

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel produzido a partir do sebo bovino

AUTORES:

Anne G. D. Santos^{1,2}, Luzia P. F. C. Galvão², Marcela N. Barbosa², Amanda. D. Gondim², Antonio S. Araujo², Luiz D. Souza¹, Geraldo E.L.Jr², Aruzza M. M.Araújo², Vinícius P. S. Caldeira²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade do Estado do Rio Grande do Norte-UERN

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN

Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel produzido a partir do sebo bovino

Abstract

Animal fats are a viable source of biomass used for biofuel production, since the sources of raw vegetables materials entails problems in its supply. The tallow is today the second largest raw material used for biofuel production in Brazil. The biodiesel requires essential quality control, established by current regulations, to ensure consumers' rights and environmental preservation. The oxidative stability is defined as resistance to oxidation of the sample, expressed by the induction period. This work studied the thermal and oxidative stability of biodiesel made from tallow. Biodiesel and its raw materials were evaluated by physical-chemical analysis, gas chromatography, thermogravimetry and Rancimat method for oxidative stability. Biodiesel showed a thermal stability less than animal fat which gave it birth. For the oxidative stability of biodiesel tallow provided the required results within the European norm, despite its useful life at temperatures of 25 and 40 ° C are relatively short.

Introdução

Sabe-se que a matriz energética mundial está apoiada nos combustíveis fósseis. No entanto, o panorama mundial está mudando rapidamente, por motivos ligados a três das grandes preocupações da humanidade nesse início de século: meio ambiente, energia e economia global. Em virtude dessa situação, a sociedade está à procura de novas fontes de energia, que sejam baratas, renováveis e menos poluentes. Dentre várias possibilidades, uma das alternativas é o biodiesel, definido pela Lei Nº 11.097, como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil. O Brasil com sua enorme área territorial cultivável, apresenta vantagem para produção de oleaginosas, assim como para pecuária.

As gorduras animais representam uma fonte de biomassa que já está sendo bastante utilizada como matéria-prima para produção de biodiesel. Considerando os problemas de abastecimento que vêm ocorrendo com algumas matérias-primas vegetais, a gordura animal – principalmente de bovinos – adquiriu significativa importância, inclusive pelo fato dos projetos industriais poderem estar acoplados a plantas industriais já existentes no abate de animais. Isto garantiria o abastecimento ao longo do ano, sem maiores preocupações com a procura e principalmente gasto com transporte em relação à matéria-prima, podendo gerar economia ao produtor de biodiesel (KRAUSE, 2008; Öner et al 2009). O sebo bovino é hoje no Brasil a segunda maior matéria prima utilizada para produção de biocombustível (ANP, 2011).

Este material graxo é um resíduo industrial que pode ser reaproveitado e utilizado para produção de energia, desta forma despertou-se para o papel estratégico que essa matéria prima dispõe como a questão da produtividade do óleo (100%), o abastecimento sem concorrência e o preço da sua produção. O fator ambiental também merece destaque, pois evita a disposição inadequada de resíduos animais, que na maioria dos casos não recebem nenhum tipo de tratamento e acabam chegando nos rios e córregos provocando inúmeros problemas no meio ambiente, como o processo de eutrofização (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006).

Em função da importância do biodiesel e da regulamentação estabelecida pela resolução Nº 7 da ANP, o controle do seu padrão de qualidade torna-se imprescindível para que se tenha um produto com qualidade assegurada em qualquer situação, garantindo desta forma os direitos dos consumidores e preservando o meio ambiente. Dentre as propriedades analisadas, a estabilidade oxidativa vem sendo

estudada por vários pesquisadores. A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra a oxidação. Ela é expressa pelo período de indução, ou seja, pelo tempo em horas, entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação (ALMEIDA, 2007). As matérias prima utilizadas para produção do biodiesel, são susceptíveis a auto-oxidação e, conseqüentemente, este também, sendo até mais propício devido ao seu grupo funcional éster. Uma baixa estabilidade oxidativa, ocasiona um aumento na viscosidade e eleva a acidez, dentre outros problemas (STAMATELOS, 1997).

A oxidação é causada pela reação do oxigênio atmosférico com os ácidos graxos insaturados dos óleos/gorduras, sendo afetada por fatores como temperaturas elevadas e alta luminosidade, condições que aceleram o processo. Com isso há a necessidade de se estudar a estabilidade oxidativa e também a estabilidade térmica. Desta forma, neste trabalho objetivou-se estudar a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel produzido a partir do sebo bovino.

