

## ANÁLISE ESTATÍSTICA DE CORREÇÃO ENTRE PROPORÇÕES DE ADULTERANTE E VISCOSIDADE EM BIODIESEL

LENZ, Vinícius<sup>1</sup>; CRIZEL, Marcelo Guerreiro<sup>1</sup>; FREITAS, Samantha<sup>1</sup>; GUERRA, Gabriela Tolfo<sup>1</sup>; PEREIRA, Cláudio Martin Pereira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – [lenzvinicius@gmail.com](mailto:lenzvinicius@gmail.com)*

### 1. INTRODUÇÃO

Diferentes estudos tem ressaltado o impacto positivo do biodiesel no meio ambiente (GRANDA et al., 2007; TALEBI et al., 2014) quando o combustível está nas condições ideais, no entanto, os combustíveis são muitas vezes adulterados. A adulteração visa o enriquecimento ilícito (PONTES et al., 2011) e caracteriza-se pela adição de componentes miscíveis e mais baratos ao biocombustível, geralmente o adulterante adicionando é o óleo vegetal ou óleo de fritura (SORANZO et al., 2008). No entanto, a adulteração, não modifica macroscopicamente (a olho nú), o aspecto do biodiesel, porém, a queima de biodiesel adulterados causa a formação de depósitos de carbono, devido a combustão incompleta desse combustível, levando ao bloqueio do sistema de bombas de injeção. Isso ocorre devido ao fato de que o combustível adulterado apresenta maior viscosidade a qual reduz a volatilidade e aumenta a formação de gomas nos motores dos automóveis (PONTES et al., 2011).

Combustíveis adulterados podem também resultar no superaquecimento do motor, bem como aumentar o consumo, diminuir a eficiência e aumentar a emissão de gases e partículas poluentes ao meio ambiente (CORGZINHO et al., 2008). Baseado nisso, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) desenvolveu medidas para melhorar a regulamentação e a qualidade dos combustíveis no Brasil. A ANP tem definido aspectos relacionados a qualidade e padrão de vendas, no entanto, os testes propostos para uso rotineiro pelos distribuidores são baseados na observação de cor e densidade (LOBO et al., 2009).

Embora os testes recomendados pela agência reguladora sejam baseados nas características do combustível, testes mais sofisticados têm sido utilizados por cientistas para compreender suas propriedades (BAPTISTA et al., 2008). Uma maneira de compreender as propriedades é elucidando a composição do biocombustível. No caso, a determinação do teor de ácidos graxos em biodiesel é um teste tanto quanto importante. Nesse caso, a Cromatografia Gasosa (GC) e Cromatografia Líquida de Alta Performance, conhecida como HPLC, são as técnicas analíticas mais comumente usadas para a análise dos ácidos graxos e triglicerídeos (SANTACESARIA et al., 2012; ABBASZADEH et al., 2012). As análises cromatográficas são precisas e bem aceitas, entretanto são técnicas que envolvem maior investimento em corpo técnico capacitado e também em consumíveis caros e específicos a estas análises.

Com base nesta problemática, foi avaliada a hipótese de que o teste de viscosidade, uma análise barata, relativamente de fácil realização, a qual já é utilizada em testes de qualidade de biodiesel, tem potencial para ser utilizada como uma ferramenta analítica para a detecção de adulteração em biodiesel. Nesse contexto, essa técnica foi proposta como uma análise qualitativa de diferentes biodiesel de oleaginosas facilmente encontradas no RS.

### 2. METODOLOGIA

Quatro amostras de óleos comestíveis, sendo eles óleo de soja, girassol, milho e arroz, foram adquiridas em Pelotas e utilizadas como matéria-prima para obtenção do biodiesel.

