



OBTENÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE PARA ÉSTERES ETÍLICOS

Raphaela Camargo Garcia¹; Robson Luis Schuarça²; Emerson Martim³

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica – raphaela.garcia@icloud.com

² Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica – robsonengquim@gmail.com

³ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica – emerson.martim@pucpr.br

RESUMO

A unidade de produção contínua de biodiesel da PUCPR passa por otimizações no processo, e necessita que a qualidade de seu produto seja atestada. Para isso, foram estudadas e selecionadas análises replicáveis em campo, baseadas nos padrões ASTM, AOCS, ou em metodologias abordadas em trabalhos científicos. Para o biodiesel, foram determinados os teores de água, cinzas sulfatadas, os índices de peróxido, iodo, acidez, cetano e refração, os pontos de fulgor e inflamabilidade, a corrosividade ao cobre, a viscosidade a 40°C, a densidade a 20°C, o poder calorífico, grau de insaturação e o aspecto, bem como traçada a curva de destilação. Todas se mostraram e replicáveis em campo, gerando economia de tempo e dinheiro na otimização.

Palavras-chave: Biodiesel, Ésteres Etílicos de Óleo de Soja, Curva de Destilação, Índice de Acidez, Índice de Iodo, Índice de Cetano.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Legislação Brasileira

O biodiesel foi oficialmente introduzido na matriz energética brasileira a partir da lei 11097, publicada em 13 de janeiro de 2005. A partir dessa lei, fica sob responsabilidade da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) 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 (ANP, 2005).

1.2. Controle de Qualidade

A análise do biodiesel produzido é indispensável para garantir que o produto final esteja em condições necessárias de

aptidão para a finalidade a que se destina. Com o correto controle de qualidade, é possível que as medidas necessárias para a eliminação das causas das não conformidades encontradas sejam imediatamente tomadas através de ações corretivas, bem como ações preventivas que possam evitar uma possível nova ocorrência dessas não conformidades. Quanto mais cedo se identificar um lote de biodiesel produzido fora dos padrões necessários para o consumo e comercialização, menos material será inadequadamente utilizado durante todo o processo de produção e, conseqüentemente, resultará em redução de gastos desnecessários de tempo e dinheiro (GARCIA, 2014).

2. METODOLOGIA

2.1. Aspecto

O aspecto é indicador da qualidade do combustível frente ao armazenamento,



pois a sua hidrólise gera um aumento da turbidez, e do processo de purificação, destinado a remover sabões, glicerina e os demais sais e lípidos efluentes de sua produção, que também causam alteração de aspecto. Segundo a RANP nº8, é necessário que o combustível seja límpido e livre de impurezas visíveis a olho nu, como materiais em suspensão, sedimentos e turbidez (LÔBO, et. Al, 2012). Obteve-se a turbidez com um turbidímetro Turbiquant 1100IR, com resultado em NTU, unidade nefelométrica de turbidez.

2.2. Cinzas Sulfatadas

É uma metodologia de análise destinada a controlar a quantidade de metais em materiais oleosos. Neste, os metais bário, cálcio, magnésio, potássio e sódio são convertidos em sulfato, e estanho e zinco são convertidos em seus óxidos (ASTM, 2007). O ensaio, realizado segundo a norma ASTM D874, é aplicado para níveis de cinzas sulfatadas de 0,02 a 0,005% em massa. Inicialmente, preparou-se um cadinho, por meia hora à 750°C em uma mufla, resfriou-se até a temperatura ambiente e pesou-se com precisão de 0,1 mg. Adicionou-se diferentes massas de biodiesel aos mesmos, e aqueceu-se até o ponto de inflamabilidade para que fosse queimado e transformado em cinzas. Adicionou-se um pequeno volume de uma solução água/ácido sulfúrico (1:1), para ocorrer o ataque do ácido aos metais, e levou-se à mufla a 750°C por duas horas. Refrigerou-se no dessecador, tomou-se a massa, adicionou-se o volume idêntico da solução ácida, e repetiu-se o processo a partir da mufla. Quando a leitura da massa se tornou constante, anotou-se como massa de cinzas. O teor de cinzas sulfatadas foi calculado pela equação da ASTM D874.

