esses valores não são estipulados e, portanto devem ser anotados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 30/01/2008.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, J. V. J.; SOUZA, A. G. **Rheological behavior of castor oil biodiesel**. Energy Fuel 19:2185–8, 2005.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components**. Fuel, 84, 1059, 2005.

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

MORETTO, ELIANE; **tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Fett – São Paulo; Livraria varela, 1998.

Tabela 1- Viscosidade cinemática das Amostras a 40 °C.

Amostras	Viscosidade Cinemática (mm ² s ⁻¹)	Especificação ANP (mm ² s ⁻¹)
Diesel	2,97	3,0- 6,0
B5	3,05	
B10	3,15	
B15	3,20	
B20	3,29	
B25	3,34	
B50	3,75	
B100	4,60	

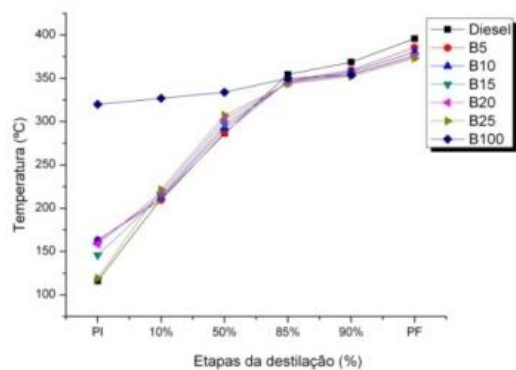
Tabela 2 - Ponto de Entupimento de filtro a frio das amostras.

Amostras	Ponto de Entupimento (°C)	Especificação (ANP)
Diesel	8,0	19,0
B5	8,0	
B10	8,0	
B15	8,0	
B20	8,0	
B25	8,0	
B50	6,5	
B100	-4,0	





(A)



(B)

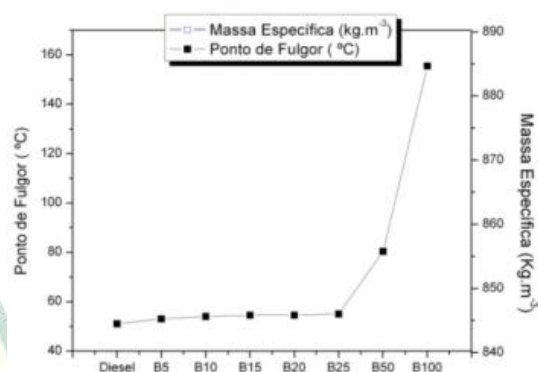


Figura 1- Estudo do comportamento das misturas binárias: Etapas da destilação (a) massa específica e ponto de fulgor (b).

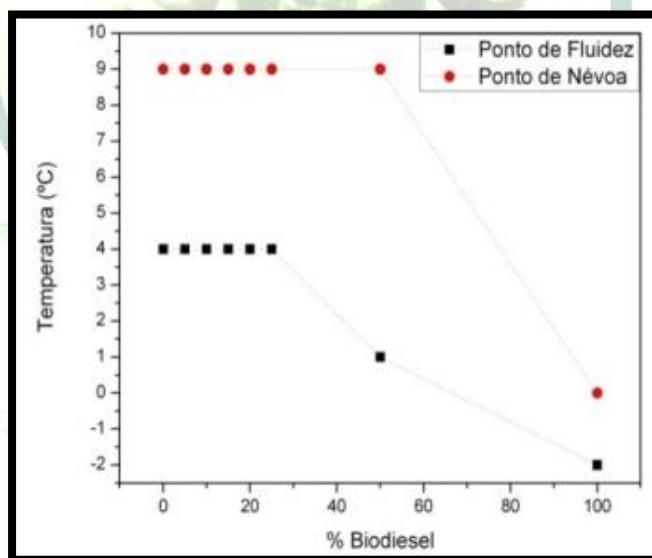


Figura 2- Propriedades de Fluxo das amostras.

