

Influência do armazenamento em parâmetros de qualidade do biodiesel de óleo residual de fritura

Jaqueline Bruning Fernandes¹, Samuel Nelson Melegari de Souza², Helton Aparecido Rosa¹, Deonir Secco², Otávia Lídia Klaus², Flávio Gurgacz², Reinaldo Prandini Ricieri¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE - Curso de Engenharia Agrícola

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Programa de Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura.

ja_queline.bf@hotmail.com

Resumo: O biodiesel quando produzido a partir do óleo de fritura ganha espaço, não apenas por se tratar de um resíduo, ou representar uma matéria-prima de baixo custo, mas principalmente pela redução dos efeitos de degradação ambiental decorrente da destinação incorreta do referido resíduo. Além da produção de biodiesel as condições de armazenamento se tornam importantes para evitar sua degradação química e física. Neste trabalho foi avaliado as misturas de biodiesel/diesel nas seguintes proporções: B100 (biodiesel puro), B50, B10 e B0 (diesel puro), com o objetivo de avaliar o biodiesel de óleo de fritura e verificar se suas características se mantêm constantes após o armazenamento. O biodiesel permaneceu armazenado em frasco âmbar, fechado, e após o armazenamento foram realizadas determinações de viscosidade cinemática, massa específica, teor de água e poder calorífico superior. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel. O armazenamento não influenciou grandes mudanças na viscosidade cinemática, massa específica, umidade e poder calorífico superior do biodiesel e suas misturas binárias. A viscosidade cinemática do B100 e B0 apresentou valores superiores aos indicados pela ANP.

Palavras-chave: redução, degradação, produção.

Storage influence on quality parameters of the residual frying oil biodiesel

Abstract: The biodiesel when produced from the frying oil gains space, not only because it is a residue, or represent a low-cost raw material, but mainly by reducing the effects of environmental degradation resulting from incorrect disposal of this waste. In addition to the production of biodiesel storage conditions become important to avoid their degradation chemistry and physics. In this work was rated biodiesel/diesel mixtures in the following proportions: B100 (pure biodiesel), B50, B10 and B0 (pure diesel), in order to evaluate the residual oil biodiesel from frying and check if its characteristics remain constant after storage. Biodiesel remained stored in amber bottle, closed, and after the determinations were carried out storage kinematic viscosity, water content, mass and power heat capacity above the work was developed in the laboratory of Biofuels, Universidade Estadual do Oeste do Paraná,

Campus rattlesnake. The store did not influence major changes in kinematic viscosity, density, moisture and higher heat capacity power of biodiesel and mixtures thereof binarias. The kinematic viscosity of the B100 and B0 values presented above those indicated by the ANP.

Key words: reduction, degradation, production.

Introdução

As constantes preocupações com o meio ambiente, fez com que nos últimos anos a busca por fontes alternativas de energia tenham tomado destaque no cenário mundial. O biodiesel surgiu como uma alternativa para a substituição ao óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo e a poluição ambiental. Os principais materiais utilizados para a produção de biodiesel são os óleos vegetais e as gorduras animais.

O biodiesel se apresenta como uma alternativa de grande potencial visto ser obtido de fontes renováveis da biomassa, sendo considerado um combustível “ecologicamente correto”, pois reduz de maneira significativa à emissão de poluentes tais como o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos não queimados, sendo praticamente isento de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns aos derivados de petróleo. Assim, o uso de biocombustíveis no país, com ênfase no biodiesel, além de constituir uma importante opção para a diminuição da dependência dos derivados de petróleo com ganhos ambientais, representa um novo mercado para diversas culturas oleaginosas (Costa et al, 2006).

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou rejeitos gordurosos. Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) de origem animal ou vegetal, formadas predominantemente por ésteres de triglicerídeo ou triacilglicerol, os quais podem ser apresentados na forma sólida, quando são chamados de gorduras, ou na forma líquida, sendo denominados de óleos. Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (Reda e Carneiro, 2007).

As questões energéticas, em tempos atuais, têm sido discutidas de forma intensa na busca de fontes de energia alternativas, ecológicas e sustentáveis. O Brasil tende a oferecer apoio a projetos para a produção de biocombustíveis (Correa et al., 2008). Contudo, para que um Biodiesel seja considerado de qualidade, alguns parâmetros devem ser avaliados, como:

viscosidade cinemática, teor de umidade, massa específica, poder calorífico superior entre outros.

No biodiesel armazenado pode ocorrer a formação de água, devido a umidade e a processos oxidativos. Neste contexto, torna-se indispensável o monitoramento do biodiesel durante o processo de armazenagem, de modo a corrigir e minimizar os fatores que influenciam e, por conseguinte, determinam a qualidade do biodiesel. (Melo, 2005)

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento. A norma brasileira determina que o teor máximo de água no biodiesel é de 500 mg kg^{-1} (Lobo et al., 2009).

