



PROPRIEDADES DO BIODIESEL DE SEBO BOVINO E SUAS MISTURAS BX A BAIXAS TEMPERATURAS

Maria Gabriela da Silva Cavalcanti¹; Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti²

¹ Universidade Católica de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Engenharia de Química –
gaby_amorzin@hotmail.com

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Unidade Acadêmica de Biocombustíveis
luizufpe@yahoo.com.br

RESUMO

A tendência de um combustível solidificar a baixas temperaturas é verificada através das Propriedades de Escoamento a Frio (PEF). Tais propriedades no biodiesel de sebo bovino (B100-Sb) podem afetar a viabilidade comercial desse combustível, devido à composição em termos de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) ser predominantemente composta por saturados. Estudou-se o efeito de adição de triacetina sobre o melhoramento das PEF do B100-Sb e das misturas BX (B5a B50) nas frações volumétricas de 0,5, 1, 5, 10 e 20% (v/v) de triacetina dissolvida no B100-Sb, bem como o comportamento reológico desses combustíveis foram obtidos usando-se um reômetro do tipo Searle. As propriedades de escoamento a frio de tais combustíveis foram obtidas através dos Mini Pour Point/Cloud Point e CFPP testers. A adição da triacetina teve uma ação discreta quanto à diminuição do ponto de névoa, porém, atuou de forma mais efetiva sobre o ponto de fluidez desses combustíveis. Foi constatado que nas misturas BX quanto maior a proporção de B100-Sb presente na mistura, maior a redução do PF do combustível. Com relação ao B100-Sb, os melhores resultados foram obtidos com o percentual de 1,0 % de triacetina no combustível, aumentando-se tal valor percentual não houve alteração com relação aos PEF. Os B100-Sb, óleo diesel e misturas BX e misturas BX-Triacetina comportaram-se como Fluidos Newtonianos e Fluidos pseudoplásticos a 20 T 90°C e 14 T 18°C, respectivamente. As curvas de viscosidade evidenciaram que presença da triacetina atua inibindo o crescimento e aglomeração dos cristais de EMAG.

Palavras-chave: Biodiesel, Triacetina, Propriedades de Escoamento a Frio, Comportamento Reológico.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial, associado a perspectiva de desabastecimento de combustíveis de origem fóssil e a necessidade de uma maior atenção com questões ambientais provocaram o rápido avanço em

pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias limpas, assim como, a busca por combustíveis alternativos provindos de fontes renováveis como o biodiesel [SHARMA et al., 2008].

A produção mundial de carne bovina deverá aumentar sua produção em 56,8 milhões de toneladas, o mercado



internacional terá uma expansão de 24%, sendo o Brasil e a Índia os maiores responsáveis por esse aumento [BEEFPOINT, 2014]. A atual posição do Brasil no cenário mundial favorece a disponibilidade de uma quantidade elevada de gorduras residuais. Esse subproduto normalmente não é reutilizado por indústrias ou comerciantes e aumentam os problemas de resíduos sólidos e poluição ambiental [RAMALHO et al, 2012].

Dentre as inúmeras vantagens apresentadas pelas gorduras animais para a produção de biodiesel, destacam-se o fato do custo relativamente baixo, o alto poder calorífico e número de cetano. Um problema inerente ao biodiesel produzido a partir de gorduras animais é a sua propensão para solidificar a temperaturas frias. Este risco de solidificação na maioria das vezes limita o uso generalizado do biodiesel [RAO e RAO, 2011].

As propriedades de escoamento a frio (PEF) são parâmetros de extrema importância como indicadores de desempenho para combustíveis diesel, e é altamente relevante, tanto para a manutenção, para o armazenamento e transporte de diesel, a baixas temperaturas. Uma vez que a alta viscosidade e as baixas PEF do biodiesel podem facilmente resultar no entupimento das tubulações e filtros de combustível durante o uso normal [MOSER, 2014].

A comunidade científica tem se dedicado a avaliar diversos métodos visando a melhoria dos PEF do biodiesel, dentre eles destacam-se: a) winterização; b) ozonização; c) aplicação de aditivos químicos como melhoradores de fluxos e; d) modificação na composição dos ésteres de ácidos graxos. Dentre tais métodos, o uso de aditivos como melhoradores de fluxo a frio proporciona uma forma econômica e prática de solução de problemas relacionados ao

congelamento e tem sido investigada em diversos estudos [KNOTHE, 2009; CHEN et al., 2010; PEREZ et al., 2010; SMITH et al., 2010].

