



REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

ESTUDO DO MELHORAMENTO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO DO BIODIESEL DE SEBO A PARTIR DA ADIÇÃO DE AGENTES SURFACTANTES E ANTICONGELANTES USANDO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS¹

GILSON ROBERTO FORTUNATO², DANILO LUIZ FLUMIGNAN³

¹Apresentado no 7º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP: 29 de novembro a 02 de dezembro de 2016 - Matão-SP, Brasil

²Graduando em Tecnologia em Biocombustíveis, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Matão, gilsonrfortunato@uol.com.br.

³Professor EBTT, IFSP, Câmpus Matão, flumignan@ifsp.edu.br

RESUMO: O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa interministerial do Governo Federal que apesar de iniciado com certa prudência, envolvendo a adição de apenas 2% de biodiesel ao diesel mineral (B2) em caráter autorizativo, utilizando o expediente de leilões para configurar uma demanda real, o programa acabou superando suas metas e passa a estabelecer objetivos maiores, com a introdução até mesmo do B10. Por outro lado, à medida que o tema se desenvolve, os desafios aumentam para atender a demanda, a exemplo do biodiesel de sebo que tem um número de cetano superior, e não compete com a produção de alimentos (área plantada), seu ponto de fulgor é maior e é muito mais estável termicamente que o biodiesel de soja, porém seu ponto de entupimento é muito alto (próximo a 12 °C), acarretando em entupimento em vias de transporte em dias mais frios. Este trabalho apresenta como proposta o melhoramento da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de sebo através da adição de agente surfactante e agente anticongelante. Com este projeto pretende-se agregar valores de sustentabilidade à cadeia brasileira de biocombustíveis, além de melhorar o seu armazenamento em unidades de processamento de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: anticongelante, biodiesel de sebo, ponto de entupimento de filtro a frio, surfactante.

IMPROVEMENT OPTIMIZATION STUDY OF THE PLUGGING POINT FROM FILTER COLD OF BIODIESEL FROM SUET, WITH SURFACTANTS-AGENTS AND ANTIFREEZE ADDITION, USING PLANNING EXPERIMENTS

ABSTRACT: The National Program for Production and Use of Biodiesel (PNPB) is an interagency program of the Federal Government that although started with some caution, involving the addition of only 2% biodiesel to mineral diesel (B2) in authorization character, using the expedient of auctions for set up a real demand, the program ended up exceeding their goals and passes to set higher goals, with the introduction of even the B10. On the other hand, as the issue develops, the challenges increase to meet the demand, such as the tallow (suet) biodiesel has a higher cetane number, and does not compete with the food production (crop area), its flash point is greater, and it is more stable than soybean biodiesel, but its plugging point is very high (close to 12 ° C), resulting in blocking transport routes on colder days. This project aims to present proposed as the improvement of the temperature of the filter plugging point the cold tallow biodiesel by adding the surfactant agent and an antifreeze agent. Aims to add value sustainability to the Brazilian chain of biofuels and improve its storage in biodiesel processing units.

KEYWORDS: antifreeze, plugging filter pour point, surfactant, tallow biodiesel.

INTRODUÇÃO

Em regiões com baixas temperaturas o biodiesel pode formar cristais e comprometer desde a operação de carga e descarga, em distribuidoras, até o próprio bombeamento do tanque de combustível para os bicos injetores, ocasionando problemas na partida do motor (LÔBO, I. P.; FERREIRA). A partir deste comportamento, foram elaborados três ensaios de laboratório: ponto de névoa, que é a temperatura do combustível, em um processo de resfriamento, no qual se observa a formação dos primeiros cristais; ponto de entupimento de filtro a frio, que é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado; e ponto de fluidez, que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento sob determinadas condições (ANP nº 45/2014).

Essas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio. Quanto maior o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais altos serão os valores destes parâmetros. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados que o de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de compostos saturados frios (BRASIL, 2005; FLUMIGNAN, 2012). Com base nesta breve descrição técnica, este trabalho apresenta como proposta o estudo do melhoramento via planejamento de experimentos, ou seja, a diminuição da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de sebo através da adição de agentes surfactantes e anticongelantes comerciais.

Com este estudo pretende-se agregar valores de sustentabilidade à cadeia brasileira de biodiesel de sebo, de forma a evitar o seu congelamento nas etapas de armazenamento e distribuição em unidades de processamento de biodiesel.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas amostras de biodieseis de sebo puro proveniente do fornecedor JBS Bertin e de biodiesel de blends comerciais de biodiesel de soja/sebo com diferentes composições cedidos do Cempec. As amostras foram coletadas, em frascos vidro de 1L ou 2L transparentes. Após devidamente identificadas, foram acondicionadas em ambientes sob rigoroso controle de temperatura e luminosidade.

Para caracterização do biodiesel de sebo foram determinados os pontos de entupimento de filtro a frio nas amostras in natura e com a adição do agente surfactante e anticongelante. No caso do surfactante foi avaliado o Triton X100 (fornecido pela Sigma Aldrich) e no anticongelante foi avaliado o etilenoglicol P.A. (fornecido pela Vetec). As proporções destes materiais foram definidas através de planejamento fatorial completo e usando como base a unidade (% v/v), imaginando a sua operação na escala industrial. Foi realizado planejamento (3^2), com total de 9 experimentos.