2.3. Corrosividade ao Cobre

A análise de corrosividade à lâmina de cobre mede o nível de corrosão que ocorre em uma lâmina de cobre exposta à

amostra de combustível sob condições de temperatura e de duração definidas, medida por comparação com padrões previamente classificados segundo o grau de corrosividade (FARAH, 2012). Efetuou-se o ensaio baseando-se na metodologia da norma ASTM D130, comparou-se a diferença entre o aspecto inicial e final da com o auxílio de um microscópio eletrônico OLIMPUS BX51, com aumento de 40x.

2.4. Destilação à Vácuo

O ensaio de destilação diferencial a vácuo visa determinar o comportamento dos pontos de bolha à pressão atmosférica padrão para o biodiesel em função do volume destilado. O gráfico que reúne estas informações é denominado de curva de destilação. Efetuou-se o ensaio de acordo com a ASTM D1160. Inicialmente, adicionou-se 200 ml do combustível ao balão volumétrico do destilador, junto a pérolas de porcelana, efetuaram-se as conexões de acordo com o indicado na figura 1. Ligou-se a bomba de vácuo até uma estabilização do sistema, acionou-se a manta de aquecimento e iniciou-se a tomada de dados a partir do momento em que se condensou a primeira gota na proveta. Destilou-se até 90% do volume inicial recuperado, por questão de segurança. Na figura 1, (a) é um terminal fechado.



Figura 1 - Arranjo do Destilador ASTM D1160

A modelagem matemática para a conversão da temperatura de bolha



observada sobre vácuo para temperatura atmosférica equivalente é feita segundo as equações 1 e 2, obtidas das cartas de *Maxwell e Bonnell*.

$$AET = \frac{748,1.A}{\frac{1}{T_v} + 0,3861.A - 0,00051606} \quad [1]$$

$$A = \frac{5,9992 - 0,977447.\log P}{2663,129 - 95,76.\log P} \quad [2]$$

Onde P é a pressão absoluta em que o ensaio foi efetuado, em mmHg, T_v é a temperatura do ensaio em K, e AET é a temperatura de bolha corrigida para a atmosfera padrão, em K (ASTM, 2013).

2.5. Índice de Acidez

O índice de acidez quantifica os compostos de oxidação do biodiesel, provenientes do contato do mesmo com luz, ar, água e metais catalíticos. A oxidação tende a aumentar com o tempo de estocagem (KNOTHE et. al., 2012). O Efetuou-se o ensaio segundo o método da ASTM D664, com uma adaptação de solvente de titulação estudado por Gonçalves, et. al (2009), que substitui a solução de isopropanol/tolueno por etanol anidro. Efetuou-se a titulação de forma potenciométrica, com agitação magnética, pHmetro Hanna pH 21, de eletrodo de KCl, e titulador eletrônico de precisão 0,01 ml. Produziu-se a curva de titulação com dados de pH e volume de solução titulante em intervalos de 0,1 ml. A solução titulante utilizada fora de hidróxido de potássio em isopropanol, e a solução a ser titulada fora de 30 g de biodiesel em 125 ml de etanol anidro. O índice de acidez fora expresso em mgKOH/g amostra, e calculado segundo a equação da ASTM D664.

2.6. Número de Cetano

O número de cetano (NC) é um indicativo adimensional da qualidade de

ignição de um combustível diesel, e um importante parâmetro para a qualidade do mesmo. Discrepâncias nos valores de NC indicam que o combustível é um potencial gerador de problemas operacionais no motor (KNOTHE, et. al., 2006). A possibilidade de correlacionar diversas propriedades do biodiesel com a finalidade de reduzir o número de análises necessárias para caracterizá-lo, ocorre para reduzir também a quantidade de uso desnecessário de reagentes químicos, dinheiro e tempo hábil. Uma proposta de correlação entre número de cetano e o índice de iodo é proposto por Aricetti (2010).

Através das equações 3 e 4, geradas a partir da correlação com o índice de iodo (I), é possível determinar o número de cetano (NC). O coeficiente de correlação da equação 3 é $r^2 = 0,9000$ e da equação 4, $r^2 = 0,9685$.

$$NC = 63,627 - 0,0806.I \quad [3]$$

$$NC = 78,8560 - 0,4197.I + 0,0016.I^2 \quad [4]$$

2.7. Índice de Iodo

O método de Wijs para a determinação do índice de iodo no biodiesel e em óleos e gorduras é amplamente utilizado, sendo oficialmente adotado pela AOCS. Esse método requer uso de solventes tóxicos, bem como o reagente de Wijs, que é composto de tricloreto de iodo em ácido acético glacial. Essa solução, além do alto custo, é muito tóxica e de difícil aquisição por ser controlada pela Polícia Federal (ARICETTI, 2010).