A triacetina (triacetato de glicerol) é um importante derivado da glicerina, sendo um composto químico artificial que apresenta diversas aplicações industriais, possuindo maior valor agregado comparado a glicerina, podendo ser utilizado como aditivo antidetonante para combustíveis e para melhorar as propriedades de escoamento à frio do biodiesel em baixas temperaturas [MUFRODI et al., 2013].

Saka et al. [2009], estudaram o efeito da adição da triacetina sobre propriedades como número de cetano, massa específica, viscosidade cinemática e propriedades de escoamento a frio em biodiesel de canola produzido sob condições supercríticas. Relataram que a adição de triacetina diminuiu o número de cetano, causou um aumento da densidade e da viscosidade e pouco melhorou as propriedades de escoamento a frio e estabilidade à oxidação do biodiesel de canola.

Casas et al. [2010], avaliaram propriedades, tais como a densidade, viscosidade cinemática e dinâmica, ponto de névoa (PN), ponto de fluidez (PF), ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), índice de cetano, curva de destilação e ponto de fulgor, para misturas de biodiesel (palma, soja, girassol, alto teor de ácido oléico e colza).e triacetina em diferentes proporções de até 20% em peso de triacetina. Constataram uma redução de 4°C para os B100 de palma e canola para o teor de 20% em peso de triacetina nos respectivos biodiesel. Para o PF, obtiveram reduções de 9°C para o B100 de canola e de 3°C para o de palma.

A maioria dos fluidos, como diesel mineral (B0), B100 e Misturas BX, torna-se mais viscoso com o decréscimo da



temperatura [KNOTHE et al., 2006]. Esses fluidos apresentam comportamento reológico de um fluido Newtoniano para temperaturas acima de seu ponto de névoa [MACHADO, 2002].

O objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos da adição de triacetina no B100 de sebo bovino (B100-Sb) e suas misturas BX com diesel comercial isento de corantes e aditivos sobre as propriedades de escoamento a frio como o PN, PF e CFPP. Além de avaliar os efeitos da adição da triacetina sobre o comportamento reológico e massa específica para o B100-Sb e Misturas BX em temperaturas acima e abaixo do ponto de névoa.

2. METODOLOGIA

2.1 Produção do biodiesel

O B100-Sb, 2L, foi produzido através das reações de esterificação para pré-tratamento dos ácidos graxos livres presentes no óleo de sebo bovino, seguida de transesterificação alcalina homogênea (catalisador: KOH, 1% w/w, com relação a massa de óleo). O reator químico foi de marca *Marconi*, modelo MA502/5/C (volume útil máximo: 3L) com controle de temperatura e agitação mecânica (impelidor do tipo pás). As condições operacionais dessas etapas foram: 60° C, 1 atm, 300 rpm, razão molar álcool 6:1, tempo reacional de 1h. Em seguida, procedeu-se a separação da glicerina da mistura reacional (método da decantação). A fase mais leve da mistura, contendo B100-Sb, catalisador, excesso de metanol, passou pela etapa de purificação que constou de lavagem ácida com solução de ácido clorídrico 0,5M e as demais lavagens foram realizadas com água destilada, visando o ajuste do pH e retirada do residual de KCl formado. A secagem do biodiesel foi realizada em evaporador rotativo com vidraria vertical

Marca IKA, Modelo RV10. Após a secagem houve a adição de sulfato de sódio anidro na proporção de 10% (w/w) para remoção de algumas moléculas de água ainda dispersas, seguida de filtração para remoção deste sal.

2.2 Composição química

A composição química do B100-Sb foi analisada por cromatografia gasosa, com cromatógrafo de Marca Ciola Gregory, modelo CG Máster, coluna Carbowax (Dimensão: 30,0m de comprimento, $5,3 \times 10^{-4}$ m de diâmetro interno e espessura da fase estacionária de $1,0 \times 10^{-9}$ m). Usou-se o hidrogênio (White Martins, $\geq 99,99\%$) como eluente. Os padrões do EMAG foram adquiridos a Sigma-Aldrich.

