

ADITIVOS PARA A MELHORIA DAS PROPRIEDADES DE ESCOAMENTO DO BIODIESEL A FRIO

M. BALEN¹, V.O.A. TANOBE² e C.I. YAMAMOTO³

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Centro de Educação Profissionalizante Irmão Mário Cristovão, TECPUC

³ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: balenmanuela@gmail.com

RESUMO – A utilização de biodiesel como combustível é hoje massivamente apresentada como uma potencial fonte de energia promissora para o mundo. No entanto, um dos problemas enfrentados em sua utilização é a solidificação parcial ou a perda de sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e ao entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor quando o veículo fica parado em local de baixa temperatura. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo a avaliação do potencial de compostos químicos como aditivos melhoradores de propriedades de fluxo a frio em biodiesel metílico de soja. Os compostos utilizados foram: etilenoglicol, d-limoneno, polissorbato 80 e álcool isoamílico em diversos teores variando de 2.000 a 20.000 ppm. As análises realizadas foram ponto de fluidez e névoa e ensaios de ponto de entupimento. A utilização das substâncias pesquisadas reduziu o ponto de fluidez e a aglomeração dos cristais de parafinas que alteram o equilíbrio de fases entre as frações de alcanos e observou-se redução de 4 °C do ponto de névoa e 2 °C do ponto de entupimento de filtro de combustível.

1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são uma das matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel tendo sido investigados como energia renovável. No entanto, a escolha da oleaginosa a ser utilizada deve considerar o teor em óleo vegetal, produtividade e adaptação territorial (Ramos et al., 2003). Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (Costa Neto et al., 2000). O Brasil é o segundo maior produtor de soja, destacando-se dentre as oleaginosas que não apresentam limitações técnicas e possuem grande área de cultivo, contudo poderá suportar um programa de biodiesel para a formação de misturas com diesel convencional (Ma e Hanna, 1999).

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que define o modo de funcionamento e o tempo de duração de um motor. As propriedades de fluxo do biodiesel são de grande importância especialmente quando estes combustíveis são utilizados em áreas de clima frio, sendo um dos maiores desafios para o uso do biodiesel como uma alternativa ao diesel. Com o decréscimo da temperatura, o diesel e o biodiesel aumentam sua viscosidade (Knothe et al., 2006). Se houver aumento significativo na viscosidade estará associado a transições de um comportamento não-newtoniano (Machado et al., 2002), ocasionando mudanças nas propriedades reológicas de fluxo e assim restringindo a passagem do combustível.

Os combustíveis, diesel e biodiesel, possuem parafinas que cristalizam em temperaturas contidas na faixa normal de operação dos motores, por conseguinte essas cristas se aglomeram entupindo os filtros de combustível impedindo o funcionamento do motor, assim causando a solidificação do combustível (Knothe et al., 2006). Portanto, para definir o comportamento do biodiesel em baixas temperaturas existem três propriedades importantes: ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento.

A temperatura abaixo de 0 °C causará a formação de cristais parafínicos, o que representa o ponto de névoa (PN) e é considerada a primeira etapa da cristalização ou nucleação. Se houver um decréscimo da temperatura abaixo do ponto de névoa irá iniciar a formação de cristais maiores onde esses se fundem uns aos outros impedindo o fluxo do combustível nas tubulações, ocorrendo o fenômeno conhecido como ponto de fluidez (PF) esta sendo a segunda etapa da cristalização e/ou crescimento dos cristais (Knothe et al., 2006). Assim, quando o combustível não conseguir escoar mais sobre a tubulação atingirá o ponto de entupimento do filtro (PE), o qual representa a última etapa da cristalização também conhecida como aglomeração dos cristais (Petinelli, 1991).

. Em determinadas épocas do ano a região Sul e Sudeste do Brasil enfrentam baixas temperaturas em torno de - 4 °C a 8 °C (INMET, 2014). Tendo em vista que o uso de biocombustíveis está pautado no desenvolvimento sustentável, a busca por aditivos deve estar calcada também nesta premissa e se possível, que a fonte seja renovável, de baixo custo e de uma cadeia de mesma categoria, tendo como hipótese o aumento da polaridade do biodiesel. Neste sentido, há uma grande necessidade de se estudar aditivos anticongelantes para o biodiesel de modo que os motores que utilizam este combustível não sofram com problemas de ignição. A fim de solucionar este problema, tem-se como objetivo propor alternativas para as propriedades de fluxo a frio, no caso aditivos que apresentam características estruturais escolhidas e fundamentadas em critérios estabelecidos e adequados para se ter um bom desempenho em baixos níveis de aditivação. Portanto, este trabalho visa avaliar as classes de compostos químicos como aditivos melhoradores das propriedades de fluxo a frio em biodiesel.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Portanto, os compostos escolhidos foram os alcoóis, estes são:

