

AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL TIPO B SOBRE O TEOR DE BIODIESEL

Reinaldo Alves da Silva Junior¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química – reinaldoasjr8@gmail.com

RESUMO

O óleo diesel é atualmente o combustível mais utilizado, devido à sua importância para o setor dos transportes. Visando a diminuição de custos, o desenvolvimento sustentável e a substituição dos derivados de petróleo, adiciona-se um percentual de biodiesel no óleo diesel de origem fóssil. Durante a ação de fiscalização da ANP nos revendedores, realiza-se a determinação do teor de biodiesel em laboratórios conveniados para verificar se o mesmo encontra-se de acordo com as especificações exigidas pela agência. Depois da obtenção do resultado, a amostra é armazenada nos laboratórios para posterior comprovação. O presente trabalho estuda o impacto do tempo de armazenamento dessas amostras sobre o teor de biodiesel. Para isso emprega-se a espectroscopia de infravermelho, obtendo os espectros das amostras antes e depois da estocagem. O valor de absorvância é convertido em concentração de biodiesel através de uma curva analítica. Avaliando as variações entre os resultados, conclui-se que praticamente não há alterações na concentração de biodiesel no primeiro ano, mas que a partir deste período as variações foram consideráveis. Porém, não foi possível estabelecer uma relação entre as variáveis que pudesse prever essa alteração. Assim, só seria conveniente armazenar essas amostras de fiscalização para fins de comprovação do teor de biodiesel durante um ano.

Palavras-chave: armazenamento, diesel, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel, também conhecido em muitos países com gasóleo, é uma fração do petróleo bruto extraída pelo processo de destilação, formado basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com cadeia de 10 a 25 átomos de carbono. Sua faixa de destilação é compreendida entre 150 e 400°C [PEIXOTO, 2015]. Apresenta também compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, em baixas concentrações.

É um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e odor forte e

característico [COSTA, 2015], é largamente utilizado como combustível para máquinas e motores de elevada potência. Como exemplo, podemos citar: tratores, caminhões, máquinas para mineração e dragagem, furgões, ônibus, locomotivas, navios e geradores elétricos.

No Brasil, o óleo diesel é o combustível mais utilizado, devido a sua importância para o setor de transportes, já que grande parte dos veículos de carga que circulam pela extensa malha rodoviária do país utilizam desta matriz como fonte de energia. Segundo Silva [2015], o consumo de diesel no país em 2003 foi cerca de 38 bilhões de litros, enquanto que em 2007 esse número cresceu para 40 bilhões.

As iniciativas de substituição do petróleo e seus derivados na economia mundial surgiram devido à crise do petróleo nas décadas de 70 e 80, e mais recentemente pelas mudanças climáticas associadas à queima desses combustíveis, pelo alto preço internacional do petróleo e pela preocupação com o desenvolvimento sustentável. Com isso, a busca por novas fontes alternativas de energia tem motivado a classe científica a desenvolver tecnologias, as quais permitam substituir gradualmente o combustível fóssil por fontes energéticas renováveis [CANDEIA, 2008].

Dentro deste cenário, surgiu o biodiesel como uma alternativa mais provável ao uso do diesel comercial. A lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira, define-o como “Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”

Quimicamente, o biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, pela reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcool, comumente o

etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico [SANTOS, 2015].

Em relação aos combustíveis fósseis, o biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens. Destaca-se por apresentar propriedades como biodegradabilidade, número de cetano equivalente ou superior em relação ao óleo diesel, teor médio de oxigênio em torno de 11%, caráter não tóxico, maior densidade e ponto de fulgor que o diesel convencional e combustão mais eficiente que a do diesel, além de ser praticamente isento de enxofre e aromáticos [SILVA, 2015]. Porém, sua combustão é incompleta, tem menor poder calorífico que o diesel, forma depósitos nos sistemas de injeção e pode produzir substâncias prejudiciais ao motor quando oxidados [CANDEIA, 2008; QUESSADA, 2007].

