

Utilização de ésteres hidrogenados derivados do óleo de soja para melhoria da estabilidade à oxidação do biodiesel com monitoramento do fluxo a baixas temperaturas

Guzatto, R. (UFRGS) ; Lauer Albornoz, L. (UFRGS) ; Samios, D. (UFRGS)

RESUMO

Submetido ao II SJPB. A baixa estabilidade do biodiesel derivado do óleo de soja frente a processos oxidativos consiste em um dos principais obstáculos à expansão de seu uso. A utilização de técnicas como a hidrogenação para reduzir o teor de ésteres poli-insaturados apresenta-se como alternativa à utilização de antioxidantes. Este trabalho objetiva avaliar a incorporação de ésteres derivados do óleo de soja hidrogenado em matrizes de óleo de soja e óleo residual quanto à estabilidade à oxidação e propriedades de fluxo a frio. Os resultados obtidos apontam para a possibilidade de utilização de processos de hidrogenação parcial na melhoria desta propriedade, sendo necessário o controle das propriedades de fluxo a baixas temperaturas.

PALAVRAS CHAVES

Biodiesel; Estabilidade à oxidação; Fluxo a frio

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível obtido a partir da biomassa renovável produzido a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras, de origem animal e vegetal, na presença de metanol ou etanol, utilizado como alternativa energética ao diesel petroquímico. Sua crescente utilização deve-se a grande semelhança de propriedades em comparação com o derivado fóssil, somada ao fato de o biodiesel ser não-tóxico, proveniente de fontes renováveis e apresentar reduzidos teores de emissões (DEMIRBAS, 2009). Apesar das diversas vantagens, uma maior disseminação do uso do biodiesel esbarra em algumas dificuldades tecnológicas. Aspectos relacionados à sua estabilidade frente a ambientes e processos oxidativos consiste em um dos principais problemas, travando, inclusive, a possibilidade de o Brasil exportar este material para outros países (CARVALHO et al., 2011). A adição de compostos antioxidantes sintéticos consiste no principal método de elevação da estabilidade do biodiesel frente à oxidação. No entanto, a modificação dos tipos e teores de ácidos graxos que compõem o biodiesel vem atraindo atenção como alternativa para contornar este viés (CARVALHO et al., 2011; FALK et al., 2004). Formulações com elevados teores de ésteres saturados e reduzidos teores de ésteres poli-insaturados aumentaram drasticamente a estabilidade à oxidação. No entanto, este tipo de biodiesel apresenta problemas quanto às propriedades de fluxo a frio, essenciais para sua aplicação em diversas regiões (FALK et al., 2004). A hidrogenação parcial dos ésteres surge como uma técnica promissora para contornar ambos os casos, pois tende a transformar os compostos poli-insaturados em monoinsaturados e saturados, mantendo um teor de insaturações considerável para garantir a fluidez a baixas temperaturas.