- Etilenoglicol P.A.-ACS (Fmaia) massa molar = 62,04, CAS: 107-21-1, teor mínimo 99,5 %, ponto de ebulição $198 \pm 1,5$ °C;
- D-limoneno cedido pela COCAMAR - PR;
- Tween 80 P.S. (Polissorbato 80) (Vetec, Polissorbato) com número de hidroxilas de 65 a 90;
- Álcool isoamílico P.A. (Vetec), teor mínimo 98,5%, massa molar = 88,15 (1 L \equiv 0,81 kg);

Este estudo usou amostra de biodiesel comercial (B100) cedida por uma empresa de biocombustíveis do Estado do Paraná, a qual é nomeada como biodiesel metílico de soja (BMS), cujos parâmetros físico-químicos foram realizados e fornecidos pelo LACAUT (Laboratório de Combustíveis Automotivos) localizado na Universidade Federal do Paraná. A amostra apresentava aspecto límpido e isenta de impurezas.

2.2. Métodos

Os equipamentos utilizados neste trabalho para a análise das misturas estão apresentados conforme a figura 2, estes estão ligados a um banho criostático (-49 °C). Os ensaios para determinar as propriedades de fluxo foram realizados em triplicata. A hipótese do trabalho era aumentar a polaridade da mistura biodiesel (B100) e analisar o comportamento do aditivo utilizando ensaios padrão ASTM e ABNT.



Figura 2 – Vista geral do aparato experimental para determinação do ponto de entupimento (a) e ponto de névoa e fluidez (b)

Os ensaios do ponto de névoa (PN) e ponto de fluidez (PF) foram realizados no equipamento representado na figura 2 (b). Primeiramente ocorreu o aquecimento da amostra até 45 °C, a partir dessa temperatura a amostra era resfriada e o PN era medido em intervalos de 1 °C até temperatura de névoa. Concomitantemente a leitura do PN era realizada a do PF, porém os intervalos eram de 3 °C até atingir a temperatura de fluidez, segundo a normativa ASTM D-97 e D-2500. A determinação do ponto de entupimento foi realizada no equipamento representado na figura 2 (a), a amostra foi resfriada na velocidade indicada e examinou-se em intervalos de 1 °C

até medir a menor temperatura em que a amostra passava através de uma malha metálica (45 μm) sob vácuo. Os ensaios são iniciados com temperatura do banho a partir de $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme a normativa ABNT NBR 14 747.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No estudo em questão, um dos critérios importantes para o entendimento do mecanismo de ação dos aditivos é o conhecimento do teor de ésteres. Neste caso, a amostra do biodiesel metílico de soja (BMS) possui teores de ésteres de 96,8% (v/v), valor que se enquadra nos quesitos exigidos pela portaria ANP N° 7, 2008.

Uma certa quantidade de aditivo pode dispersar a cera de combustíveis destilados (Semwal; Varshney, 1995). Estes tipos de aditivo são adicionados para ajudar no fluxo a frio e é frequentemente usado em combinação aos aditivos convencionais como beneficiadores de baixas temperaturas modificando assim, o tamanho e a forma dos cristais de cera. As figuras 3 e 4 ilustram o fenômeno que ocorre na cristalização do biodiesel observando-se como a amostra comporta-se durante os ensaios das propriedades de fluxo a frio.

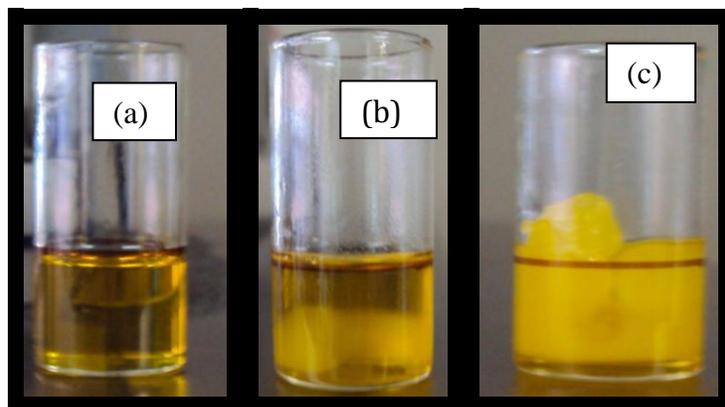


Figura 3 – Cristalização do biodiesel antes e após as análises: (a) amostra antes do ensaio; (b) amostra no PN; (c) amostra no PF

