

## Caracterização reológica e espectroscópica de biodiesel termodegradado

### RESUMO

**Leonardo Almeida Delgado**  
[Leonardo051293@hotmail.com](mailto:Leonardo051293@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Medianeira, Paraná, Brasil

**Gustavo Vinicius Bassi Lukasiewicz**  
[gustavov@utfpr.edu.br](mailto:gustavov@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Medianeira, Paraná, Brasil

Visando toda a problemática de mal acondicionamento de biocombustíveis, este trabalho tem como objetivo caracterizar o biodiesel termodegradado, avaliando suas propriedades físicas, através de análise reológica e espectroscópica. Amostras de biodiesel foram expostas a 110°C, por diferentes intervalos de tempo, para acelerar o processo de oxidação. Propriedades como a viscosidade dinâmica, o poder calorífico e a absorção na região do infravermelho foram obtidas para verificar o processo de termodegradação. Observou-se uma perda de qualidade do biodiesel devido ao processo de degradação térmica. Sendo que, quanto maior o tempo de exposição a temperatura elevada, maior a variação nas propriedades físicas. A viscosidade apresentou valores acima do estabelecido pela regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para as amostras aquecidas em tempos superiores a doze horas. O espectro de absorção na região do infravermelho permitiu identificar a região em torno de 1742 cm<sup>-1</sup> como a mais indicada para avaliar o processo de termodegradação. Sendo observado um alargamento da banda e diminuição da amplitude do pico de absorção. A diminuição do poder de combustão confirmou a perda de qualidade do biodiesel com a degradação térmica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biocombustível. Termodegradação. Viscosidade.

## INTRODUÇÃO

As propriedades físicas do biodiesel como viscosidade, energia de ativação, poder de combustão, etc., são alteradas de diferentes formas através da degradação (REGATIERI, 2016). Essas formas de degradação podem ocorrer quando o biodiesel é exposto a intempéries como temperatura, incidência luminosa, contato com metais e água (PULLEN, 2012). Quando se eleva a temperatura na presença de oxigênio, o biodiesel tende a termo-oxidar, ocorrendo uma polimerização térmica do biocombustível sob a ação de calor. Mesmo com antioxidantes naturais, ao elevar a temperatura esses antioxidantes tendem a deteriorar (MONYEM, 2000).

Técnicas vem sendo desenvolvidas para evitar a degradação do biodiesel e de blendas de biodiesel e inibir a oxidação desses combustíveis. Podendo ser essa variedade de técnicas a inclusão de tecnologias a vácuo, armazenamento em baixas temperaturas e redução parcial da pressão de oxigênio, além de modificações estruturais da molécula de biodiesel (MOSER, 2009).

Considerando toda essa problemática da degradação do biodiesel, o objetivo deste trabalho é caracterizar o biodiesel termodegradado por meio de espectroscopia de infravermelho FTIR, pela obtenção de propriedades reológicas, e análise do comportamento de algumas propriedades físicas do combustível.

## MÉTODOS

A amostra de biodiesel foi fornecida pela empresa BSBios e é derivado 50% óleo de soja e 50% gordura animal. O biodiesel foi termodegradado mantendo a amostra a 110 °C e com fluxo de ar de 10 L/h por 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15 e 18 horas utilizando o equipamento Rancimat (892 Professional Rancimat, Methohm).

Para a determinação da viscosidade dinâmica foi utilizado o reômetro Brookfield de modelo DV-III Ultra, acoplado em um banho termostatizado de marca Brookfield e modelo TC-602P, no qual é controlada a variação de temperatura de 15 à 85 °C. Logo foram coletados pontos de interesse com um intervalo crescente de 5 °C, com uma precisão no controle de temperatura de 0,01 °C. Para essa análise reológica, foi usado o *spindle* SC4-18 (*Small Sample Adapter*) e uma velocidade angular de 40 rpm. Os dados experimentais da viscosidade dinâmica em função da temperatura foram obtidos utilizando o software *ReoCalc V3.3 Build 49-1*. Os ensaios foram conduzidos em duplicatas.