MATERIAL E MÉTODOS

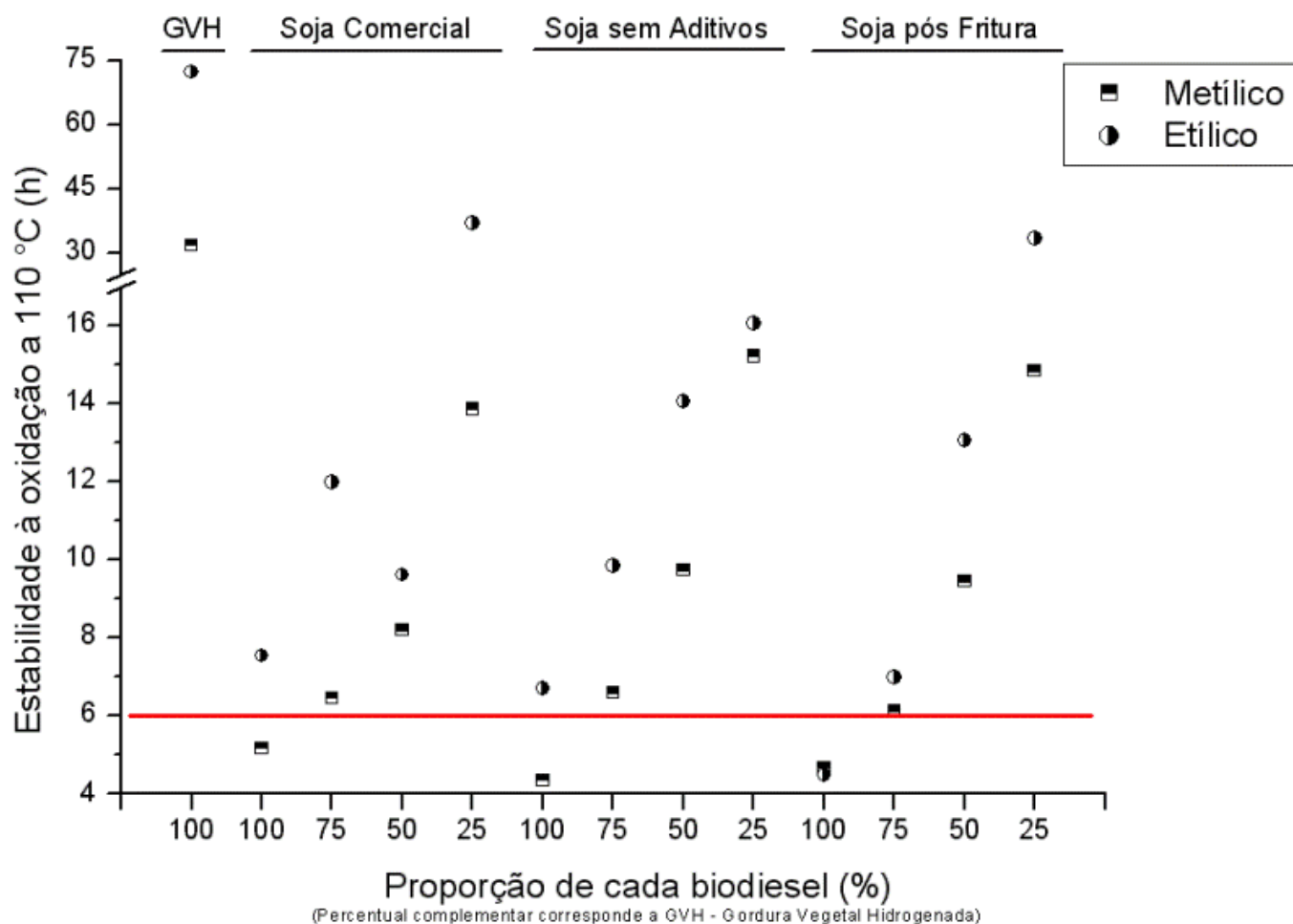
Amostras de biodiesel metílico e etílico, sintetizadas através da metodologia TDSP (GUZZATTO et al., 2011; GUZZATTO et al., 2012) a partir de óleo de soja comercial (SoCo), óleo de soja sem aditivos (SoSA), óleo residual de frituras (SoFr – proveniente de soja) e gordura vegetal hidrogenada (GVH – óleo de soja parcialmente hidrogenado) foram submetidas aos testes de estabilidade à oxidação (EN 14112) e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF – ABNT NBR 14747). O biodiesel proveniente de GVH apresentou elevada estabilidade à oxidação, o que pode ser explicado, não somente pela redução do índice de insaturação, como também pela isomerização (cis para trans) de suas duplas ligações durante o processo de hidrogenação. Portanto, foi utilizado na formação de blends com o biodiesel obtido a partir das outras três fontes de ácidos graxos nas proporções de 25, 50 e 75%. Esta medida visa avaliar a possibilidade de obtenção de biodiesel proveniente de óleo de soja (e derivados) com características que atendam os limites de estabilidade à oxidação, mantendo-se

dentro das especificações para fluxo a baixas temperaturas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