Logo, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados, com o intuito de não só utilizar o biodiesel puro nos motores por compressão, mas misturá-lo ao diesel fóssil, em proporções ajustadas de forma que a mistura resultante, quando empregada na combustão do motor a diesel, minimize tanto os efeitos nocivos ambientais, como os fatores que afetam a vida útil do motor [CANDEIA, 2008].

O biodiesel é adicionado ao óleo diesel sob condições e proporções adequadas nas distribuidoras que abastecem os inúmeros

postos de combustível no país. De acordo com a Lei n. 13.033, de 24 de setembro de 2014, atualmente é obrigatória a adição de 7% de biodiesel no óleo diesel, enquanto a Lei n. 13.263, de 23 de março de 2016 diz que esse percentual deve chegar em 10% até 2019. Valores acima da especificação podem causar danos ao motor dos automóveis, por estes não estarem adaptados a esse volume de biodiesel, e representam sonegação de impostos, enquanto teores abaixo da especificação deixam de cumprir substancialmente o objetivo desta adição, que é a diminuição na emissão de poluentes.

Para assegurar a qualidade dos combustíveis comercializados em território nacional, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) criou o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) que, em parcerias com Universidades e Centros de Pesquisas, são responsáveis pelos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis líquidos [MAIA, 2005]. Os resultados obtidos pelo programa, depois de análises de amostras coletadas em todo o Brasil, ajudam a ANP a planejar as ações de fiscalização.

Os laboratórios que analisam amostras de fiscalização de óleo diesel armazenam as amostras durante algum tempo após a análise, para que, em caso de solicitação, a determinação do teor de biodiesel possa ser

repetida para comprovação do resultado. Porém, como afirmam Candeia [2008] e Cavalcanti [2010], o óleo diesel tipo B, que contém um percentual de biodiesel, apresentam certa instabilidade em relação a agentes físicos e químicos, fazendo com que a concentração de biodiesel na amostra possa mudar ao longo do tempo. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o impacto que o tempo de armazenamento das amostras de óleo diesel tipo B nas condições normais de um laboratório tem sobre o percentual de biodiesel presente na mesma e estabelecer uma relação que possa prever alterações na concentração.

2. METODOLOGIA

Para determinar o teor de biodiesel presente no óleo diesel, foi usada a técnica da espectroscopia no infravermelho médio (MID-IR), já que como o diesel e o biodiesel apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho desses combustíveis contêm bandas específicas [GUARIEIRO, 2008]. O procedimento experimental utilizado é baseado nos métodos descritos na norma BS EN 14078:2009 (Liquid petroleum products – Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates – Infrared spectroscopy method), empregado pelos laboratórios conveniados ao

PMQC para esta análise, segundo a Resolução ANP nº 50/2013.

A concentração de biodiesel foi obtida através de calibração univariada. Para a construção da curva analítica, foram preparados padrões de biodiesel, nas concentrações 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% e 7%, diluindo uma quantidade definida de um material de referência certificado (MRC) de biodiesel de alta pureza (B100) em querosene comercial. Para isso, foram utilizadas pipetas de Pasteur com tetinas de silicone e balões volumétricos de 25 mL calibrados. Além deste, foram elaborados padrões intermediários nas concentrações 4,5%, 5,5% e 6,5% para validação da curva.

Para leitura dos padrões e amostras, foi utilizado o espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer Spectrum GX, capaz de detectar o espectro na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com absorção linear na faixa de absorbância entre 0,1 e 1,1 unidades de absorbância, resolução mínima de 4 cm^{-1} , e uma célula de cristal de fluoreto de cálcio com comprimento do caminho óptico de 0,05 mm.

Para realização da análise, uma quantidade conveniente de amostra foi colocada na célula, mantida no caminho óptico, até que fosse obtido o espectro IV no modo absorbância. Cada análise foi realizada em triplicata e entre cada uma a célula foi lavada com querosene e seca.