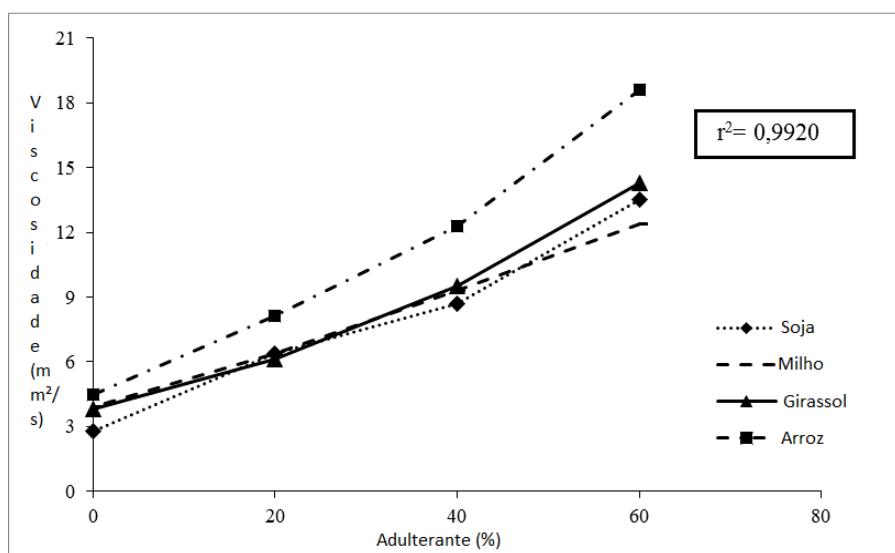
As condições do procedimento de síntese de biodiesel foram realizados segundo OLIVEIRA et al. (2013). Após a síntese e purificação, foi realizada a caracterização do biodiesel em relação ao índice de saponificação (IS), iodo (II), acidez (IA) e viscosidade (IV) (SENDZIKIENE et al., 2005). Também foi realizada análise de composição através da Cromatografia Gasosa, utilizando as mesmas condições do trabalho de Rockembach et al. (2014).

Seguindo a caracterização, as amostras dos biocombustíveis de diferentes óleos foram adulteradas em 3 diferentes proporções, sendo adicionadas de 20%, 40% e 60% (v/v) de óleo de soja comercial. Logo, os testes de viscosidade foram realizados em triplicata, os dados nesse estudo mostram a média e o desvio padrão. A análise de viscosidade foi realizada com o biodiesel a 40°C utilizando o viscosímetro Saybolt (Q288SR). A análise estatística de correlação e One-way ANOVA ( $P<0.05$ ) foram realizadas utilizando o software GraphPad InStat v. 3.0.1.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os biodiesel produzidos estão de acordo com a regulamentação da ANP, em relação as propriedades físico-químicas estudadas.

A viscosidade quando quimicamente descrita pode ser compreendida como Forças de Van der Waals e interações intermoleculares entre os triacilglicerois e estérs metílicos de mesma natureza, quando se tratando de biodiesel. Com isso, foi elucidado nesse que a diferença na viscosidade demonstrada na Figura 1, na qual podemos ver que o biocombustível tornou-se mais viscoso conforme mais adulterante foi adicionado na amostra, se dá devido ao maior peso molecular da fonte adulterante quando comparado aos metil esteres do biodiesel. Em outras palavras, as moléculas de triacilgliceróis (da fonte adulterante) forneceram maior resistência à mudança de conformação do líquido devido a mais intensa interação molecular. No que tange adulteração, em resumo, quanto mais ácidos graxos adicionados ao combustível (quanto mais adulterado) mais viscoso ele se torna. (Figura 1).



**Figura 1.** Comportamento viscosimétrico do biodiesel quando puro (0%), 20%, 40% e 60% adulterado com óleo comercial de soja.

Apresentado o  $r^2$  médio

Para compreender o impacto da estatística da adição de óleo ao biodiesel, nós calculamos o  $r^2$ . O fator de correlação entre a proporção de adulterante, no caso óleo de soja, e a viscosidade das amostras variou entre 0.9874 e 0.9988, como apresentado na Tabela 2.

**Tabela 1:** Viscosidade do biodiesel puro (B100) e quando adulterado em diferentes proporções, (Média  $\pm$  SD) e  $r^2$

| Biodiesel | Proporção (Adulterante/Biodiesel) |                |                 |                 | $r^2$  |
|-----------|-----------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|
|           | B100                              | 20/80          | 40/60           | 60/40           |        |
| Soja      | 2.8 $\pm$ 0.12                    | 6.4 $\pm$ 0.08 | 8.7 $\pm$ 0.20  | 13.5 $\pm$ 0.40 | 0.9909 |
| Milho     | 3.9 $\pm$ 0.13                    | 6.4 $\pm$ 0.42 | 9.4 $\pm$ 0.14  | 12.4 $\pm$ 0.13 | 0.9988 |
| Arroz     | 4.5 $\pm$ 0.15                    | 8.1 $\pm$ 0.12 | 12.3 $\pm$ 0.18 | 18.6 $\pm$ 0.15 | 0.9911 |
| Girassol  | 3.8 $\pm$ 0.18                    | 6.1 $\pm$ 0.14 | 9.4 $\pm$ 0.46  | 14.4 $\pm$ 0.18 | 0.9874 |