Metodologia

O biodiesel produzido a partir da gordura bovina (sebo), foi obtido a partir da reação de transesterificação, via rota metílica e catálise homogênea básica, sendo a razão molar utilizada de 1:10 (óleo/álcool metílico), 2 % de catalisador (hidróxido de potássio) e tempo de reação de 3 horas. Em seguida o biodiesel passou pelo processo de purificação. Após esta etapa, o B100 foi armazenado em um recipiente apropriado, todo de aço inoxidável, no intuito de amenizar o processo de oxidação do biocombustível.

O sebo bovino e seu respectivo biodiesel foram analisados de acordo com as normas da American Society of Testing and Materials (ASTM), British Standard (BS EN) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

O estudo do comportamento térmico, foi realizado através da análise termogravimétrica (TG/DTG) em uma termobalança Mettler-STGA 851, a uma razão de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 25 a 600°C, sob fluxo de He, com vazão de 25 mL/min, utilizando cadinho de alumina aberto e massa das amostras de aproximadamente 70 mg. Através destas medidas pode-se realizar um estudo do comportamento térmico das amostras.

A análise da determinação do teor de éster para os biodiesel produzidos foi feita de acordo com a norma EN 14103, por cromatografia gasosa, equipada com injetor split, da marca THERMO, modelo TRACE CG ULTRA, acoplado com um amostrador automático.

Para estudar a estabilidade oxidativa e determinar o período de indução dos biodieseis sintetizados, realizaram-se análises de acordo com método Rancimat segundo a norma Europeia (EN14112), utilizando o equipamento de marca METROHM e modelo Rancimat 843. As amostras foram analisadas sob aquecimento a uma temperatura de 110, 120, 130 e 140 °C e fluxo constante de ar de 10L/h. O fator de correção da temperatura (ΔT) foi fixado em 0.9 °C, conforme recomendado pela EN 14112. O volume das amostras utilizadas foi de 3,0 gramas.

Resultados e Discussão

A determinação da qualidade do combustível é um aspecto de grande importância para a comercialização do biodiesel e deve ser avaliada através da caracterização físico-química e demais propriedades que são especificadas através de Normas, Portarias ou resoluções. Na Tabela 1 encontram-se as caracterizações físico-químicas do sebo bovino e seu respectivo biodiesel. Todos os valores apresentados na tabela, exceto o índice de acidez do sebo bovino, apresentam-se dentro das especificações estabelecidas pela Resolução ANP N°7/2008.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do sebo bovino e seu respectivo biodiesel

Amostras/Características	Método	Sebo Bovino	Biodiesel	Especificações
Viscosidade (mm ² /s)	ASTM D 445	5,67	4,9	3,0-6,0
Massa específica (Kg/ m ³)	ASTM D4052	875,7	870,3	850-900
Ponto de fulgor (C°)	ASTM D 93	297,0	187,0	>100
Índice de acidez (mg KOH/g)	EN14104	3,30	0,065	0,5
Ácidos graxos livres (%)	-	0,85	-	-
Índice de Iodo (g de iodo/100g)	EN 14111	44,2	40,2	Anotar

O índice de acidez é uma das propriedades mais importantes para se fazer à escolha da matéria prima, o tipo e a quantidade de catalisadores utilizados. Segundo Knothe et al. (2006), o valor do índice de acidez deve ser inferior a 1mg KOH/g do óleo ou gordura. Resultado este que não foi obtido para sebo. Para sanar este problema optou-se por usar um maior percentual de catalisador, uma vez que utilizou-se neste trabalho a catálise básica em função do baixo custo.

O valor da viscosidade obtido para o sebo bovino foi favorável para a reação de transesterificação. Pode-se ressaltar que a importância desta propriedade reside no fato de que ela pode servir como indicativo do tempo que se gastará para fazer a síntese, assim, quanto maior for a viscosidade, maior o tempo de reação. A viscosidade do Biodiesel foi inferior à da matéria-prima que o deu origem. Como mostra Zheng et al. (2006), essa diminuição é um fator positivo, uma vez que altos valores podem gerar problemas como desgaste das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível e atomização incorreta na câmara. Essa diminuição se dá pelo fato da cadeia dos ésteres ser menor do que a dos triglicerídeos. Esta propriedade funciona como indicativo de que a conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres metílicos foi eficiente, uma vez que a mudança nos valores é expressiva.