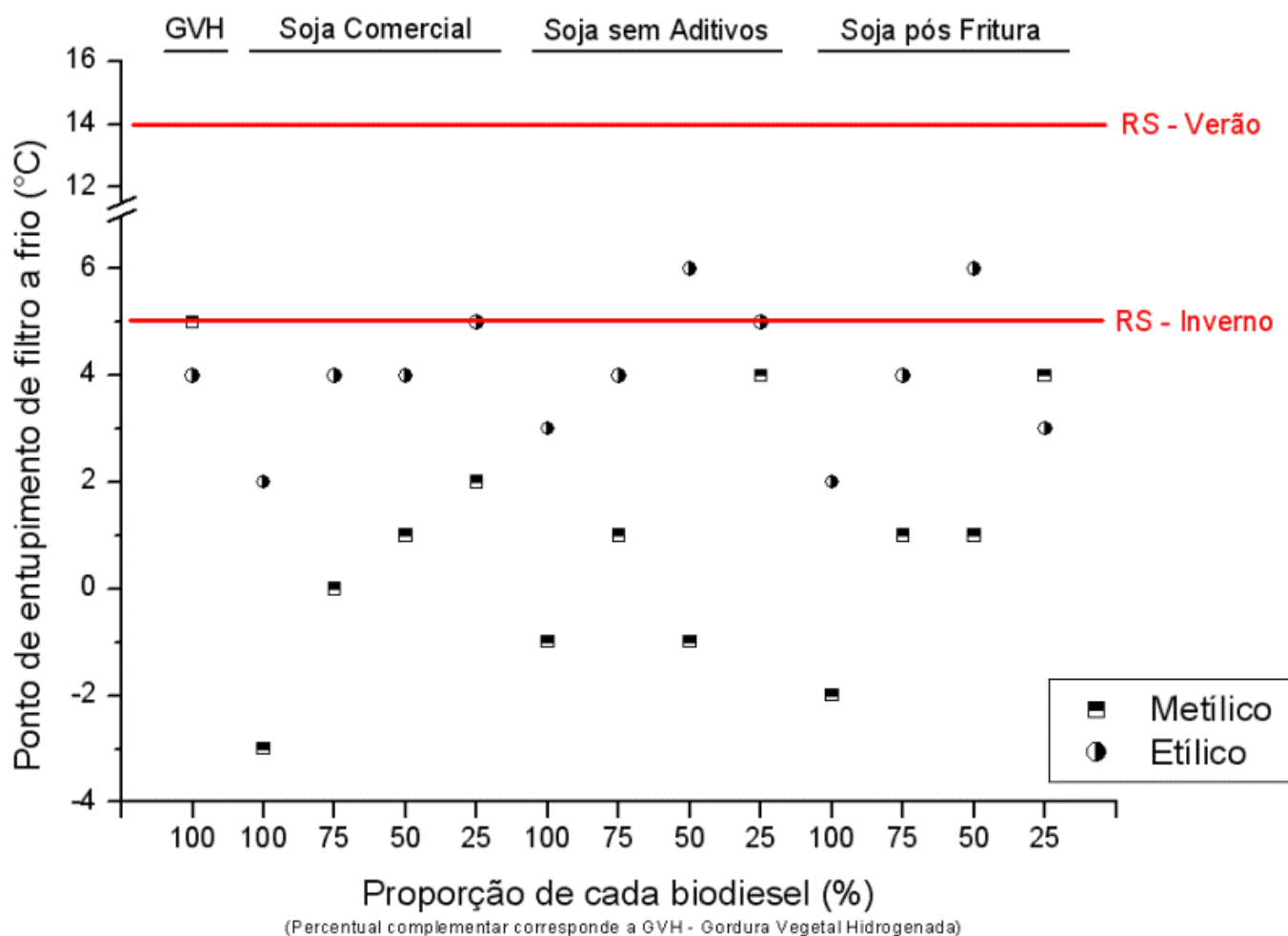
A Figura 1 apresenta os resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação a 110 °C. A linha vermelha representa o limite de 6 h estipulado pela ANP, o mesmo dos países da União Europeia. Pode-se observar que o biodiesel de GVH atende com folga este parâmetro, demonstrando que o processo de hidrogenação tem considerável potencial para melhorar a estabilidade do biodiesel. Outro fato a ser observado é que o biodiesel etílico apresenta maior estabilidade que o metílico. A adição de biodiesel de GVH aumenta gradativamente a estabilidade à oxidação das blends, fazendo com que um percentual de 25% seja suficiente para atingir o limite atual, inclusive para o biodiesel originário de óleo residual de frituras, mesmo sem a adição de antioxidantes. Para a avaliação do PEF (Figura 2) optou-se por apresentar os limites aplicados na região sul do país (mais rigorosos devido às menores temperaturas durante o inverno - período crítico para a solidificação do biodiesel). Observa-se que, salvo duas blends de biodiesel etílico (SoSA 50% e SoFr 50%), as demais estão dentro do estabelecido pela resolução da ANP, inclusive para o caso do biodiesel de GVH puro. Comparando-se o biodiesel metílico com o etílico, verifica-se que os ésteres sintetizados com metanol apresentam PEF menores que os sintetizados com etanol. Quanto a possibilidade de exportação de biodiesel para países europeus, observa-se a dificuldade em atingir os valores de PEF exigidos, pois na maioria dos países o limite superior para o verão é de 0 °C, o qual foi obtido apenas nos casos do biodiesel metílico puro (SoCo, SoSA e SoFr), o qual não atende as especificações de estabilidade à oxidação. Já para as condições de inverno, limites variando de -10 a -20 °C, nenhuma das amostras avaliadas poderia ser aplicada.

