

Avaliação da estabilidade oxidativa do B100 com o uso de aditivos comerciais e extrativos

Nayara Neiva Moura¹, Rodrigo Bastos Cesarino Dutra², Itânia Pinheiro Soares³

Resumo

O biodiesel é composto de ésteres de cadeia saturada, monossaturada e poli-insaturada. Devido a essas insaturações um parâmetro de suma importância para garantia da qualidade do combustível é a estabilidade à oxidação. Para atender à especificação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel deve apresentar no mínimo 8 horas de estabilidade no teste, para ser comercializado. O biodiesel de soja não atende a essa especificação sem a adição de um aditivo antioxidante. Embora já existam aditivos disponíveis comercialmente, a pesquisa sempre busca encontrar novos aditivos que possam atender a essa demanda. O presente trabalho testou dois aditivos comerciais (ainda não utilizados como antioxidantes) e um extrativo de biomassa, para avaliar a estabilidade oxidativa do B100 após a adição. O Aditivo 3 apresentou resultados em concordância com o valor mínimo estipulado pela ANP, com um período de indução médio variando entre 8,62 h e 22,85 h para as concentrações de 150 ppm e 3.000 ppm, respectivamente.

Introdução

A composição do biodiesel afeta suas propriedades físico-químicas, ou seja, diferentes matérias-primas podem resultar em diferentes composições de ésteres. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar em relação à massa molecular, à quantidade e posição das insaturações e, até mesmo, à presença de grupamentos na cadeia (OLIVEIRA, 2012; KNOTHE, 2007). O biodiesel é produzido essencialmente por catálise homogênea básica, utilizando metanol como álcool. Para ser comercializado em território nacional, o biodiesel deve seguir

¹ Graduanda em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, neiva.nayara@gmail.com

² Farmacêutico, Universidade de Brasília, rodrigo.dutra@colaborador.embrapa.br

³ Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

necessariamente as especificações que constam na Resolução nº 45 de 2014 regida pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2014).

Uma das especificações requeridas pela ANP está relacionada à estabilidade à oxidação do biodiesel, que deve ser igual ou superior ao período de 8 horas. A estabilidade oxidativa do biodiesel refere-se à tendência de o biocombustível reagir com o oxigênio do ar em temperaturas próximas à temperatura ambiente. Essa reação geralmente ocorre de forma lenta, porém é acelerada em altas temperaturas (GERPEN et al., 2004).