2.3 Misturas BX puras e aditivadas

As Misturas BX, frações volumétricas de biodiesel de 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% (v/v), foram preparadas em base gravimétrica para minimizar erros sistemáticos devido a variações causadas pela influência da temperatura. Usou-se para tal a balança semi-analítica, Marca *Metler-Toledo*, modelo PB3002-S de incerteza $\pm 0,0001$ g. O B100 foi aditivado com triacetina cuja fração volumétrica na mistura final foi de 0,5, 1,0, 5,0, 10,0 e 20,0% (v/v). A mistura resultante foi utilizada para formular as Misturas BX-T, de forma similar a preparação das Misturas BX.

2.4 Propriedades de escoamento a frio (PEF)

As propriedades de escoamento a frio dos combustíveis B0, B100-Sb, Misturas BX e Misturas BX-T. investigadas foram os PF, PN e CFPP. Os PF e PN dos combustíveis foram obtidos com o auxílio de um *Mini Pour Point* (PP)



& *Cloud Point* (CP) *tester* de Marca Koehler, modelo K46300, utilizando um termômetro ASTM 6C-86 76mm 1mm, Marca *INCOTERM*, modelo 87830/05. Os CFPP dos combustíveis foram mensurados usando o CFPP *tester*, Marca *TANAKA*, modelo AFP-102. As PEF seguiram as Normas ASTM D6371 (CFPP), ASTM D97 (PN) e ASTM D2500 (PF).

2.5 Caracterização reológica

O comportamento reológico (CR) dos combustíveis em estudo foi obtido associando-se dados oriundos da reometria (SCHRAMM, 2006) e ajuste de modelos clássicos encontrados na literatura (BIRD *et al.*, 1960). Utilizou-se reômetro do tipo Searle, Marca *Brookfield*, modelo R/S - SST2000, com temperatura controlada por um banho ultra-termostatizado, Marca *Lauda*, modelo RE206, acoplado em série ao reômetro. Tal reômetro pode ser operado com controle de tensão ou taxa de cisalhamento. O fluido térmico utilizado foi uma solução aquosa de etileno glicol a 30% (v/v).

O CR dos B0, B100-Sb e suas Misturas BX foi investigado de formas distintas: a) Combustíveis sem aditivos na temperatura de 20 - 90°C com controle da taxa de cisalhamento $3,0 \times 10^2 - 2,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$; b) combustíveis isentos de aditivos e aditivados com triacetina em temperaturas de: 1) 14-18° C (B100-Sb); 2) -2-11° C (B0, Misturas BX e BX-T) correspondendo os limites inferiores dessas faixas ao PN desses combustíveis. Em geral, a temperatura foi incrementada em 2°C em cada ensaio. Neste caso a reometria dos combustíveis foi realizada com controle de tensão, CSS, tendo a tensão variado na faixa de 0,6-5,0 Pa, gerando taxa de cisalhamento na faixa de $0,0 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 200,0 \text{ s}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química

A Tabela 1 mostra composição do B100-Sb em função do teor dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), como pode ser observado 55,0% dos ésteres presentes são saturados, enquanto 45,0% são insaturados, caracterizando que o ponto de cristalização dos EMAG é alto, pois a composição do B100 é majoritariamente formada por EMAG saturados. Segundo Knothe (2006) a presença de EMAG como os C16:0 e C18:0 principalmente leva estes compostos nuclearem-se formando cristais que ficam suspensos na fase líquida podendo causar entupimento dos filtros e bicos injetores, bem como restrição no fluxo de combustível em motores a diesel.

Tabela 1 – Composição em teor de massa (TM) do B100-Sb

EMAG	C14:0	C16:0	C17:0	C18:0	T S.* (%)
Teor (%)	3,3	24,9	1,3	25,5	55,0
EMAG	C14:1	C16:1	C18:1	C18:2	T.I.** (%)
Teor (%)	0,3	2,1	38,1	4,5	45,0

* Percentual total de EMAG Saturados

** Percentual total de EMAG Insaturados

3.2 Propriedades de escoamento a frio

Os valores obtidos para os ponto de névoa (PN), ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) e ponto de fluidez (PF) dos B0, B100-Sb e Misturas BX-T (fração volumétrica de triacetina: 0,0%, 0,5%, 1,0% e 5,0%), são mostrados nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.