Determinou-se o índice de iodo pelo método modificado de Friedmann, em que pesou-se uma quantidade entre 0,10 e 0,15 g de biodiesel e a dissolveu em 15 ml de álcool etílico P.A. Em seguida, agitou-se fortemente com o agitador magnético durante 2 minutos, adicionou-se 20 ml de solução etanólica de iodo 0,1M. Levou-se o frasco



novamente à agitação magnética moderada por 5 minutos e adicionou-se 200 ml de água destilada gelada. Reduziu-se a agitação magnética para lenta durante 5 minutos. Titulou-se a solução com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1M até adquirir cor levemente amarela, e então adicionou-se 3 mL de solução de amido 1% recém preparada. Observou-se o aparecimento da cor azul característica, e prosseguiu-se a titulação da solução até o aparecimento da coloração branca com aparência leitosa, ponto final da titulação. Calculou-se o índice de iodo (*I*) pelo método modificado de *Friedmann* representado pela equação 5.

$$I = \frac{(B - A) \cdot C \cdot 12,69}{M} \quad [5]$$

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.

2.7.1. Grau de Insaturação

Os óleos e gorduras contêm diferentes tipos de ácidos graxos e que, dependendo do comprimento da cadeia carbônica e do grau de insaturação, podem representar o parâmetro de maior influência sobre as propriedades destes compostos (KNOTHE et. al, 2006).

Como o índice de iodo é 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, Aricetti (2010) correlacionou índice de iodo com grau de insaturação.

Através da equação 5, gerada a partir da correlação com o índice de iodo (*I*), com coeficiente de correlação $r^2 = 0,9989$ é possível determinar o grau de insaturação (*GI*), pela equação 6.

$$GI = -7,1729 + 1,0677 \cdot I \quad [6]$$

2.8. Índice de Peróxido

O índice de peróxido é indicador do grau de oxidação de materiais lipídicos. Segundo o publicado pelo Laboratório Nacional Agropecuário, LANAGRO/RS, a oxidação da matéria lipídica é um processo auto catalítico de aceleração crescente, favorecido por fatores como temperatura, enzimas, luz e íons metálicos. Esta oxidação gera radicais livres, que em contato com o oxigênio molecular, formando peróxidos orgânicos e produtos de massa molecular mais baixa, como aldeídos, cetonas e alcoóis.

Como os peróxidos orgânicos formados são fortemente oxidantes e reagem com iodeto de potássio liberando iodo, este foi titulado com tiosulfato de sódio utilizando-se indicador de amido. Com este método, quantificou-se todas as substâncias que oxidaram o KI, e expressou-se o resultado na forma de volume de solução diluída de tiosulfato necessário para a titulação indireta dos peróxidos em 1g de matéria graxa, em meq/Kg (LANAGRO/RS, 2014).

2.9. Índice de Refração

Para obter o índice de refração do biodiesel, utilizou-se um refratômetro digital ABBE. Primeiramente, limpou-se o conjunto de prismas de vidro com papel absorvente. Depois, com a pipeta, colocou-se algumas gotas de biodiesel no prisma inferior e fecharam-se os prismas. Então, focalizou-se o espelho de maneira que a janela mais próxima do conjunto fique bem iluminada, e adaptou-se o telescópio até que as linhas cruzadas fiquem em foco. Então giram-se os prismas com o botão giratório até que a fronteira luz-escuro coincida com a interseção das linhas cruzadas. Finalmente, é lido o índice de refração diretamente da escala do aparelho (ALMEIDA, et. al., 2011).



2.10. Poder Calorífico

O poder calorífico de uma substância corresponde ao valor absoluto da entalpia da reação de combustão de uma unidade de massa dessa substância. Para o PCS, o processo ocorre à pressão constante, e o cálculo é feito com todos os produtos no estado gasoso. Efetua-se o ensaio de poder calorífico superior inserindo 0,5g de biodiesel em um calorímetro IKA C2000. O calor de combustão é calculado pela medida da temperatura antes e após a combustão (FARAH, 2012).