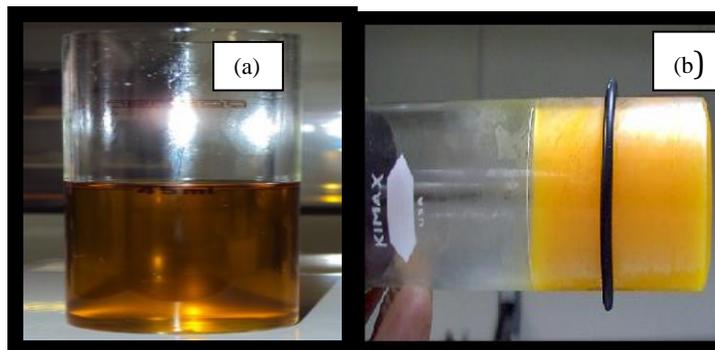


Figura 4 – Cristalização do biodiesel antes e após a análise: (a) amostra antes da realização do ensaio; (b) amostra após o ensaio do PE

Os estudos citados neste trabalho não mencionam medidas do ponto de névoa, fluidez e entupimento do biodiesel sem a adição do aditivo para comparação com a mistura (biodiesel + aditivo), diferentemente das análises realizadas neste trabalho, em que as amostras de biodiesel metílico de soja são testadas nas três propriedades de fluxo a frio.

Os resultados obtidos da amostra BMS serviram para avaliar a tendência do comportamento das propriedades de fluxo conforme pode ser observado na tabela 1, onde apresenta os valores da média e desvio padrão de cada ensaio.

Tabela 1 - Propriedades de fluxo do biodiesel metílico de soja

Categoria do aditivo	Aditivo	Concentração (ppm)	PF (°C)	PN (°C)	PE (°C)
-	sem aditivo	-	5 ± 0	11 ± 0	1 ± 0
Álcoois	álcool isoamílico	5.000	4 ± 0	8 ± 0	0 ± 0
Glicóis	etilenoglicol	5.000	5 ± 0	33 ± 0	-1 ± 0
Terpeno	d-Limoneno	10.000	4 ± 0	8,5 ± 0,5	0 ± 0
Surfactante	tween 80	5.000	4 ± 0	9,33 ± 0,33	0 ± 0
Misturas	álcool isoamílico:tween 80	5.000:5.000	4 ± 0	7 ± 0	-1 ± 0
	álcool isoamílico:d-Limoneno	10.000:10.000	3 ± 0	7 ± 0	-1 ± 0
	d-Limoneno:tween 80	10.000:10.000	3 ± 0	7,5 ± 0,5	-1 ± 0
	álcool isoamílico:etilenoglicol	5.000:5.000	4 ± 0	40 ± 0	0 ± 0

*BMS – Biodiesel Metílico de Soja (96,8 % v/v).

*PF – Ponto de Fluidez.

*PN – Ponto de Névoa.

*PE – Ponto de Entupimento.

Dependendo das variações na composição química do óleo vegetal temos diferentes comportamentos reológicos. O ponto de entupimento de filtro a frio está intimamente relacionado com a composição do biodiesel, pois ésteres graxos saturados tendem a formar cristais a temperaturas mais altas, logo, a temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio é maior.

De acordo com a tabela 1, o ponto de fluidez (PF) permaneceu praticamente constante em todas as situações avaliadas, ou seja, nenhum aditivo testado modificou esta propriedade, permanecendo igual à amostra sem aditivo (5 °C), isto ocorreu devido a formação de cristais independentes no aditivo utilizado, visto que o mecanismo de interação do aditivo/biodiesel (ésteres de ácidos graxos) reduz o tamanho e a forma do cristal, conforme consta na literatura (Udomsap et al., 2008; Erhan, 2005). Apenas observou-se que existe uma tendência na diminuição do ponto de fluidez de 2 °C nas misturas dos aditivos como álcool isoamílico:d-limoneno (20.000 ppm) e d-limoneno: tween 80 (20.000 ppm).

No ponto de névoa (PN) observou-se uma tendência a diminuição dos valores em relação a amostra de biodiesel sem adição do aditivo, sendo os menores valores com adição de álcool isoamílico de 3 °C a menos e a mistura de álcool isoamílico:tween 80 e álcool isoamílico:d-limoneno uma diminuição de 4 °C. No ponto de névoa ocorre o aumento da temperatura somente com a adição do etilenoglicol e na mistura de etilenoglicol com álcool isoamílico. O etilenoglicol é um glicol com propriedades físico-químicas que permitem utilizá-lo para processos de refrigeração. Este diminuiu o ponto de entupimento, mas aumenta o ponto de névoa, devido a interação de pontes de hidrogênio intermolecular. As propriedades físicas do etilenoglicol são muito similares a do propilenoglicol, estes congelam em temperaturas reduzidas (até - 49 °C) (Medeiros, 2010). Segundo Sernet al. (2007), os polímeros lineares, tais como poli (etilenoglicol), são incapazes de modificar a morfologia do cristal no ponto de fluidez. O resultado anômalo encontrado para o aditivo etilenoglicol pode ser explicado pelo fato da amostra apresentar resíduos em suspensão (não foi realizada nenhuma filtração), podendo ter ocorrido segregação de fases, resíduos de catalisador (KOH ou NaOH), isso explica os valores de ponto de névoa superiores a amostra sem aditivo. Os resíduos do catalisador apresentam elevados pontos de fusão, portanto não cristalizam nesta temperatura.