Tabela 2 – PN para os B0, B100-Sb e Misturas BX-T

Combustível	PN (°C)			
	Teor de triacetina (%)			
	0,0	0,5	1,0	5,0
Diesel	11,0	11,0	11,0	11,0
B5	11,0	11,0	11,0	11,0
B10	11,0	11,0	11,0	11,0
B20	11,0	11,0	11,0	11,0
B30	11,0	11,0	11,0	11,0
B40	12,0	11,0	11,0	11,0
B50	12,0	11,0	11,0	11,0
B100	17,0	17,0	15,0	15,0

Tabela 3 – CFPP para os B0, B100-Sb e Misturas BX-T

Combustível	CFPP (°C)			
	Teor de triacetina (%)			
	0,0	0,5	1,0	5,0
Diesel	9,0	9,0	9,0	9,0
B5	9,0	9,0	9,0	9,0
B10	9,0	9,0	9,0	9,0
B20	9,0	9,0	9,0	9,0
B30	9,0	8,0	8,0	8,0
B40	9,0	8,0	8,0	8,0
B50	9,0	9,0	9,0	8,0
B100	14,0	14,0	13,0	13,0

Para o B100-Sb os resultados dos PN, CFPP e PF foram superiores àqueles referentes ao B0. Este fato era esperado, pois o B100-Sb possui alto teor de EMAG saturados (Tabela 1).

Tabela 4 – PF para os B0, B100-Sb e Misturas BX-T

Combustível	PF (°C)			
	Teor de triacetina (%)			
	0,0	0,5	1,0	5,0
Diesel	0,0	-2,0	-2,0	-2,0
B5	0,0	-2,0	-2,0	-2,0
B10	1,0	-3,0	-3,0	-3,0
B20	2,0	-1,0	-1,0	-1,0
B30	2,0	-1,0	-1,0	-1,0
B40	3,0	1,0	1,0	1,0
B50	5,0	4,0	4,0	4,0
B100	13,0	13,0	11,0	11,0

A formulação das Misturas BX gerou combustíveis cujas propriedades de escoamento a frio possuem as seguintes características: a) PN: similar ao do diesel para as Misturas BX com até 30% de B100-Sb, havendo acréscimo em 1° C para aquelas com 40 a 50%; b) CFPP: similar ao diesel para Misturas com até 40% de B100-Sb; c) PF: afasta-se daquele observado para o diesel a medida que a fração volumétrica do B100-Sb aumenta.

Os B100-Sb-T, diesel-T e Misturas BX-T preparados com 0,5 a 5,0% (v/v) de triacetina tiveram as seguintes características: a) PN: o B100-T teve seu PN reduzido em 4° C para teor de triacetina superior a 0,5% v/v, o PN diesel-T manteve-se inalterado e o PN das Misturas BX comportou-se como o do diesel; b) CFPP: Apenas as Misturas B30 a B50 tiveram seu CFPP reduzido em 1° C; c) PF: Os PF de todos os combustíveis foram afetados pela adição de triacetina ao seu volume. Tais resultados nos levam a conclusão que a triacetina atua sobre os ésteres de ácidos graxos saturados,

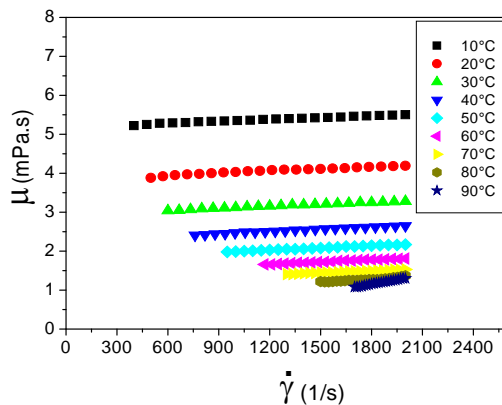


modificando a dinâmica de crescimento e aglomeração dos cristais de EMAG.

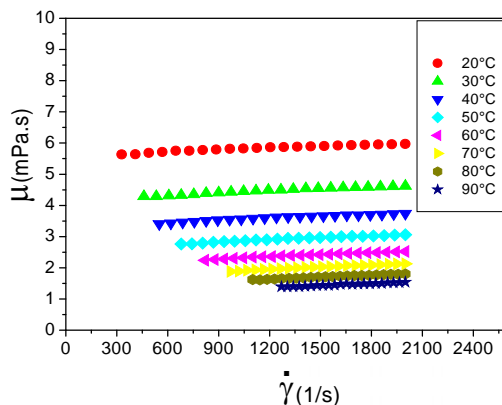
Segundo Lopes [2010], a interação dos aditivos com o sistema pela introdução de ramificações e/ou interações moleculares, causa um rearranjo do cristal, neste caso, diminui o tamanho e a forma deste.