Após a obtenção dos espectros, foi utilizado um software apropriado para obter a absorbância no comprimento de onda de máxima absorção na região compreendida entre 1740 e 1750 cm^{-1} , que de acordo com Guarieiro [2008] corresponde à banda de absorção da carbonila presente nos ésteres do biodiesel.

Utilizando as concentrações dos padrões e as respectivas absorbâncias médias, foi elaborada uma curva analítica empregando a técnica de regressão linear por mínimos quadrados. Para validação da mesma foram utilizados os padrões intermediários e um material de referência certificado contendo 5% v/v de biodiesel. Os desvios entre as concentrações real e calculada foram analisados.

As amostras de óleo diesel tipo B estudadas se encontravam armazenadas em frascos de 1 L confeccionados em polietileno de alta densidade num depósito mantido a temperatura ambiente e com ventilação natural. Todas tiveram seu teor de biodiesel determinado através do mesmo método antes de serem estocadas. O tempo de armazenamento de cada uma e os respectivos teores de biodiesel podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados das amostras analisadas.

Número da	Estocagem	Teor de
-----------	-----------	---------

amostra	(meses)	biodiesel (%)
1	1	4,8
2	3	4,9
3	5	4,6
4	7	4,8
5	9	4,8
6	10	4,8
7	13	5,0
8	15	4,7
9	17	4,8
10	19	5,3
11	21	4,8
12	23	4,8

Foi determinado o teor de biodiesel de cada amostra usando o método proposto e os resultados encontrados foram comparados com os da tabela acima.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a construção da curva analítica, verificou-se que a mesma obedecia a lei de Beer na faixa estudada, sendo possível estabelecer uma relação linear entre a média aritmética das absorvâncias das replicatas e a concentração dos padrões. A Tabela 2 mostra as absorvâncias médias de cada padrão usado para construir a curva.

Tabela 2: Absorvâncias médias dos padrões da curva analítica.

Concentração (%)	Absorvância média
1,00	0,3004
2,00	0,4223
3,00	0,5464
4,00	0,6687
5,00	0,7972
6,00	0,9192

7,00	1,0421
------	--------

Utilizando uma planilha eletrônica, foi realizada a regressão linear destes dados pelo método dos mínimos quadrados, gerando a Equação 1 abaixo, que é linear e caracteriza a curva analítica.

$$A = 0,014C + 0,175 \quad [1]$$

Nesta equação, A representa a absorvância da amostra e C a concentração. O coeficiente de determinação R^2 obtido foi maior que 0,9999, indicando que a diferença entre a absorvância medida através da leitura dos padrões e absorvância calculada pela Equação 1 estão muito próximas, simbolizando uma ótima concordância do modelo teórico com os dados obtidos experimentalmente. A Figura 1 abaixo mostra a representação gráfica da curva analítica

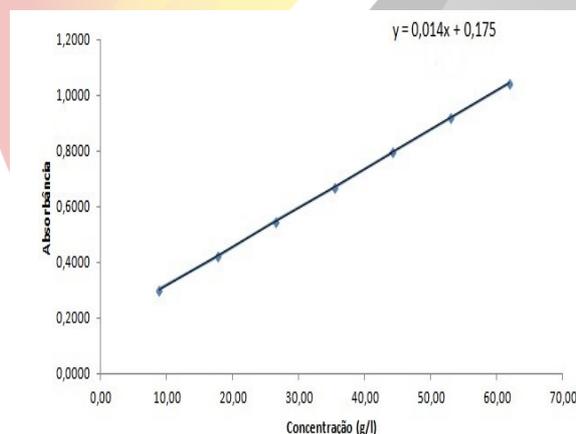


Figura 1: Curva analítica com sua respectiva equação.

O resultado da análise dos padrões intermediários e do material de referência para validação pode ser visto na Tabela 3:

Tabela 3: Resultado das análises de validação.