Os ensaios de ponto de entupimento de filtro a frio estão sendo executados de acordo com norma técnica oficial NBR 14747. Esta Norma descreve o método para determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio de biodiesel, incluindo aqueles contendo aditivos, utilizando o aparelho manual ou o automatizado.

Após a otimização da proporção agente surfactante/anticongelante com biodiesel de sebo, o biodiesel com ponto de entupimento adequado será caracterizado química através dos ensaios estabelecidos na Resolução ANP nº 45/2014, sendo eles: Cinzas Sulfatadas (NBR

6294), teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio (NBR 15553), teor de metanol ou etanol (EN 14110), índice de acidez (ASTM D664), índice de iodo (EN 14111), entre outros.

Levando em consideração que o objetivo final é larga escala industrial, facilitamos os cálculos de concentrações em volume/volume, diferente da escala laboratorial eximindo da exigência de conhecimento analítico pelo operador de equipamento.

Os ensaios de ponto de entupimento de filtro a frio foram executados de acordo com norma oficial NBR 14747, que descreve o método para determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio de biodiesel, incluindo aqueles contendo aditivos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostraram que somente o etilenoglicol, não é capaz de melhorar o ponto de entupimento do biodiesel, pois ambos são imiscíveis. Duas fases são formadas no sistema, devido as substâncias apresentarem diferentes polaridades. Neste caso, o etilenoglicol ficará na fase inferior do sistema, sem homogeneização com o combustível, tendo assim sua funcionalidade anticongelante descaracterizada.

Quando adicionado ao sistema o agente surfactante (Triton X100) promoveu a homogeneização entre o etilenoglicol e o biodiesel, independentemente das proporções avaliadas (Figura 1). Desta forma possibilitou a execução dos experimentos para avaliação da diminuição da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio



FIGURA 1. Visualização do aspecto homogêneo do sistema (Biodiesel de Sebo/Titron X100/Etilenoglicol)

Dentre os níveis estudados nas variáveis, a condição experimental com melhor resultado (menor temperatura de ponto de entupimento, Experimento 9), ocorreu com maior proporção de Triton X100 e etilenoglicol, os quais promoveram no sistema uma maior surfactação e uma menor temperatura do sistema (biodiesel/agente surfactante/agente anticongelante).



FIGURA 2. Resultado de teste branco (11 °C), utilizando-se um Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, modelo AFP- 102 da marca Tanaka. Amostra 06/2016 Fornecida por JBS.



FIGURA 3. Melhor resultado em aplicação normal (-4°C), utilizando-se um Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, modelo AFP- 102 da marca Tanaka. Amostra 06/2016 Fornecida por JBS.

Pela avaliação dos experimentos referentes ao ponto central (Experimentos 10 a 12), baseado no biodiesel in natura (Figura1), podemos verificar a robustez e a repetibilidade do modelo desenvolvido, através da similaridade nos resultados obtidos.

O planejamento (3^2), com total de 9 experimentos, foi realizado com as seguintes variáveis: volume de agente surfactante (0,06 a 1,2 mL, o que equivale a 0,1 a 2% v/v) e volume de agente anticongelante (0,06 a 0,6 mL, o que equivale a 0,1 a 1% v/v) (Tabela 1). No ponto central foi realizado uma tréplica do ensaio para avaliação da repetibilidade da metodologia usando o biodiesel in natura.

TABELA1. Planejamento das variáveis envolvidas (volume de agente surfactante e anticongelante) na otimização do ponto de entupimento de filtro a frio.

Amostra	A (mL)	B (mL)	C (mL)	D (°C)
1	0,06	0,06	60	3,0
2	0,06	0,3	60	2,0
3	0,06	0,6	60	-2,0
4	0,6	0,06	60	1,0
5	0,6	0,3	60	1,0
6	0,6	0,6	60	- 3,0
7	1,2	0,06	60	-1,0
8	1,2	0,3	60	- 4,0
9	1,2	0,6	60	- 5,0
10	0	0	60	12,0
11	0	0	60	11,0
12	0	0	60	13,0

A = Triton X100 (em mL); B = Etilenoglicol (em mL); C = Biodiesel de Sebo (em mL); D = Ponto de entupimento de filtro a frio (em °C).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, podemos concluir que a temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de sebo pode ser diminuída através da aplicação de agentes surfactante e anticongelante. O menor ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel de sebo condiz com a aplicação de 2% v/v de agente surfactante (Triton X100) e 1% v/v de agente anticongelante (etilenoglicol).

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal de São Paulo pelo investimento em minha pesquisa.

REFERÊNCIAS

Normas Técnicas para Biodiesel. Rio de Janeiro: ABNT, 2011c. Disponível em: <http://www.abntcatalogo.com.br>. Acesso em: 29 novembro 2015.

Resolução ANP nº 45, de 26 de agosto de 2014. Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 agosto 2014.

FLUMIGNAN, D. L. et al. Avanços brasileiros no desenvolvimento de normas técnicas analíticas para certificação e controle de qualidade de biodiesel. In: LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. (Org). Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. Cap. 25, p. 889-943.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; RAMOS, L. P. et al. 404 Rev. Virtual Quim. Vol 3 | No. 5 | 385-405 | Manual de Biodiesel, 1a. ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.

KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. J. Am. Oil Chem. Soc. 2007, 84, 385.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. Química Nova, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

MONTEIRO, M. R. et al. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. Talanta, v.77, n.2, p.593-605, 2008.

QUINTELLA, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. Química Nova v.32, n.3, p.793-808, 2009.