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (Lobo et al., 2009).

A massa específica, determinada pela medida da razão entre a massa e o volume de uma substância à temperatura e pressão especificadas, também chamada de densidade, é outra importante propriedade a ser estudada para o biodiesel. O objetivo deste parâmetro é restringir a utilização de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel, devido a esta característica exercer grande influência em processos como a injeção de combustível e a preparação deste para a ignição automática. O equipamento de injeção de combustível opera dentro de um sistema de medição de volume, onde uma elevada massa específica para o biodiesel resulta em uma entrega maior da massa de combustível (Cunha, 2008).

O poder calorífico define-se como a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa do combustível (Jara, 1989). O poder calorífico divide-se em superior e inferior. O poder calorífico superior é aquele em que a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado desta condensação é recuperado (Briane e Doat, 1985).

Nesse sentido, este trabalho visa avaliar as características do biodiesel de óleo residual de fritura e verificar se suas características se mantêm constantes após o armazenamento sendo feitas análises mensais durante um período de quatro meses.

Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel. O biodiesel utilizado foi proveniente da usina de biodiesel da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Cascavel- Paraná, O diesel foi do tipo S1800, fornecido pela REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas), distribuidora de combustível do Paraná, representante da PETROBRÁS.

Foi utilizado biodiesel de óleo de fritura. O biodiesel permaneceu armazenado novembro de 2012 a maio de 2013, em frasco âmbar, fechado.

Foram realizadas determinações de viscosidade cinemática, massa específica, umidade e poder calorífico superior.

Viscosidade cinemática a 40°C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)

Para a determinação da viscosidade cinemática de produtos líquidos tanto transparentes quanto opacos, o procedimento utilizado foi através da medição do tempo de um volume de líquido fluindo sob gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. O método consiste em medir o tempo de um volume de líquido fluindo, sob gravidade, através do viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático a 40 ° C. Todas as análises serão realizadas em triplicata.

Massa específica a 20 °C (Kg m^{-3})

Foi utilizado um densímetro de vidro que foi colocado em uma proveta de vidro de 1.000 mL contendo a amostra do produto a ser analisado. Todas as leituras foram feitas na parte superior do menisco, com a amostra a 20 °C. Utilizou-se um densímetro de bulbo simétrico, calibrado a 20°C, graduado de 0,850 a 0,900 Kg m^{-3} . Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Umidade ($\text{mg}^{-1} \text{kg}^{-1}$)

O teor de umidade foi determinado baseando-se no princípio da evaporação da água e outros materiais voláteis quando a amostra é submetida a temperaturas elevadas. Os procedimentos estão descritos na metodologia oficial da “American Oil Chemists Society” – AOCS. Foram pesadas 5 gramas do biodiesel previamente homogeneizado em béquer cujo peso foi conhecido. Em seguida o béquer de 50 mL contendo a amostra foi aquecido sobre a chapa de aquecimento, fazendo-se pequenos movimentos circulares para evitar respingos de

água resultantes da rápida evaporação. O final do processo de evaporação verifica-se através da ausência de condensação em vidro de relógio sobre o béquer, seguida pela liberação de uma pequena corrente de fumaça. Em seguida o líquido foi resfriado em um dessecador durante 20 minutos e pesado em balança. A umidade e os voláteis foram calculados com base na massa perdida por evaporação e expressa em percentuais de umidade. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Poder Calorífico Superior (PCS)

Para determinação do poder calorífico das misturas combustíveis foi utilizado um calorímetro modelo E2K. As amostras das misturas foram separadas em torno de 0,5 g do combustível analisado. O método para determinação do poder calorífico superior com o calorímetro consistiu em pressurizar, com uma bomba, o recipiente adiabático com a amostra, sendo este recipiente acoplado ao fio de ignição. A pressão mantida no calorímetro E2K foi de 30 atm (3,04 MPa). Os ensaios com combustão incompleta foram desprezados. Deste modo, determinou-se o poder calorífico superior dos combustíveis. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a comparação da viscosidade do biodiesel de óleo residual de fritura comparado mensalmente com misturas binárias de diesel.