Material	Conc. (%)	Resultad (%)	Erro (%)
Padrão 1	4,5	4,6	0,1
Padrão 2	5,5	5,5	0,0
Padrão 3	6,5	6,5	0,0
MRC	5,0	4,8	-0,2

Verifica-se que houve concordância entre as concentrações real e calculada pela curva e seus desvios são aceitáveis de acordo com a incerteza do método estabelecido pelo laboratório, que é de $\pm 0,2\%$ v/v. Isto faz com que a curva seja válida para calcular a concentração de biodiesel de amostras desconhecidas.

Após a obtenção dos espectros das 12 amostras armazenadas foram obtidos os seguintes resultados, mostrados na Tabela 4 e no gráfico da Figura 2.

Tabela 4: Resultado das análises das amostras após o armazenamento.

Número da amostra	Concentração após estocagem (%)	Varição entre leituras (%)
1	4,8	0,0
2	4,9	0,0
3	4,5	-0,1
4	4,7	-0,1

5	4,8	0,0
6	4,9	0,1
7	5,6	0,6
8	5,0	0,3
9	5,2	0,4
10	5,3	0,0
11	5,4	0,6
12	5,2	0,4

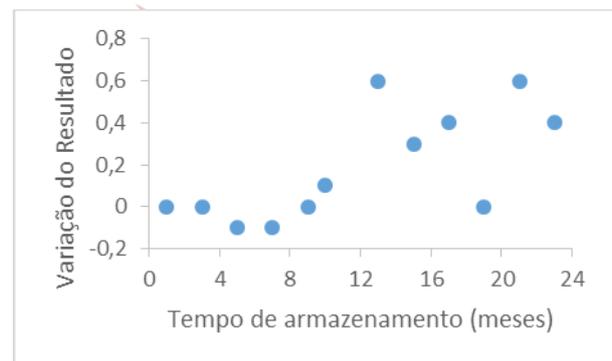


Figura 2: Gráfico tempo de armazenamento da amostra x variação no teor de biodiesel.

Observando o gráfico e a tabela, observa-se que a tendência é aumentar a concentração conforme o período de armazenamento aumenta, porém este acréscimo não é proporcional ao tempo. Então, supõe-se que a variação do teor de biodiesel não esteja relacionada apenas ao intervalo de tempo decorrido entre as duas análises, mas a outros fatores da amostra, como sua composição e propriedades físico-químicas.

Uma hipótese que pode justificar o aumento da concentração é o fato de que a pressão de vapor de parte dos componentes do óleo diesel é maior que a do biodiesel. Isso

pode ser justificado através do ponto de ebulição inicial de cada combustível em condições normais. Segundo as Fichas de Informação de Produto Químico (FISPQ) encontradas na literatura, o ponto de ebulição inicial do óleo diesel é de 150°C à pressão atmosférica, enquanto para o biodiesel essa temperatura é maior que 200°C Assim, a fase vapor existente no interior da garrafa é constituída basicamente pelos componentes mais voláteis do diesel. Como a vedação da tampa do frasco não é perfeita, uma pequena fração desse vapor escapa lentamente do frasco. Para que o equilíbrio de fases seja novamente estabelecido no interior do recipiente, um maior número de moléculas dos componentes mais leves do diesel migra para a fase vapor, diminuindo a fração deste componente na fase líquida. Como a quantidade de componentes voláteis no sistema é muito pequena, a taxa de variação na composição também é reduzida.

Outra hipótese para diminuição da concentração de biodiesel se deve à elevada higroscopicidade relativa do biodiesel. De acordo com Cortas [2015], após a adição de água no óleo diesel na proporção 1:1 e um ensaio de demulsibilidade, foi analisado o teor de água na amostra de óleo e quando o teor de biodiesel aumenta, menos efetiva é a separação e mais água fica retida na fase oleosa. No caso das amostras estudadas, o

biodiesel presente na mistura pode ter absorvido a água presente no interior do frasco na forma de vapor e com isso a concentração de ésteres ter diminuído.