Os valores obtidos para a massa específica e para os pontos de fulgor confirmam o que já foi discutido nas propriedades acima. Para este último quanto maior for o peso molecular, maior será a energia necessária para este produzir um fulgor ou entrar em combustão, o que explica o menor valor obtido para biodiesel, uma vez que este apresenta moléculas menores. Cabe ressaltar que valores muito elevados implicam para os motores uma dificuldade maior na queima do combustível e trabalho sob temperaturas mais altas, o que poderia refletir em maior desgaste das peças dos automóveis. Com relação ao índice de iodo, os valores obtidos para a matéria prima e seu biodiesel são praticamente os mesmos, podendo ser considerados baixos, sendo esta propriedade um indicativo da quantidade dos compostos insaturados.

Na tabela 2 encontra-se o teor de éster do biodiesel produzido. A determinação dos ésteres metílicos é de fundamental importância, pois através desta, verifica-se a conversão ocorrida dos ácidos carboxílicos presentes na matéria-prima para os ésteres metílicos. A quantificação é essencial para poder verificar os ésteres majoritários e minoritários, e a partir disto, poder explicar pela composição destes as diferentes características encontradas nos biodieseis produzidos por diferentes materiais. De acordo com o Regulamento Técnico N°1/2008, o teor de ésteres do biodiesel deve ser no mínimo de 96,5%. Portanto o B100 obtido neste trabalho está dentro das especificações da legislação vigente.

Tabela 2. Dados obtidos na determinação e quantificação do total de ésteres do biodiesel de sebo

Ésteres Metílico (% m/m)	Biodiesel de Sebo
Mirístico (C14:0)	2,11
Palmítico (C16:0)	25,35
Palmitoléico (C16:1)	2,06
Esteárico (C18:0)	29,10
Óleico (C18:1)	28,15
Outros	11,18
Total de Éster	97,80
Total de Insaturados	32,29
Total de Saturados	57,81

As curvas TG/DTG possibilitaram a verificação das temperaturas de decomposição do sebo bovino e do seu biodiesel metílico, como mostrado no gráfico 1. Através das curvas TG/DTG das amostras, e dos intervalos de temperatura descritos na tabela 3, observou-se que nas duas amostras houve uma única perda de massa, que pode ser atribuída a volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos e ésteres metílicos (Santos et al 2010). Ao comparar a gordura animal com seu biodiesel, pode-se constatar que a temperatura de volatilização/decomposição do biodiesel é inferior ao da gordura, comportamento este esperado, uma vez que o sebo bovino apresenta compostos maiores e ligações secundárias mais fortes do que o seu biodiesel, necessitando de uma maior energia para decompor-se. Em relação à perda de massa, pode ser feita uma correlação com a cromatografia gasosa, podendo essa técnica servir como uma análise qualitativa da conversão dos ácidos graxos a ésteres metílicos, uma vez que os valores obtidos na perda de massa aproximam-se dos percentuais de ésteres totais medidos na cromatografia. Nos cálculos da massa residual, o B100 de sebo (2.4%), apresentou um valor relativamente alto, indicando que este possui o algum tipo de impureza residual inorgânica, já presente no sebo cujo valor foi de 2.8%.

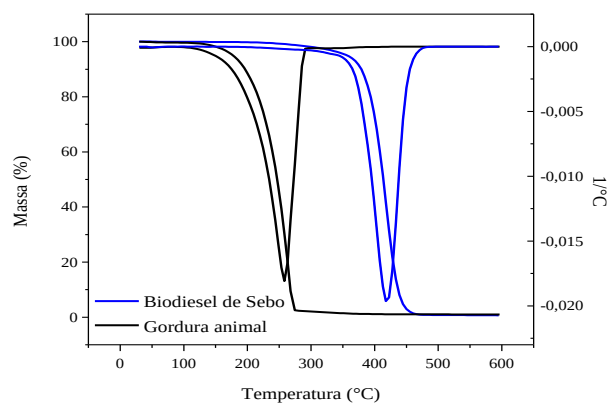


Gráfico 1. Curvas da TG/DTG do sebo bovino e do seu biodiesel

Tabela 3: Intervalo de temperatura, temperatura do pico máximo, perdas de massa e massa residual correspondente às curvas TG/DTG do sebo bovino e seu biodiesel.