2.11. Pontos de Fulgor e Inflamabilidade

O ponto de fulgor representa uma referência para a segurança no transporte e manuseio do produto, bem como é indicativo da possibilidade de perdas por evaporação. Representa a menor temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de se inflamar momentaneamente quando sobre ela incide uma centelha (ASTM, 2010). No ponto de fulgor, a quantidade de vapor formada não é suficiente para sustentar a combustão da amostra. Isso só ocorre quando se atinge o ponto de inflamabilidade, o qual representa a menor temperatura em que a amostra se vaporiza em quantidade tal que proporciona a sua combustão contínua, por um período mínimo de 5 segundos.

Obtiveram-se os pontos de fulgor e inflamabilidade em um cadinho de porcelana, com auxílio de um termômetro de mercúrio, baseado no método da ASTM D92.

2.12. Teor de Água

Efetuu-se o ensaio segundo a metodologia de determinação de teor de água por titulação de Karl Fischer, da ASTM D6304, injetando-se uma alíquota de biodiesel no vaso de titulação coulunmérico, que utiliza o iodo gerado

em seu ânodo para titular a umidade da amostra. Depois de titulada toda a água, detectou-se o excesso de iodo com um sensor eletrônico de ponto final, e a titulação foi concluída. Baseado na estequiometria da reação, 1 mol de iodo reage com 1 mol de água, e a quantidade de água é proporcional à corrente elétrica, de acordo com a lei de Faraday (ASTM, 2007).

2.13. Densidade a 20°C

Para a determinação da densidade, colocou-se uma amostra de biodiesel em um Becker de 250 ml aqueceu-se lentamente sob agitação branda de um agitador magnético. Controlou-se a temperatura com um termômetro de mercúrio acoplado a um suporte com braçadeira e centralizado dentro do Becker com a ponta submersa até a metade do nível do combustível. A cada 5 °C, a leitura da densidade foi obtida com o auxílio de um densímetro digital Anton Paar, de modelo DMA 35-N (GARCIA, 2014).

2.14. Viscosidade a 40°C

Para a obtenção da viscosidade cinemática utilizou-se um viscosímetro de Brookfield, modelo RV 86444. Aqueceu-se um Becker contendo 300 mL de biodiesel com o auxílio da chapa aquecedora de um agitador magnético, e controlou-se sua temperatura com um termômetro de mercúrio até a leitura e 40 °C. Posicionou-se o becker embaixo do viscosímetro equipado com o spindle número 1, de maior raio, com rotação de 20 RPM. Calculou-se a viscosidade multiplicando-se ao valor obtido na leitura no visor pelo fator de correção referente ao spindle e à quantidade de rotações correspondentes (GARCIA, 2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do conjunto de análises aplicadas ao biodiesel etílico está representado na tabela 1.



Tabela 1 - Análises do Biodiesel

| Parâmetros | Resultados | ANP | Unidade | Método |
|--------------------------|---------------------------------|---------|------------------------|-------------------------|
| Aspecto | 0,01 | límpido | NTU | Turbidez |
| Cinzas Sulfatadas | 0,0055 | 0,02 | % massa | ASTM D874 |
| Corrosividade ao Cobre | 1-a | 1 | - | ASTM D130 |
| Destilação | Ponto de Bolha Corrigido | | | Maxwell - Bonnell |
| IBP | 227,9 | - | °C | ASTM D1160 |
| 10% | 269,3 | - | °C | ASTM D1160 |
| 20% | 270,3 | - | °C | ASTM D1160 |
| 30% | 271,0 | - | °C | ASTM D1160 |
| 40% | 272,6 | - | °C | ASTM D1160 |
| 50% | 275,2 | - | °C | ASTM D1160 |
| 60% | 278,3 | - | °C | ASTM D1160 |
| 70% | 286,7 | - | °C | ASTM D1160 |
| 80% | 337,6 | - | °C | ASTM D1160 |
| Grau de Insaturação | 49,33 | anotar | | ARICETTI |
| Índice de Acidez | 1,321 | < 0,5 | mg KOH/g | ASTM D664 |
| Índice de Cetano | 56,73 | - | - | ARICETTI |
| Índice de Iodo | 59,9 | anotar | g I ₂ /100g | Wijs |
| Índice de Peróxido | 26,13 | anotar | meq/kg | Adolf Lutz |
| Índice de Refração | 1,457 | anotar | - | Refratometria |
| Poder Calorífico | 39,726 | anotar | MJ/kg | ASTM D2382 |
| Ponto de Fulgor | 188,5 | > 100 | °C | ASTM D92 |
| Ponto de Inflamabilidade | 196,5 | - | °C | ASTM D92 |
| Teor de Água | 2144 | 500 | mg/kg | ASTM D6304 |
| Densidade a 20°C | 884,6 | 850-900 | kg/m ³ | Densímetro Digital |
| Viscosidade a 40°C | 4,58 | 3,0-6,0 | mm ² /s | Viscosímetro Eletrônico |