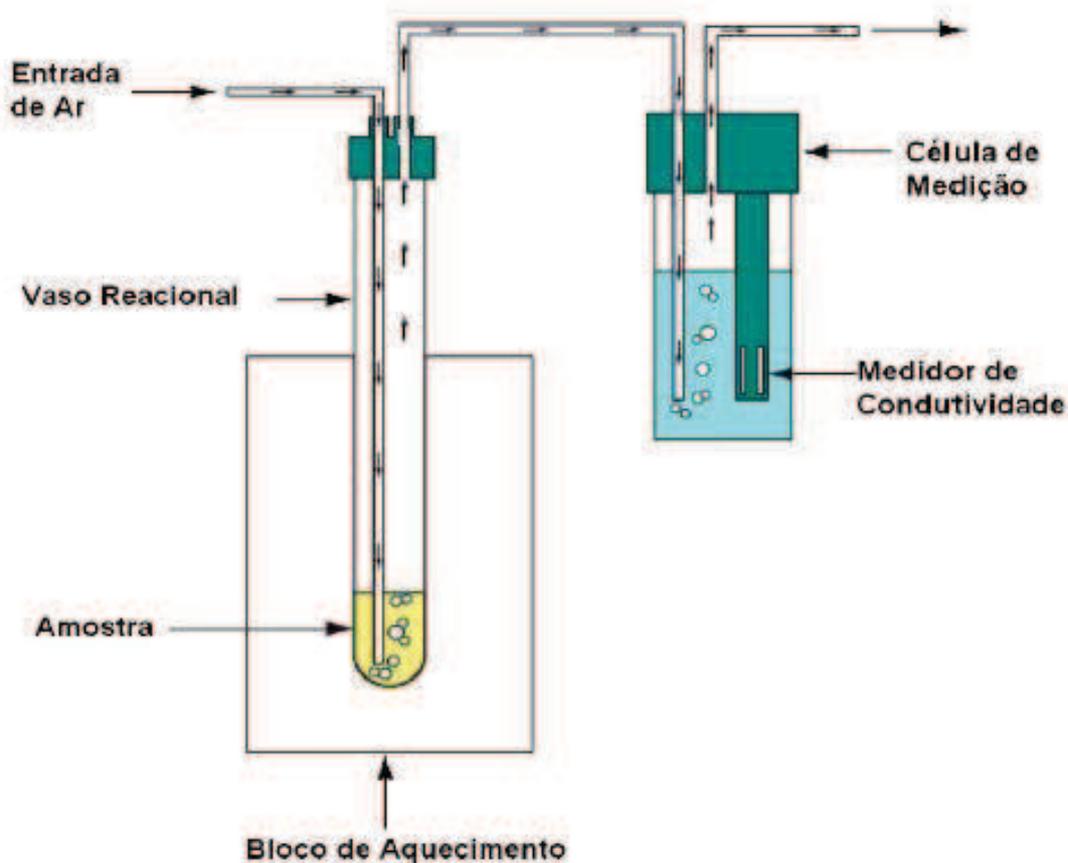


Figura 1. Esquema da análise de estabilidade à oxidação de biodiesel.

Fonte: (OLIVEIRA, 2012).

O ensaio de estabilidade oxidativa a 110 °C é uma análise que expõe o biodiesel a dois fatores que acabam por acelerar sua oxidação, sendo eles o aumento da temperatura e a intensa exposição ao ar. A partir desses fatores, mede-se o tempo que o combustível permanece estável perante a essas condições (OLIVEIRA, 2012). No método normatizado EN 14112 a oxidação é induzida pela passagem de uma corrente de ar a uma taxa de 10 L/h pela amostra

em análise a uma temperatura constante de 110 °C. Os vapores produzidos durante o processo de oxidação, juntamente com o ar, passam para a célula de medição de condutividade, a qual contém água deionizada. A Figura 1 elucida esse processo de aferição.

O término da análise acontece quando ocorre um rápido aumento da condutividade, apresentando assim um gráfico com ponto de inflexão evidente, o qual representa o período de indução máximo da amostra. Esse parâmetro está inversamente ligado ao grau de instauração dos ésteres presentes, sendo estes dependentes da matéria-prima que foi utilizada para produzir o biocombustível (KNOTHE, 2007). Sendo assim, esse trabalho tem por objetivo testar diferentes aditivos, a fim de que o biodiesel produzido via rota convencional atenda às especificações da Resolução nº45/2014 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014).

Materiais e métodos

Produção do biodiesel B100

A reação de transesterificação foi realizada em um sistema de refluxo contínuo, composto por agitador magnético com aquecimento, balão de fundo chato, barra magnética e condensador. A razão molar utilizada para a reação foi de 1:6 para o sistema óleo:álcool e a quantidade de catalisador (KOH) adicionada foi de 1% m/m em relação à massa de óleo de soja. O sistema foi mantido sob agitação constante por 1 hora, a uma temperatura de 60 °C. Os processos de lavagem e purificação foram conduzidos de acordo com Gerpen et al. (2004).

Aditivos

Com o intuito de avaliar a estabilidade à oxidação do biodiesel B100, foram testados 2 aditivos comerciais e um extrativo. A descrição detalhada assim como os nomes de cada aditivo não serão explicitados em respeito aos termos de confidencialidade da Embrapa Agroenergia. Sendo assim, no decorrer deste trabalho serão utilizados os termos Aditivo 1 para o extrativo e Aditivos 2 e 3, para os comerciais. As concentrações utilizadas dos aditivos variaram entre 3.000 ppm e 150 ppm. A definição da concentração a ser empregada com cada aditivo foi baseada no limite máximo permitido pela ANP (5.000 ppm) e em testes preliminares. Caso o período de indução obtido fosse superior ao período

especificado pela ANP, de 8 horas, a concentração de aditivo seria reduzida. O propósito da redução foi de encontrar a menor concentração que satisfizesse a Resolução nº 45/2014 da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2014).