3.3 Caracterização reológica

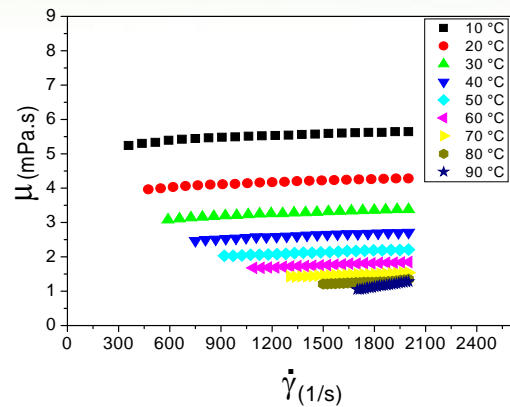
As curvas de viscosidade traçadas para os B0, B100-Sb e Misturas BX, com taxa de cisalhamento variando na faixa de 300,0–2200,0 s⁻¹ e faixa de temperatura de 10 a 90°C podem ser observadas nas Figuras 1a a 1d. Foram omitidas as curvas referentes as Misturas B10 a B40, porém estas apresentam comportamento similar as exibidas na Figura 1.



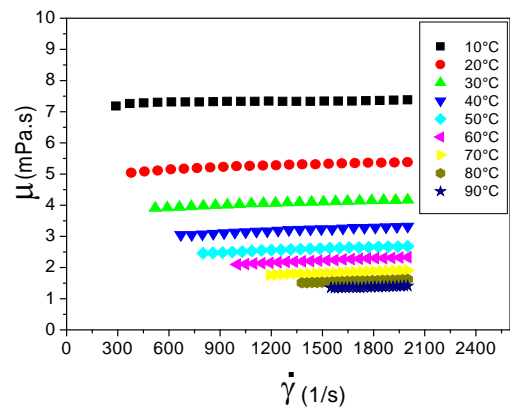
(a)



(b)



(c)



(d)

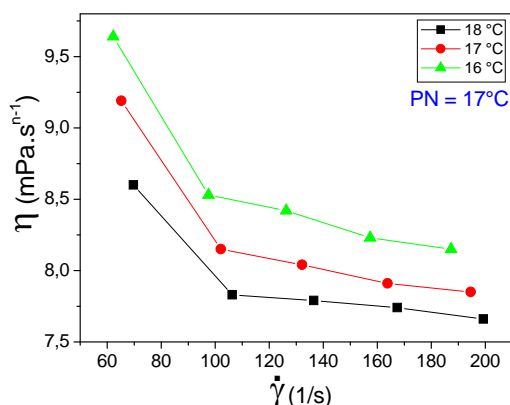
Figura 1 - Curvas de viscosidade: (a) B0; (b) B100-Sb; (c) Mistura B5-Sb e; (d) Mistura B50-Sb

Ao avaliar a Figura 1, em todos os casos, verificou-se que essas eram compostas por retas paralelas a abscissas cujos coeficientes lineares também são função temperatura e da composição, caracterizando em todos os casos o comportamento de fluido Newtoniano para a faixa de temperatura e taxa de cisalhamento estudadas. De forma similar as curvas de viscosidade a medida que a temperatura aumenta a distância entre duas retas sucessivas diminui mostrando que relação entre a temperatura e a viscosidade não é linear.

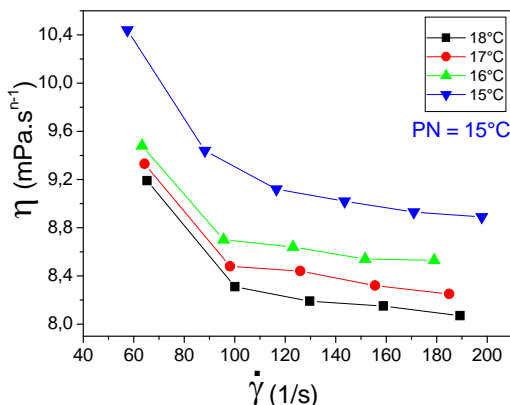


3.4 Reometria a temperaturas próximas ao PN do combustível

As curvas de viscosidade traçadas para os B100-Sb e suas respectivas misturas com a triacetina (B100-Sb-T), nas condições em que a taxa de cisalhamento variou na faixa de 0,0 a 550 s⁻¹, T PN dos combustíveis, podem ser observadas nas Figuras 2.