Observou-se também que nos primeiros 12 meses a variação da concentração de biodiesel no óleo diesel não ultrapassou o limite de reprodutibilidade do método, que é de 0,2% v/v, de acordo com a norma citada. A partir deste período, a maioria das amostras apresenta variações consideráveis nesta concentração, porém nenhuma delas superou 1%. Isso indica que as condições de armazenamento do experimento pouco influenciaram no teor de biodiesel destas amostras.

4. CONCLUSÕES

A partir destes resultados parciais, verificou-se que o teor de biodiesel tendeu a aumentar conforme aumenta o tempo de armazenamento, porém este aumento não foi proporcional. Levando em conta apenas os dados apresentados, não foi possível estabelecer uma relação que pudesse prever essa variação no teor de biodiesel. Seriam necessários estudos mais detalhados, que envolvessem a análise da composição de cada amostra e controle mais rígido das condições de armazenamento. Além de obter esta relação, espera-se em pesquisas posteriores

avaliar a influência do recipiente de armazenamento e da concentração de biodiesel das amostras estudadas, bem como a comprovação das hipóteses levantadas.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC-UFPE) e à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BR DISTRIBUIDORA. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico: Óleo Diesel S 10. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/f78b9f804df359d990f0dd73cb9b3dc7/fispq-oleodiesel-s10.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 25 mai. 2016.

BR DISTRIBUIDORA. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico: Biodiesel (B-100). Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/1b67bc0043a7a133beefbfec2d0136c/fispq-oleodiesel-biodiesel-b100.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 25 mai. 2016.

CANDEIA, R. A. *Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias*. 2008, 132p. Tese de Doutorado, Universidade Federal da

Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química. João Pessoa-PB.

CAVALCANTI, E. *Estabilidade ao armazenamento de biodiesel metílico de soja & misturas*. In: Projeto Rede Armazbiodi, 2010, Rio de Janeiro-RJ

CORTAS, L. C.; TEIXEIRA, R. M.; VISCARDI, S. L. C. *Avaliação da tendência de incorporação de água do diesel S10 e diesel S500 e suas misturas com biodiesel através do método da demulsibilidade*. In: Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, 23., 2015, São Paulo-SP

COSTA, P. H. P. da. *Novas formulações de combustíveis base diesel microemulsionados com glicerina*. 2015, 61p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Recursos Humanos – PRH ANP 14. Natal-RN.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. *Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho*. Química Nova, v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.

MAIA, L. M. M.; DELGADO, R. C. de O. B.; MOTA, A. L. N.; DOMINGOS, I. S. *Avaliação dos indicadores gerais da qualidade da gasolina no estado do Rio Grande do Norte.* In: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1., 2015, Campina Grande-PB

PEIXOTO, C. G. D.; COSTA, Y. L. de S.; ARAUJO, A. S. de; FERNANDES JUNIOR, V. J. *Caracterização físico-química de óleo diesel rodoviário e marítimo por técnicas convencionais e destilação simulada por cromatografia gasosa.* In: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1., 2015, Campina Grande-PB

QUESSADA, T. P. *Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e ácido.* 2007, 46p. Relatório de Estágio, Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química. Londrina-PR.

SILVA, T. M. G. da; SANTOS, L. da S.; ROCHA, L. S. Q. da; CÂMARA, A. B. F.; COSTA, T. R. N. *Avaliação das propriedades físico-químicas do diesel após adição do biodiesel em diferentes proporções.* In: Congresso Nacional de Engenharia de

Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1., 2015, Campina Grande-PB

SANTOS, J. N. M.; VELOSO, Y. M. da S.; ARAUJO, P. J. P.; LEITE, M. S. *Controle e monitoramento de uma planta de produção de biodiesel.* In: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1., 2015, Campina Grande-PB