Ensaio de estabilidade oxidativa

Os ensaios referentes à estabilidade à oxidação a 110 °C foram conduzidos com o equipamento Rancimat, modelo 743, da marca Metrohm, conforme norma europeia EN 14112.

Resultados e discussão

Biodiesel sem aditivos

Depois de produzir o biodiesel via rota convencional, foram realizados ensaios quanto a sua estabilidade oxidativa a fim de se obter um parâmetro inicial para posteriores comparações. Foram preparadas triplicatas correspondentes a 3 g de cada amostra de biodiesel puro (B100), conforme descrito no método EN 14112. A média de 0,60 horas obtida para o período de indução foi coerente com os valores reportados pela literatura para o biodiesel puro (OLIVEIRA, 2012).

Aditivo 1

Para iniciar os ensaios de estabilidade à oxidação com o Aditivo 1, foram utilizadas as concentrações de 3.000 ppm e 1.500 ppm no biodiesel puro (B100). Foram preparadas triplicatas correspondentes a 3 g de cada amostra e o aditivo, para obter as concentrações desejadas, conforme descrito no método EN 14112. O Aditivo 1 apresentou resultados insatisfatórios no que diz respeito ao período de indução para as duas concentrações testadas. As médias do período de indução encontradas foram de 1,97 h e 3,14 h para 1.500 ppm e 3.000 ppm, respectivamente. Considerando o limite de adição de 5.000 ppm e certo grau de linearidade no que diz respeito ao aumento da concentração de aditivo e consequente aumento do período de indução, não foram realizados outros ensaios com esse aditivo.

Aditivo 2

Para realizar os ensaios de estabilidade oxidativa com o Aditivo 2 foram utilizadas as mesmas concentrações do primeiro estudo com o Aditivo 1, 3.000 ppm e 1.500 ppm. Foram preparadas triplicatas correspondentes a 3 g de cada amostra e o aditivo, para obter as concentrações desejadas, conforme descrito no método EN 14112. Assim como o Aditivo 1, o Aditivo 2 apresentou resultados insatisfatórios no que diz respeito ao período de indução para as duas concentrações testadas. A média do período de indução para a concentração de 1.500 ppm foi de 1,76 horas, e para a de 3.000 ppm foi de 1,94 hora, muito abaixo do período especificado pela ANP. Pelos mesmos motivos explicitados para o Aditivo 1, não foram realizados outros ensaios com este aditivo.

Aditivo 3

Com o intuito de se obter a melhor concentração que satisfaça a resolução estabelecida pela ANP, estipularam-se as concentrações de 800 ppm e 3.000 ppm a serem aditivadas ao B100. Tais valores iniciais foram diferentes dos utilizados com os Aditivos 1 e 2 por já haverem estudos preliminares do Aditivo 3. Foram preparadas triplicatas correspondentes a 3 g de cada amostra e o aditivo, para obter as concentrações desejadas, conforme descrito no método EN 14112 .

A média do período de indução para as concentrações de 800 ppm e 3.000 ppm foram de 15,16 horas e 20,85 horas respectivamente. Tendo em vista que a média obtida para as duas concentrações testadas foi superior ao indicado na especificação brasileira, foram testadas concentrações mais baixas. Na Tabela 1, são apresentados todos os resultados obtidos, utilizando-se o Aditivo 3 com concentrações variando entre 150 ppm e 3.000 ppm.

Tabela 1. Resultados obtidos com diferentes concentrações do Aditivo 3.

Concentração (ppm)	R1 (h)	R2 (h)	R3 (h)	Média (h)	Desvio (h)
3.000	20,53	20,94	21,07	20,85	0,28
800	15,09	15,02	15,36	15,16	0,18
500	12,63	12,70	12,30	12,54	0,21
250	10,24	10,51	10,00	10,25	0,25
200	9,35	9,47	9,72	9,51	0,19
150	8,24	8,61	9,01	8,62	0,39

O resumo dos resultados obtidos com a utilização do Aditivo 3 encontra-se ilustrado na Figura 2, em que é possível observar a média dos períodos de indução para cada concentração.