(a)



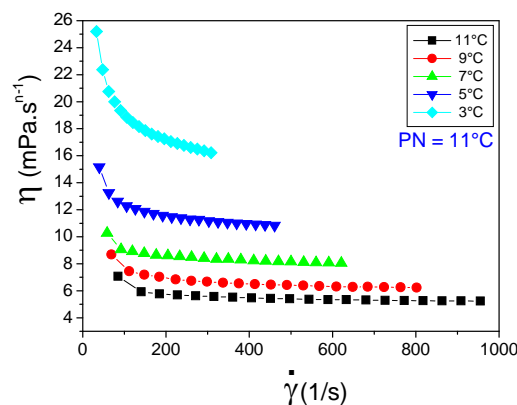
(b)

Figura 2 – Curvas de viscosidade (B100-Sb/T): (a): 0,0%; (b) 5,0 %

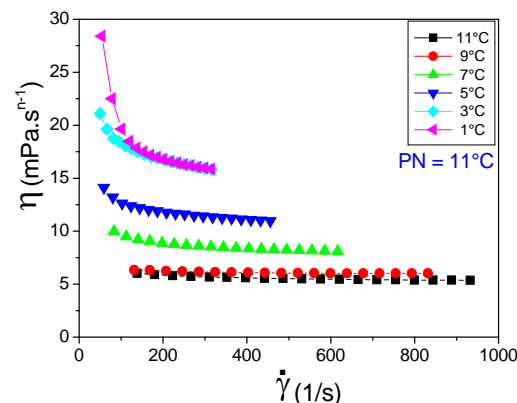
O B100-Sb (Figura 2) apresentou comportamento inalterado para aditivação 1% (v/v) de triacetina. Sua influência só foi evidenciada a partir de 5% (v/v) de aditivação, pois a temperatura de 14°C até então não havia sido avaliada devido ao congelamento total do B100-Sb e com

este percentual de aditivação conseguiu ser realizado o teste. O congelamento total do combustível avaliado só ocorreu na temperatura de 13°C.

As Figuras 3 apresentam o efeito da ação da triacetina sobre as Misturas BX formuladas a partir do B100-Sb.



(a)



(b)

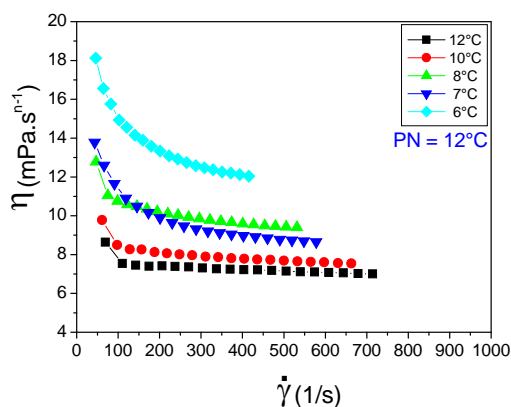
Figura 3 - Curvas de viscosidade B5-Sb/T - (a) 0,0 % e; (b) 5,0 %

As Figuras 3 mostram as curvas de viscosidade Misturas BX formuladas adicionando B100-Sb com teores triacetina de 0,0 e 5,0% (v/v) nas seguintes faixas de temperatura: 1 a 11°C em todos os casos avaliados. Com o decréscimo da temperatura na mesma faixa de taxa de cisalhamento na Figura 3, nota-se que há a transição do CR dos fluidos, a medida que a taxa de

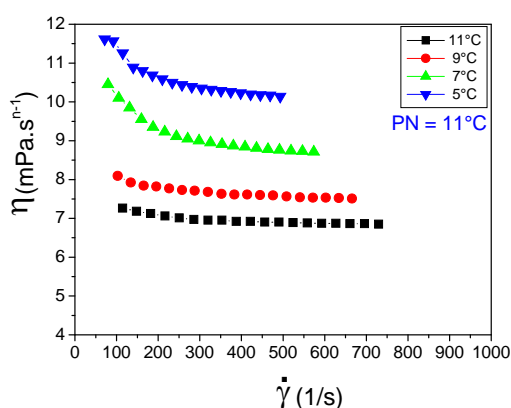


cisalhamento aumenta, os cristais de EMAG são dissolvidos, marcando a transição do comportamento de FNNIT-P para um newtoniano.