Correlation coefficient ( $r^2$ ). One-way ANOVA between treatments  $P<0.001$ .

Esse alto valor de  $r^2$  demonstra que a análise de viscosidade tem um grande potencial para ser utilizada como uma ferramenta para ensaios de pureza em biodiesel. Ademais, observou-se que a adição de óleo comercial aos biodiesel, não implicou em adulteração no visual colorimétrico das amostras, entretanto, como descrito na tab. 1, apenas 20% de adulterante, já é capaz de no mínimo elevar a viscosidade ao limite máximo permitido pela ANP, sem que o consumidor possa observar esta ilicitude no momento do abastecimento. Ainda estão sendo realizados estudos com vistas a diminuir a quantidade de adulterante a teores menores e observar o comportamento da técnica durante a medida

#### 4. CONCLUSÕES

Foi possível, confirmar a hipótese de que o teste de viscosidade é capaz de detectar adulteração em biodiesel. O estudo já foi submetido a uma revista científica na área de ciências ambientais e está sendo aplicado a amostras de biodiesel frente a outras fontes adulterantes para a ampliação do estudo e consolidação da análise.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GRANDA, C. B., ZHU, L., HOLTZAPPLE, M. T., 2007. Sustainable Liquid Biofuels and Their Environmental Impact. *Environ. Prog. Susntain. Energy.* 26 (3), 233-250.
- TALEBI, F. A., TABATABAEI, M., CHISTI, Y., 2014. Biodiesel Analyzer: a user-friendly software for predicting the properties of prospective biodiesel. *Biofuel Res. J.* 1(2) 55-57.
- SORANZO, A. M., FILHO, G. A., LOPES, A., SOUZA, E. G., DABDOUB, J. D., FURLANI, C. E. A., CAMARA, F. T., 2008. Dynamic performance of an agricultural tractor utilizing distilled biodiesel from spent oil. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental* 12 (5), 553–559.
- PONTES, M. J. C., PEREIRA, F. C., PIMENTEL, F. M., VASCONCELOS, C. V. F., SILVA, A. G. A., 2011. Screening analysis to detect adulteration in

diesel/biodiesel blends using near infrared spectrometry and multivariate classification. **Talanta** 85, 2159–2165.

CORGOZINHO, C. N. C., PASA, V. M. D., BARBEIRA, P. J. S., 2008. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. **Talanta** 76 (2), 479-484.

#### ANP. Regulamentação Biodiesel

[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates$3.0).  
Acessado em 29/06/16.

LÔBO, I., FERREIRA, S., CRUZ, R., 2009. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Quim. Nova** 32 (6), 1596–1608.

BAPTISTA, P., FELIZARDO, P., MENEZES, J. C., NEIVA, M. J., 2008. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40 °C and density at 15 °C of biodiesel. **Talanta** 77, 144–151.

SANTACESARIA, E., VICENTE, G. M., DI SERIO, M., TESSER, R., 2012. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today** 195 (1) 2-13.

ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN, B., OMIDKHAH, M. R., NAJAFI, G., 2012. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Convers. Manage.** 63, 138-148.

OLIVEIRA, D. M., ONGARATTO, D. P., FONTOURA, L. A. M., NACIUK, F. F., SANTOS, V. O. B., KUNZ, J. D., MARQUES, M. V., SOUZA, A. O., PEREIRA, C. M. P., SAMIOS, D., 2013. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Quim. Nova** 36 (5), 734-737.

SENDZIKIENE, E., MAKAREVICIENE, V., JANULIS, P., 2005. Oxidation stability of biodiesel fuel produced from fatty wastes. **Pol. J. Environ. Stud.** 14 (3), 335-339.