Por meio da bomba calorimétrica IKA Works, modelo C-2000 Basic, foi possível obter os valores do poder de combustão. Todas as análises foram realizadas em triplicatas, utilizando-se uma massa de aproximadamente 0,5 g, em uma pressão de oxigênio de 15 bar a 25 °C, com precisão de 0,1%.

As análises dos espectros na região do infravermelho do biodiesel termodegradado, foram conduzidas no espectrofotômetro FTIR, da marca Perkin Elmer e modelo Frontier<sup>TM</sup>, com uma faixa de comprimento de ondas de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A viscosidade dinâmica possui uma dependência exponencial com a temperatura, podendo ser representada pela Equação (1):

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_A/RT} \quad (1)$$

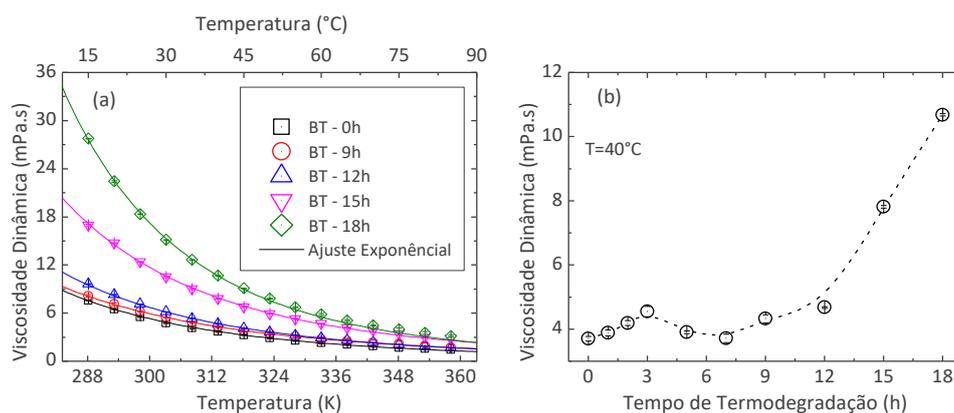
No qual,  $\eta$  é a viscosidade dinâmica (Pa.s),  $\eta_0$  é uma viscosidade em altas temperaturas (Pa.s),  $E_A$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura (CHOI, 2009).

Observa-se na Figura 1(a) a dependência da viscosidade dinâmica com a temperatura. É possível notar um decréscimo exponencial conforme a temperatura aumenta. Além disso, a viscosidade dinâmica apresentou um valor mais elevado para amostras com maior tempo de termodegradação, representando uma perda da qualidade do biodiesel. A viscosidade dinâmica a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$  pode ser observada na Figura 1(b). As amostras com tempo de degradação de 15 e 18 horas apresentaram viscosidade cinemática acima do limite permitido pela Agência Nacional de Petróleo e Gás – ANP, sendo esses valores de 3,0 a  $6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

O poder calorífico é uma medida termodinâmica que representa a variação da quantidade de energia liberada, ou entalpia, por unidade de massa que é consumida no processo de combustão (RUSSEL, 1996).

O biodiesel não termodegradado possui uma capacidade de produção de energia de  $(40,56 \pm 0,01)$  kJ por grama. Conforme foi sendo termodegradado, pode-se observar a perda da capacidade de produzir a mesma quantidade de energia, sendo que com 18 horas de termodegradação o combustível só tinha capacidade de produzir  $(37,55 \pm 0,03)$  kJ de energia por grama. Também é possível observar que esse percentual de perda chegou a ser de 7,4%, sendo visualizado na Figura 2.