AMOSTRAS	T(°C)	T máx (°C)	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL (%)
Sebo Bovino	304-500	422	97.2	2.8
B100 de Sebo	120-310	258	97.6	2.4

Em relação à estabilidade oxidativa medidas no Rancimat, para o sebo bovino e seu respectivo biodiesel observou-se um súbito incremento nas curvas, no qual é determinado o ponto de inflexão (PI), como mostrada na figura 2. Ao comparar o tempo de indução em diferentes temperaturas, nota-se que à medida que se aumenta a temperatura, o tempo de indução diminui, isto por que o processo oxidativo é acelerado pela temperatura. O biodiesel estudado encontra-se dentro das normas exigidas, que é de 6 h, para ensaios realizados na temperatura de 110° C. Comportamento este esperado, uma vez que este apresenta uma maior quantidade de compostos saturados em relação aos insaturados (Vide tabela 2), o que aumenta a estabilidade oxidativa, visto que a cinética do processo oxidativo é facilitada nas duplas ligações. As extrapolações do B100 na temperatura de 25°C, foi realizada, no intuito de verificar como estes biocombustíveis resistiriam à oxidação nessa temperatura e o tempo em meses que poderiam ser armazenados. Foi medido também o tempo de indução, na temperatura de 40° C, para poder avaliar como se comportaria o tempo de indução e o armazenamento em cidades que apresentam altas temperaturas. Os tempos de indução foram de 3,48 e 1,09 respectivamente. O tempo de vida útil destes para serem armazenados nessas temperaturas sem sofrerem o processo oxidativo, foi de aproximadamente 4 meses para o biodiesel da temperatura de 25°C e de 1 mês na de 40°C, o que demonstra um tempo relativamente curto, sendo desta forma necessário se estudar métodos para aumentar este tempo de estocagem.

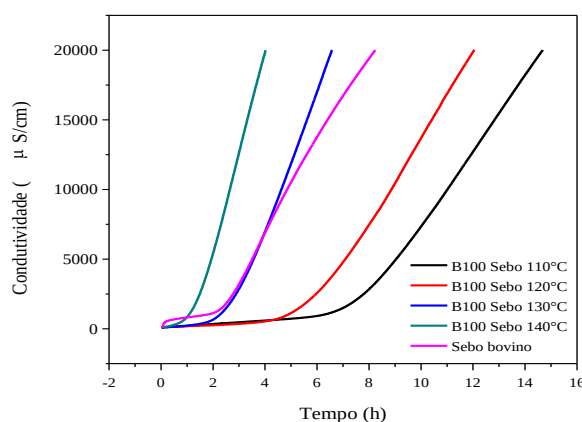


Figura 2. Curvas do Rancimat , sobrepostas do sebo bovino e biodiesel metílico de sebo.

Conclusões

Os biodiesel sintetizado encontra-se dentro dos padrões exigidos pela norma em todas as propriedades analisadas, tanto nas propriedades físico-químicas, como no teor de éster obtido.

Em relação ao estudo da estabilidade térmica, observou-se que o B100 apresenta uma estabilidade térmica inferior a gordura animal que lhe deu origem. No tocante a estabilidade oxidativa, pode-se constatar que apesar do biodiesel de sebo apresentar resultados dentro do exigido pela norma européia, o seu tempo de vida útil para serem esticados nas temperaturas de 25 e 40°C, são relativamente curtos, o que mostra a necessidade de serem desenvolvidos estudos para sanar esse problema.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ANP, PRH-30 e à FINEP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, A.A.F. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicos espectroscópicos. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 13.3.2008 . Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 ago. 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo. Available at: <<http://www.anp.gov.br>>. Accessed 29 de abril de 2011.

ÖNER, C., ALTUN, S. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. Applied Energy.v.86,p.2114–2120, 2009.

IMAHARA, H; MINAMI, E; SAKA, S.Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. Fuel,v. 85, p.1666-1670, 2006.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. 2008. f.147 Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Porto Alegre, Porto Alegre, RS, 2008.

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

SANTOS AGD, ARAUJO AS, CALDEIRA VPS, FERNANDES Jr. VJ, SOUZA LD, BARROS AD, Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil and its respective biodiesel. Thermochemica Acta.v.506,p. 57–61,2010.

STAMOTELOS, A.M. A review of the effect of particulate traps on the efficiency of vehicle diesel engines. Energy Convers, v.38, p. 83-99, 1997.

ZHENG, S. et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biom. & Bioenergy*, v.30, p. 267-272, 2006.