3.1. Aspecto

O combustível apresentou-se límpido e isento de impurezas, com tonalidade alaranjada. Após a destilação, apresentou-se também límpido e isento de impurezas, com coloração amarelada.

3.2. Cinzas Sulfatadas

O teor de cinzas sulfatadas mostrou-se adequado à norma, uma vez que corresponde a 0,0055 % em massa, e o máximo previsto é de 0,02%. Logo, o teor de íons metálicos no combustível é baixo, e fica indicada uma boa remoção do catalisador e dos componentes salinos produzidos na neutralização durante o seu processo produtivo.

3.3. Corrosividade ao Cobre

Segundo o previsto pela ASTM D130, o combustível está na classe de menor corrosão, classe 1a, pois apresentou aspecto muito semelhante à lâmina polida. A microscopia da lâmina recém-polida indica pequenas ranhuras, provenientes da fase de tratamento da superfície, com a lixa numero 600, e com o pano da politriz. Estas ranhuras, indicadas na figura 4-a, são responsáveis pelo aumento da área da superfície metálica exposta à oxidação. Logo após o ensaio, a lâmina fora levada ao microscópio, e pequenos pontos de oxidação na escala micrométrica foram constatados como mostra a figura 4-b. O



aparecimento destas manchas indica a presença em baixa concentração de compostos sulfurosos, não o suficiente para comprometer a qualidade do combustível, uma que para estar fora do padrão, as manchas devem ser visíveis a olho nu.



Figura 4 – Aspecto das lâminas de cobre, por microscopia (a) Antes, (b) Depois, do ensaio

3.4. Destilação

A curva de destilação obtida para este combustível está representada na figura 5, e indica que se trata de um combustível com teor médio de ésteres, dado que a partir de 140 ml do volume recuperado, o ponto de bolha sobe acentuadamente, indicando a presença de contaminantes menos voláteis como sabão, glicerina e glicerídeos.

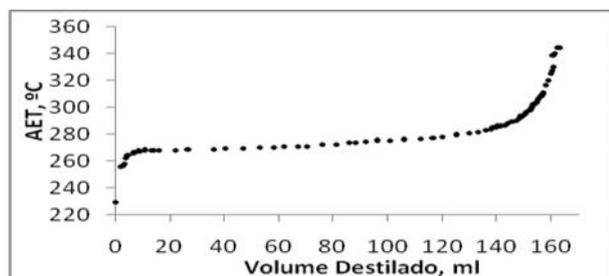


Figura 5 - Curva de Destilação

3.5. Índice de Acidez

O ponto de viragem na titulação fora observado tanto pela mudança de coloração do indicador, quanto pela mudança drástica no pH observada no ponto de inflexão da figura 2. Para isso, foram utilizados 6,3 ml da solução alcoólica a 0,1028 mol/l. O índice de acidez calculado foi de 1,321 mgKOH/g, superior ao normatizado pela ANP, de 0,5 mgKOH/g, máximo. Este ensaio indica, portanto uma concentração excessiva de ácidos graxos livres, frutos da oxidação do

combustível.