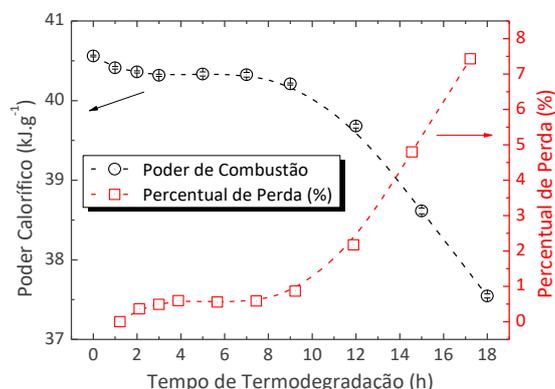
Figura 1 – (a) Viscosidade em função da temperatura para as amostras de biodiesel e (b) Comportamento da viscosidade dinâmica em  $40^\circ\text{C}$  em função do tempo de degradação.



Fonte: Autoria própria (2017).

Isso ocorre devido à oxidação do biodiesel. A medida que é degradado, o biodiesel ganha moléculas de oxigênio ou perde moléculas de hidrogênio, como consequência ocorre uma diminuição do poder de combustão (REGATIERI, 2016). Essa técnica é mais um indicativo da perda da qualidade do combustível com a degradação.

Figura 2 - Comportamento do poder calorífico em função do tempo de termodegradação.

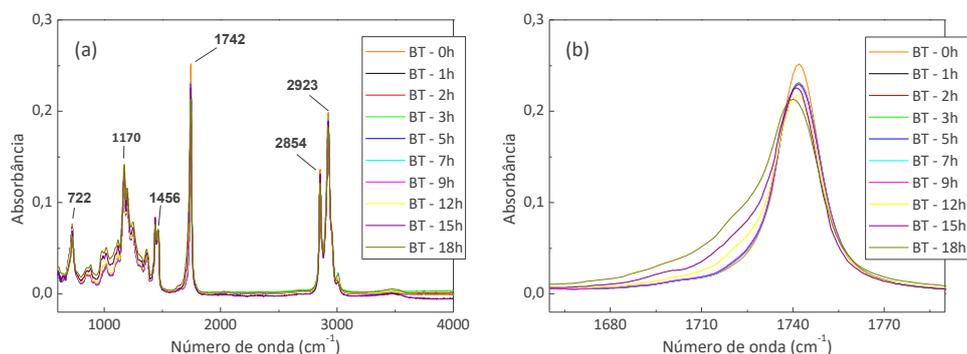


Fonte: Autoria Própria (2017).

Por meio do espectro de absorção na região do infravermelho é possível analisar a estrutura molecular das amostras. Na Figura 3a, pode ser observado o espectro de absorção das amostras de biodiesel termodegradadas por diferentes períodos. Destaca-se na Figura 3a características de grupos funcionais como: Estiramento simétrico –CH– em 2923 cm<sup>-1</sup>; deformação assimétrica –CH– em 2854 cm<sup>-1</sup>; vibração de estiramento C=O em 1742 cm<sup>-1</sup>; deformação angular assimétrica –CH<sub>3</sub> em 1456 cm<sup>-1</sup>; vibrações de estiramento C-O em 1170 cm<sup>-1</sup>; deformação assimétrica no plano –CH– em 722 cm<sup>-1</sup> (LI, 2015).

Uma banda de absorção na região entre 1680 – 1780 cm<sup>-1</sup> é um forte indicativo de que está acontecendo degradação do combustível, é possível confirmar isso na Figura 3b. Conforme o biodiesel é termodegradado, a área da banda aumenta e a intensidade do pico em 1742 cm<sup>-1</sup> tende a diminuir. Sendo assim, o espectro de FTIR pode ser utilizado para confirmar perda de qualidade de biodiesel, pois é uma técnica rápida e simples de ser realizada em escala laboratorial.

Figura 3 – (a) Espectro de absorção para as amostras de biodiesel e (b) Ampliação da imagem na região 1660 a 1790 cm<sup>-1</sup>.