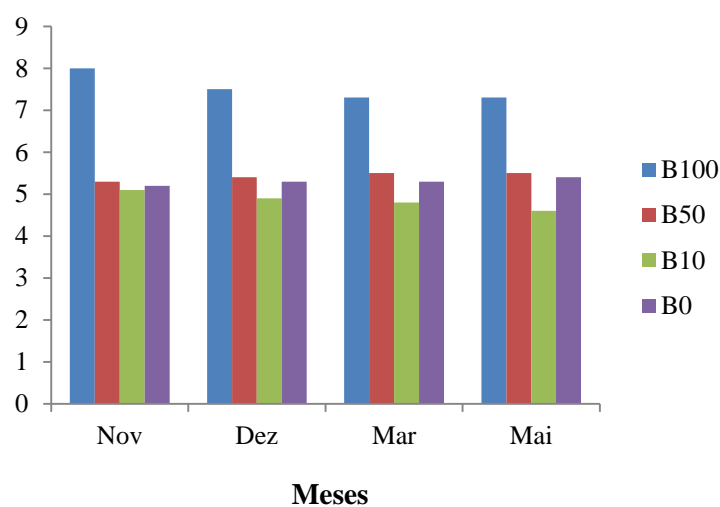


Figura 1. Comparação da Viscosidade mensal do B100, B50, B10 e B0.

A viscosidade cinemática a 40°C apresentou uma pequena variação durante o armazenamento. O biodiesel valor médio de viscosidade cinemática de $7,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ valor não satisfatório e adequado a resolução 7 da ANP, contudo o diesel apresentou valor médio referente a $5,3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, valor que não se enquadra na faixa de 2,0 a $5,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. O B50 apresentou uma média de $5,4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e o B10 teve média de $4,8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, e os mesmos não apresentaram grandes variações durante o armazenamento.

A Figura 2 mostra a comparação da massa específica do biodiesel de óleo residual de fritura comparado mensalmente com misturas binárias de diesel.

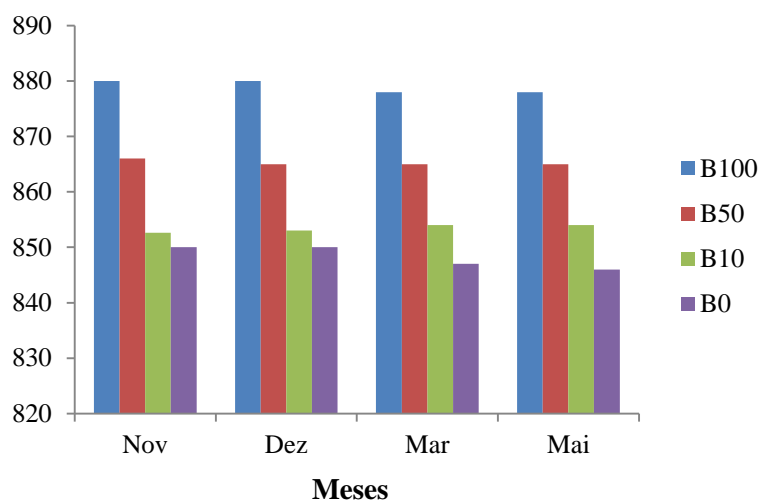


Figura 2. Comparação da Massa Especifica mensal do B100, B50, B10 e B0.

A análise da massa específica não apresentou grandes alterações no biodiesel armazenado, os valores estão dentro do preconizado pela ANP. O biodiesel de óleo residual de fritura apresentou uma media de 879 Kg m^{-3} de massa específica durante o armazenamento, apresentando uma pequena variação, valor que não se enquadra na faixa $859-900 \text{ Kg m}^{-3}$ e o B0(diesel puro) apresentou media de 848 Kg m^{-3} após o armazenamento, ou seja, o armazenamento não influenciou na massa específica e se enquadra na faixa $820 \text{ a } 880 \text{ Kg m}^{-3}$. O B50 apresentou média de $865,25 \text{ Kg m}^{-3}$ e o B10 teve média de $853,4 \text{ Kg m}^{-3}$ apresentando uma variação muito pequena durante o armazenamento.

A Figura 3 mostra a comparação da Umidade do biodiesel de óleo residual de fritura comparado mensalmente com misturas binárias de diesel.

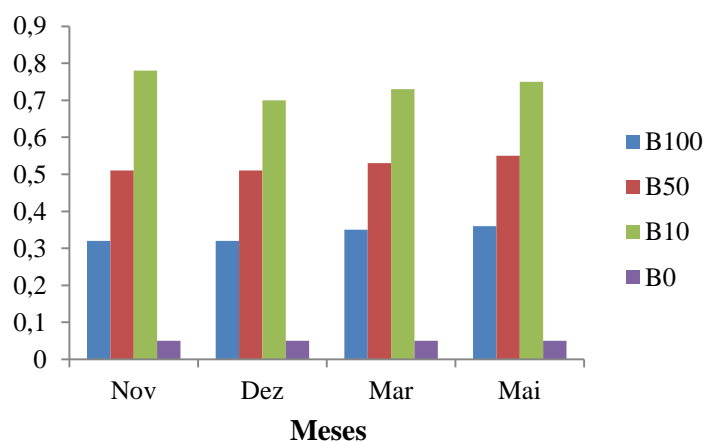


Figura 3. Comparação da Umidade mensal do B100, B50, B10 e B0.