Quanto ao ponto de entupimento, observou-se o decréscimo nos valores de 2 °C em relação a amostra sem o aditivo, apresentando a temperatura de - 1 °C isso para o etilenoglicol e as misturas álcool isoamílico:tween 80, álcool isoamílico:d-Limoneno e d-Limoneno:tween 80.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos é possível evidenciar o antagonismo existente entre as duas propriedades, ponto de névoa e entupimento em alguns aditivos estudados. O estudo aponta que existem substâncias com desempenho promissor, pois os compostos possuem baixo custo e são biorenovável, sendo que estes aditivos possuem função de criar uma barreira de energia na

superfície das partículas dos cristais de hidrocarbonetos sólidos impedindo a atração e a aglomeração dessas partículas, portanto alcançando o objetivo aqui estudado.

5. REFERÊNCIAS

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Portaria ANP N^o41, de 25.02.2008-DOU 25.03.2008, Art.5^o.
- American National Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products, ASTM D-97, 2004.
- American National Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products ASTM D-2500, 2004.
- CANACKI, M.; *BIORESOUR. Technol.* v. 98, p. 183, 2007.
- CLIMAS QUE OCORREM NO BRASIL. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/>>. Acesso em: 2014.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Frituras. *Química Nova*, v. 23(4): p. 531-537, 2000.
- ERHAN, S.Z., Vegetable Oils as Lubricants, Hydraulic Fluids, and Inks. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edited by Fereidoon Shahidi. *John Wiley & Sons*, ed. 60, v. 6, p.259-278, 2005.
- KNOTHE, G.; Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P., *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 5-7, 12, 13, 29, 31, 105-115, 2006.
- MA F., HANNA M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v.70, p. 1-15, 1999.
- MACHADO, A.L.C., e E.F. Lucas, Influence of Ethylene-co-Vinyl Acetate Copolymers on the Flow Properties of Wax Synthetic Systems, *J. Appl. Polym. Sci.* v.85, p.1337-1348, 2002.
- PETINELLI, J.C.; *Rev. Inst. Fr. Pet.*, v. 46, p. 638, 1991.
- MEDEIROS P.S.G.; BARBOSA C.R.F.; FONTES F.A.O. Propriedades Termofísicas de Fluidos Secundários à base de álcool para Termoacumulação. *Holos*, v. 4, p. 74-87, 2010.
- Norma Brasileira, Óleo diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio ABNT NBR 14747, 2008.

- RAMOS, L.P.; Kucek, K.T.; Domingos, A.K. Wilhelm, H.M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, v.31, p.27-37, 2003.
- RIBEIRO M.N.; PINTO A.C.; QUINTELLA C.M.; ROCHA G.O.; TEIXEIRA L.S.G.; GUARIEIRO L.; RANGEL M.C.; VELOSO M.; REZENDE M.J.C.; CRUZ R.C. OLIVEIRA A.M.; TORRES E.A.; ANDRADE D.B. The role additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. *Energy and Fuel*, v.21, n.4 p. 2433-2445, 2007.
- SEMWAL P.B. and VARSHNEY R.G., Predictions of pour, cloud and cold filter plugging point for future diesel fuels with application to diesel blending models. *Fuel*, v.74, n° 3, p. 437-444, 1995.
- SERN, C.H.; MAY, C.Y.; ZAKARIA, Z.; DAIK, R.; FOON, C.S. The effect of polymer and surfactants on the pour point of palm oil methyl esters. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol*, vol. 109, p. 440-444, 2007.
- UDOMSAP, P.; SAHAPATSOMBAT U.; PUTTASAWAT B.; KRASAE P.; CHOLLACOOP N.; TOPAIBOUL S. Preliminary Investigation of Cold Flow Improvers for Palm-Derived Biodiesel Blends. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, v.18, n° 2 p.99-102, 2008.
- SILVA, C.; Álvares D.R.S.; Lucas, E.F., New Additives for the Pour Point Reduction of Petroleum Middle Distillates. *American Chemical Society*, v.18, n.3, p. 599–604, 2004.