Nota-se principalmente na temperatura de 1°C que a curva é mais acentuada uma vez que nas proporções de 0, 0,5 e 1,0% de adição de triacetina essa temperatura não conseguia ser lida. A adição da triacetina mostrou-se mais efetiva nas Misturas BX formuladas com maior concentração do B100-Sb, como pode ser observado, uma intensa atenuação da curva de viscosidade para a Mistura B50-Sb do percentual de aditivação de 0% (v/v) de triacetina (Figura 4a) para o teor de 5% (v/v) (Figura 4b).



(a)



(b)

Figura 4 – Curvas de viscosidade B50-Sb/T - (a) 0,0 % e; (b) 5,0 %

4. CONCLUSÕES

O B100-Sb produzido é composto por EMAG saturados e instaurados, predominando os primeiros na proporção de 55,0%, tal fato ocasionou um aumento nas PEF das Misturas BX formuladas com o B100-Sb, uma vez que os EMAG saturados apresentam maior tendência à formação de cristais em baixas temperaturas.

Dentre as PEF o ponto de fluidez foi o que mais sofreu influência da adição de triacetina tanto para o B100 quanto para Misturas BX; As temperaturas próximas do ponto de névoa dos B100-Sb, B0 e Misturas BX é evidenciado o estado de transição de comportamento reológico de fluido newtoniano para fluido pseudoplásticos desses combustíveis;

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Combustíveis (LAC) e ao Laboratório de Cromatografia da UFPE pelo apoio na realização deste trabalho

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEEFPOINT, *Confira a projeção mundial do mercado de carnes para 2014* (Relatório USDA), disponível em: < <http://www.beefpoint.com.br/cadeia-productiva/especiais/confira-a-projecao-mundial-do-mercado-de-carnes-para-2014-relatorio-usda/>>. Acesso em: 30 mar. 2014.

BIRD, R. B. STEWARD, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.; *Transport Phenomena*, Wiley: Singapore, 1960.

CASAS, A., RUIZ, J. R., RAMOS, M. J., PEREZ, A.. *Effects of Triacetin on Biodiesel Quality*. Energy Fuels 2010, 24, 4481–4489.



CHEN, B.S., SUN, Y.Q., FANG, J.H., WANG, J., WU, J., **Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel.** Biomass and Bioenergy 34 (2010) 1309–1313.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRANI, J., RAMOS, L. P.. **Manual do Biodiesel.** São Paulo. Editora Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G., **Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition,** Energy & Environmental Science 2 (2009) 759–766.

LOPES, M. S.; **Caracterizações Especiais de Combustíveis Fóssil e Renovável.** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo, 2010.

MACHADO, J. C. V.; **Reologia e Escoamento de Fluidos - Ênfase na Indústria de Petróleo,** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

MOSER, B. R. **Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel–petroleum diesel blends.** Fuel 115 (2014) 500 – 506.

MUFRODI, Z., ROCHMADI, SUTIJAN, BUDIMAN, A.; **Continuous Process of Reactive Distillation to Produce Bio-additive Triacetin From Glycerol.** Modern Applied Science; Vol. 7, No. 10; 2013

PÉREZ, J., CASAS, A., FERNÁNDEZ, C.M., RAMOS, M.J., RODRÍGUEZ, L., **Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties,** Bioresource Technology 101 (2010) 7375–7381.

RAMALHO, E. F. S. M., CARVALHO FILHO, J. R., ALBUQUERQUE, A. R., OLIVEIRA, S. F., CAVALCANTI, E. H. S., STRAGEVITCH, L., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G.; **Low temperature behavior of poultry fat biodiesel:diesel blends.** Fuel, v. 93 (2012) 601–605.

RAO, P. V., RAO, B. V. A., **Effect of adding Triacetin additive with Coconut oil methyl ester (COME) in performance and emission characteristics of DI diesel engine.** International Journal of Thermal Technologies, vol 1, nº1, 2011.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. **A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate,** Fuel, 2009, 88, 1307–1313.

SCHRAMM, G.; **Reologia e Reometria, Fundamentos Teóricos e Práticos,** Artliber do Brasil LTDA: São Paulo, 2006.

SHARMA, Y. C., SINGH, B., UPADHYAY, S. N., **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review.** FUEL, v.87, p.2355-2373, 2008.

SMITH, P. C., NGOTHAI, Y., NGUYEN, Q. D., NEILL, B. K. O., **Improving the low-temperature properties of biodiesel: methods and consequences,** Renewable Energy 35 (2010) 1145–1151.