A umidade do biodiesel teve média $0,33 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ após o armazenamento, valor que está muito abaixo do limite recomendado pela ANP, que determina o índice máximo de água no biodiesel até $500 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. A umidade no biodiesel age promovendo o aumento da acidez e subsequente formação de sabão. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. A umidade do diesel apresentou média $0,05 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, do B100 em torno de $0,52 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, o B50 apresentou valor médio de $0,52 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ e o B10 valor médio $0,74 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, sendo que todos apresentaram pequenas variações durante o armazenamento.

A Figura 4 mostra a comparação do Poder Calorífico Superior (PCS) do biodiesel de óleo residual de fritura comparado mensalmente com misturas binárias de diesel.

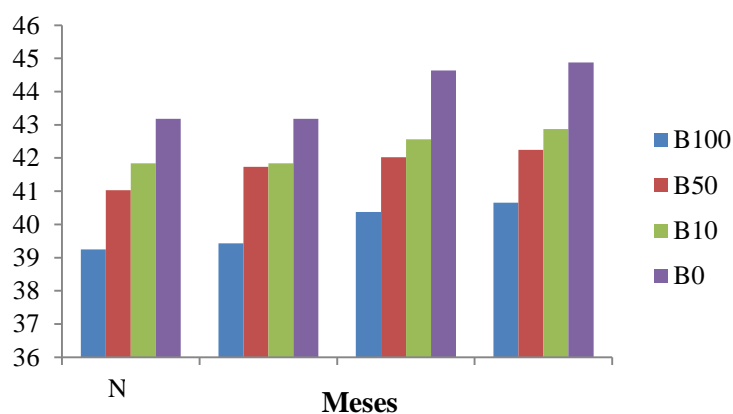


Figura 4. Comparação do Poder Calorífico Superior mensal do B100, B50, B10 e B0.

O poder calorífico determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, através de uma reação química. Quanto maior for o poder calorífico maior a energia do combustível. O poder calorífico é dividido em poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS). A diferença entre os dois está na água, sendo que no PCI a água formada entra em forma de vapor e no PCS a água encontra-se na fase líquida, essa diferença de valor entre os dois está na quantidade de calor necessária para evaporar a água contida nos gases de exaustão (PERES et al., 2007). Apesar de tanto o poder calorífico superior quanto o inferior não serem obrigatórios nem especificados na resolução nº 7 da ANP, são considerados dados importantes, pois podem ser comparados ao poder calorífico do diesel (em torno de 44 MJ Kg⁻¹). Quanto menor for o valor do poder calorífico do combustível, maior será o consumo de biodiesel para liberar a mesma energia do óleo diesel. O poder calorífico superior do biodiesel armazenado foi de 39,925 MJ kg⁻¹, e o diesel teve valor médio de 43,968 MJ kg⁻¹. O B50 apresentou média 41,756 MJ kg⁻¹ e o B10 teve uma média de 42,283 MJ kg⁻¹.

Conclusões

Os resultados encontrados para a caracterização físico-química das misturas de biodiesel diesel não apresentam grandes mudanças durante o armazenamento para todos os parâmetros estudados neste trabalho. A viscosidade cinemática do B100 e B0 foi o único parâmetro apresentou valores superiores aos indicados pela ANP.

Desta forma, conclui-se que as que as misturas analisadas não sofreram mudanças consideráveis durante o armazenamento.

Referências

- BRIANE, D.; DOAT, J. **Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois**. Aix-en-provence, édisud, 1985. 180P.
- CORRÊA, C. V. T.; MOURA, G. G. D.; MARCELINO, I. P.; WAENGA, B. H. **Reaproveitamento de gordura animal: Energia para o futuro**. In: VII Mostra Científica Tecnológica da UFSC, 2008, Araquari.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, n.4, p.531-537, 2000.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**, Porto alegre, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do sul (UFRS), 2008. Dissertação de Mestrado.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797)

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. 2009, v.32, n.6, p. 1596-1608.

MITTELBAACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, 27(5):435–437, 1996.

PERES, S.; SCHULER, A. ; ALMEIDA, C; CAMPOS, R.; LUCENA, A. Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de cetano de Vários Tipos de Biodiesel através de Cromatografia. In: **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2007.

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA, R.; Determinação da Glicerina Livre em Amostras de Biodiesel Etílico por RMN de Hidrogênio; **Revista Analytica**, nº 34, abril/maio 2008.

MELO, M.A.R. **Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento de biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro**, UFPB, Dissertação de mestrado, 2009.

Recebido para publicação em: 14/01/2015

Aceito para publicação em: 22/12/2015