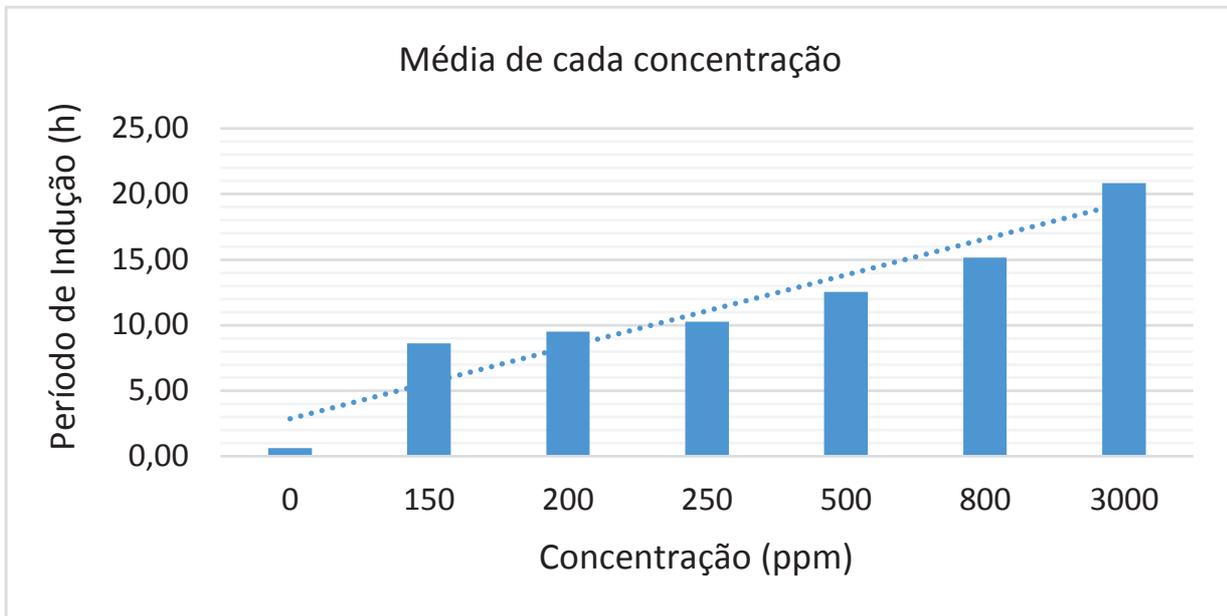


Figura 2. Média dos resultados obtidos em cada concentração analisada com o Aditivo 3.

Conclusões

A utilização dos Aditivos 1 e 2 não gerou resultados satisfatórios no que diz respeito à estabilidade à oxidação do biodiesel. O Aditivo 3 mostrou-se eficiente no que diz respeito ao período de indução obtido para concentrações acima de 150 ppm. É possível inferir da Figura 2 que a concentração de 150 ppm apresentou resultados bem próximos aos descritos na Resolução nº45/2014 da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2014), com uma média de 8,62 h. Considerando uma margem de segurança para aditivar o biodiesel, a concentração de 200 ppm do Aditivo 3 mostrou-se ideal, uma vez que é significativamente inferior ao valor de 5.000 ppm utilizado pela indústria e possui período de indução superior ao requerido pela norma brasileira.

Apoio financeiro

Este trabalho foi financiado pelo CNPq, projeto Biobom.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 de agosto de 2014. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: jul. 2016.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARTIZATION. **EN 14112**: fat and oil derivates. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). Berlin, 2003.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel production technology**. Golden: NREL, 2004. NREL/SR-510-36244.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.

OLIVEIRA, E. M. S. de. Estudo de produção e caracterização de biodiesel produzido por transesterificação com catalisadores: tris-dodecilsulfato de cério(III), CeHUSY e KF/MgO. 2012. 109 f. Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, DF. Orientador: Silvia Cláudia Loureiro Dias.