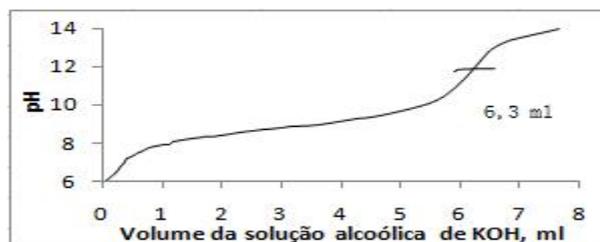


Figura 2 - Curva de Titulação

3.6. Número de Cetano

Através da determinação do índice de iodo, foi possível realizar uma correlação linear e determinar também o número de cetano. As duas equações demonstradas por Aricetti (2010), quando à elas substituído o índice de iodo encontrado experimentalmente em laboratório, fornecem números de cetano 59,36 e 56,73, respectivamente para as equações 3 e 4.

3.7. 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 foi de 59,9g I₂/100g de amostra de biodiesel. Apesar de não existir no Brasil um limite máximo ou mínimo para a concentração de iodo encontrado no biodiesel, a legislação europeia prevê que deve existir, no máximo, 120g I₂/100g de amostra. O lote analisado está, portanto, apto para utilização.

3.7.1. 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. Aricetti (2010) propõe outra equação, que quando a ela é substituído o índice de iodo previamente determinado, fornece grau de insaturação 49,33 para a equação 6. O grau de insaturação não tem seu valor estipulado por legislações. O valor deve ser apenas anotado e utilizado para comparações futuras em análises com outros lotes de amostra de biodiesel. Valores discrepantes podem indicar algum tipo de alteração no processo de produção.

3.8. Índice de Peróxido

O índice de peróxido é um parâmetro útil na qualificação do combustível durante seu armazenamento, e no momento da análise, obteve-se o valor de 26,13 meq/kg de biodiesel.

3.9. Índice de Refração

O índice de refração obtido foi de $n = 1,457$. Numa comparação com Moeke et. al. (2012), que efetuou a análise para o mesmo tipo de biodiesel, apresentou índice de refração de $n = 1,489$. Da comparação entre ambos, conclui-se que o do presente trabalho é menos opticamente denso.

3.10. Poder Calorífico

O poder calorífico de uma substância corresponde ao valor absoluto da entalpia da reação de combustão de uma unidade de massa dessa substância. Para o PCS, o processo ocorre a pressão constante, e o cálculo é feito com todos os produtos no estado gasoso. Efetuou-se o ensaio de poder calorífico superior inserindo 0,5013g de biodiesel em um calorímetro IKA C2000. O calor de combustão é calculado pela medida da temperatura antes e após a combustão (FARAH, 2012). O processo de combustão é representado pelo gráfico abaixo, com a variação da temperatura do banho térmico com o tempo.

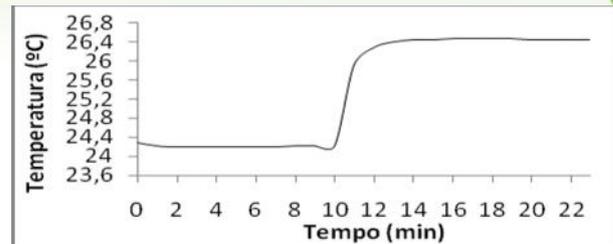


Figura 2 - Poder Calorífico

3.11. Ponto de Fulgor

De 22°C a 150°C, o aquecimento se deu de forma acelerada, e teve sua taxa reduzida para 2°C/min até que em 171°C, constatou-se o primeiro flash ao se passar a chama sobre a cuba. Reduziu-se ainda mais a taxa de aquecimento, para 1°C/min, e ao atingir 179°C, o combustível produziu uma chama duradoura. Então, a temperatura de 171°C é o ponto de fulgor, e a temperatura de 179°C é o ponto de inflamabilidade. No entanto, estas duas temperaturas devem ser ajustadas para a pressão atmosférica padrão, utilizando a equação [7] da ASTM D92:

$$PF_{Corrigido} = C + 0,25.(760 - P) \quad [7]$$

Onde C é o ponto de fulgor observado, em °C e P é a pressão ambiente. Logo, o ponto de fulgor corrigido é 188,5°C, e o ponto de inflamabilidade corrigido é 196,5°C.