Figura 1: Estabilidade à oxidação do biodiesel puro e blends com GVH.



Linha vermelha - limite mínimo estabelecido pela ANP. GVH: gordura vegetal hidrogenada.

Figura 2: PEFF do biodiesel puro e blendas com GVH.



Linha vermelha - limites máximos estabelecidos pela ANP. PEFF: ponto de entupimento de filtro a frio. GVH: gordura vegetal hidrogenada.

CONCLUSÕES

A utilização de biodiesel oriundo de gordura vegetal hidrogenada, em blendas ou puro, permitiu a elevação da estabilidade à oxidação sem a adição de antioxidantes. Isso demonstra que processos controlados de hidrogenação parcial podem contribuir para o melhoramento desta propriedade crítica para o biodiesel derivado do óleo de soja. Este processo de hidrogenação ou de mistura deve ser rigorosamente controlado para que não sejam prejudicadas as propriedades de fluxo a baixas temperaturas do biocombustível.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos a FINEP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- CARVALHO, M.S.; LACERDA, R.A.; LEÃO, J.P.B.; SCHOLTEN, J.D.; NETO, B.A.D.; SUAREZ, P.A.Z. 2011. In situ generated palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids: a versatile medium for an efficient and selective partial biodiesel hydrogenation. *Catalysis Science & Technology*, 1: 480-488.
- DEMIRBAS, A. 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50: 14-34.
- FALK, O.; MEYER-PITTRUFF, R. 2004. The effect of fatty acid composition on biodiesel oxidative

stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 837-843.

GUZATTO, R.; DE MARTINI, T.L.; SAMIOS, D. 2011. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, 92: 2083-2088.

GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; REIZNAUTT, Q.B.; CADORE, I.R.; SAMIOS, D. 2012. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. *Fuel*, 92: 197-203.