Fonte: Autoria Própria (2017).

## CONCLUSÃO

Através deste estudo, foi possível verificar o comportamento das propriedades físicas do biodiesel termodegradado por diferentes períodos de tempo. Foi observado um aumento da viscosidade dinâmica e uma diminuição do

poder de combustão com o aumento do tempo de degradação da amostra. Ambos os resultados indicam perda da qualidade do biodiesel. Sendo que, para tempos de degradação superior a doze horas, o biodiesel apresentou propriedades físicas fora dos limites regulamentados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Por meio da análise dos espectros de absorção no infravermelho, identificou-se o pico de  $1742\text{ cm}^{-1}$  como o mais indicado para avaliação da degradação térmica. Visto que, houve um alargamento da banda e uma diminuição na intensidade do pico de absorção. As técnicas propostas mostraram-se eficazes na avaliação da qualidade do biodiesel.

---

# Rheological and spectroscopic characterization of thermal degraded biodiesel

## ABSTRACT

Aiming at the whole problem to biofuels storage, this work aims to characterize thermal degraded biodiesel, evaluating its physical properties, through rheological and spectroscopic analysis. Biodiesel samples were exposed at 110°C for different time intervals to accelerate the oxidation process. Properties such as a dynamic viscosity, gross calorific value and infrared absorption were used to verify the thermal degradation. A quality decrease was verified due to oxidation. For longer exposure time, more significant properties change were observed. The viscosity values were above the established by the regulation of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) for samples heated over twelve hours. The FTIR analysis allowed to identify the peak 1742  $\text{cm}^{-1}$  as the most indicated to evaluate the degradation process. A widening of the band and a decrease in peak amplitude were observed. The decrease in gross calorific value has confirmed the loss of biodiesel quality with thermal degradation.

**KEYWORDS:** Biodiesel. Thermal degradation. Viscosity.

## REFERÊNCIAS

CHOI, H. M.; YOO, B. Steady and dynamic shear rheology of sweet potato starch-xanthan gum mixtures. **Food Chemistry**, República da Coréia, v. 116, n. 3, p. 638-643, out. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.076>>. Acesso em: 06 jul. 2017.

LI, H. et al. Comparative evaluation of thermal degradation for biodiesels derived from various feedstocks through transesterification. **Energy Conversion and Management**, China, v. 98, p. 81-88, jul. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.097>>. Acesso em: 07 jul. 2017.

MONYEM, A.; CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions. **Applied Engineering in Agriculture**, Estados Unidos, v. 16, n. 4, p. 373-378, ago. 2000. Disponível em: <[http://web.cals.uidaho.edu/biodiesel/files/2013/08/Applied-16\\_4\\_373.pdf](http://web.cals.uidaho.edu/biodiesel/files/2013/08/Applied-16_4_373.pdf)> Acesso em: 06 jul. 2017.

MOSER, B.R. Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. **J Am Oil Chem Soc**, Estados Unidos, v. 86, n. 7, p. 699-706, abr. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11746-009-1376-5>>. Acesso em: 06 jul. 2017.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Reino Unido, v. 16, n. 8, p. 5924-5950, out. 2012. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>>. Acesso em: 06 jul. 2017.

REGATIERI, R. H. **Estudo da termodegradação em biodiesel de soja e gordura animal**. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira. 2016.

RUSSELL, JOHN B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron, 1994. p. 628.

**Recebido:** 31 ago. 2017.

**Aprovado:** 02 out. 2017.

**Como citar:**

DELGADO, L. A.; LUKASIEVICZ, G. V. B. Caracterização reológica e espectroscópica de biodiesel termodegradado. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22. 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

**Correspondência:**

Leonardo Almeida Delgado  
Rua Florianópolis, n. 1766, Parque Independência, Medianeira, Paraná, Brasil.

**Direito autoral:**

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