3.12. Teor de Água

O ensaio de teor de água por titulação de Karl Fischer fora efetuado pelo Laboratório de Análises de Combustíveis da Universidade Federal do Paraná – LACAUT UFPR, e indicou um teor excessivo de umidade livre, igual a 2144 ppm, aproximadamente 4,3 vezes a maior do que o permitido. Este excesso de água pode ser fruto de um armazenamento inadequado, no qual o biodiesel, higroscópico, ficou em contato com a umidade do ar. Este excesso de umidade é responsável pela hidrólise do combustível que gera contaminantes orgânicos.



3.13. Densidade a 20°C

A densidade deve ser medida aos 20°C, e a essa temperatura foi determinado o valor de 0,8846 g/cm³. A especificação para o biodiesel pela ANP esclarece que para 20°C, a densidade deve estar entre 0,850 a 0,900 g/cm³. O valor encontrado, mesmo que ainda aproximado, está dentro o limite previsto pela legislação brasileira e apto para o consumo.

3.14. Viscosidade a 40°C

O valor de viscosidade encontrado com tal metodologia foi 4,0 cP. Como o cálculo da viscosidade cinemática é realizado pela razão entre viscosidade dinâmica e a densidade, o valor calculado foi 4,58 mm²/s. A ANP determina que as amostras de biodiesel analisadas possuam valores de viscosidade cinemática aos 40 °C entre 3,0 e 6,0 mm²/s. O valor encontrado experimentalmente em laboratório está dentro dessa faixa limite e também qualifica o biodiesel como próprio para o comércio e consumo.

4. CONCLUSÕES

Os testes sugeridos neste trabalho e testados experimentalmente em ambiente laboratorial se mostraram confiáveis e confirmaram a qualidade do biodiesel produzido na Fazenda Gralha Azul da PUCPR. É possível se obter, praticamente online ao processo e de forma rápida, dados sobre o processo de produção através de análises simples do produto final. Quaisquer inconformidades podem ser facilmente identificadas e medidas necessárias para suas correções tomadas, resultando em economia significativa de tempo, dinheiro e gasto desnecessário de matéria-prima.

A redução da utilização de reagentes tóxicos é bastante interessante frente às rigorosas legislações ambientais e deve haver constante pesquisa pela busca de métodos alternativos mais

sustentáveis. Possíveis correlações entre parâmetros de padronização do biodiesel também devem ser estudadas, pois apresentam grau elevado de confiabilidade e dispensam qualquer análise extra, resultando também em economia de tempo e dinheiro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. K. P.; NUNES, G. P.; TEIXEIRA, C. C. M. T.; RODRIGUES, D. P.; MELLO, J. R. **Caracterizações Físico-Químicas de Óleos Vegetais Utilizados para Produção de Biodiesel com Metodologias Alternativas Simples**. XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Belo Horizonte, 2011.

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 1160, 2013. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure**. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard D 6304, 2007. **Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration**. ASTM International, West Conshohocken, PA.

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 663, 2011. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. 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.

ASTM Standard D 130, 2012. **Standard Test Method for Corrosiveness to Copper to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test** 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.

FARAH, M. A. **Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações e Características de Qualidade**. LTC, 2012.

GARCIA, R.; MARTIM, E. **Análises de Biodiesel por Técnicas Laboratoriais Simples**. In. III Congresso Sul-Brasileiro de Iniciação Científica e Pós-Graduação, 2014.

GONÇALVES, M; SOBRAL, S; BORGES, P; **Determinação do Índice de Acidez de Biodiesel por Titulação Potenciométrica Utilizando-se Diferentes Métodos**. V Congresso Brasileiro de Metrologia, Salvador – Bahia, 2009.

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

LANAGRO/RS, **Determinação do Índice de Peróxidos em Produtos de Origem Animal por Oxidimetria**. Método de Ensaio. 1-10, 2014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. P.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**. Quim. Nova, V. 32,1596-1608, 2009.

MOECKE, E. H. S.; WERNER, S. M.; GELSLEICHTER, Y. A.; AVILA, A. F. A.; SILVEIRA, T. C. **Produção de Biodiesel a Partir do Óleo de Fritura Usado e o Empoderamento da Comunidade**. R. gest. Sust. Ambient., V. 1, 33-40, 2012.

VALENTIN, T.; ANDREI, I.; TAREAN, C.; TOMA, N. **Maintenance of the Romanian National Transportation System of Crude Oil and Natural Gas**. Procedia Engineering, v. 69, p. 980-985, 2014.