

Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja

Silmara Furtado da Silva¹, Claudia Cristina Dias¹ e Maria Letícia Murta Valle¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola de Química
Email: murta@eq.ufrj.br

RESUMO

A degradação oxidativa do biodiesel depende de diversos fatores, dentre eles, da matéria prima utilizada, do grau de insaturação e dos contaminantes, como por exemplo, os metais. Como consequência está o aumento da viscosidade e a elevação da acidez o que resulta na produção de gomas e de compostos poliméricos indesejáveis. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito dos metais cobre, ferro, zinco e ligas metálicas (aços inox – 13Cr, 22Cr e 316L - e aços carbono – N80 e P110) sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, puro e em mistura com antioxidantes. Foram estudados dois antioxidantes comerciais, com e sem desativador de metais. A estabilidade à oxidação do biodiesel pode ser aumentada pela adição de antioxidantes. A escolha do antioxidante mais adequado está relacionada a diferentes fatores: composição química do antioxidante, tipo de biodiesel empregado e impurezas presentes. Os testes de estabilidade à oxidação foram realizados no equipamento RANCIMAT 743 da Metrohm, segundo os procedimentos da norma EN 14112. Dos metais puros utilizados, o Cu foi o que provocou um maior decréscimo na estabilidade do biodiesel, seguido do Fe e do Zn. Em relação aos aços avaliados, percebe-se que o cromo atua de forma significativa na redução do tempo de indução do biodiesel de soja, sugerindo que os aços carbono são os mais adequados. Mesmo na presença de antioxidantes houve uma redução significativa no tempo de indução em função da presença dos metais.

Palavras-chaves: biodiesel, estabilidade, oxidação, metais, antioxidante

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel tem crescido no Brasil da mesma forma que as perspectivas para o seu uso comercial, entretanto, é grande a preocupação com relação à sua resistência à degradação oxidativa. A dupla (ou duplas) ligação presente na estrutura química do biodiesel confere à molécula um elevado nível de reatividade com o oxigênio, principalmente, quando colocado em contato com o ar, umidade, metais, luz e calor ou mesmo ambientes contaminados por microrganismos. Assim, o armazenamento do biodiesel por períodos

prolongados pode levar à degradação das suas propriedades comprometendo a qualidade do combustível. A intensidade desta degradação depende da matéria prima utilizada, do grau de insaturação dos alquilésteres que o compõem e do processo de produção utilizado. Como consequência está o aumento da viscosidade e a elevação da acidez o que resulta na produção de gomas e compostos poliméricos indesejáveis.

Os contaminantes metálicos catalisam a oxidação de radicais livres de ácidos graxos insaturados e dos ésteres metílicos destes ácidos. Estas moléculas são altamente reativas

porque contêm hidrogênios bis-alílicos, precursores de radicais livres, os quais reagem com o oxigênio para formar hidroperóxidos. Os metais atuam como catalisadores da decomposição dos hidroperóxidos, acelerando a auto-oxidação ^[1, 2]. Uma das principais fontes de contaminação do biodiesel são os tanques de estocagem. A capacidade de solvência do biodiesel faz com que sedimentos permaneçam solúveis no combustível. Outras fontes potenciais são o óleo utilizado na esterificação e a contaminação resultante do processo de fabricação.

A estabilidade à oxidação pode ser caracterizada pelo período de indução obtido quando amostras de biodiesel são submetidas a um processo de oxidação acelerado, método RANCIMAT ^[3], no qual se baseia a norma europeia EN 14112, proposta pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis (ANP) para a especificação do B100. O período de indução (ou tempo de indução) é um parâmetro comparativo utilizado no controle de qualidade de matérias primas e de processos. Os limites estabelecidos na legislação brasileira são iguais aos da norma europeia EN 14214 (6 horas).

O método RANCIMAT, permite avaliar os diferentes tipos de óleos e de biodiesel quanto a alterações na composição em ácidos graxos e à eficiência da adição de antioxidantes e de contaminações ^[4, 5]. O período de indução determinado por este método pode ser correlacionado a diferentes parâmetros de controle de qualidade do produto tais como: índice de peróxido, índice de anisidina, viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros ^[5, 6]. Este método, muito mais rápido, pode substituir os testes de longa duração nos quais são avaliados os

efeitos dos metais dos tanques de armazenamento ^[7].

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de contaminantes metálicos sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja na presença de antioxidantes, com e sem desativador de metais, utilizando o método RANCIMAT. Foram utilizados metais os metais de transição em pó (cobre, ferro e zinco) e corpos de prova de aço (N80, P110, 316L, 13% Cr e 22% Cr).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado biodiesel de soja produzido em uma planta piloto (teor de H₂O < 500 ppm) e dois antioxidantes (A e B) comerciais usados para estabilizar biodiesel: o A com desativador de metais e o B sem desativador. O antioxidante A contém, como desativador de metais, uma amina aromática e o B o 2,6 di-terbutil-fenol. Em todos os testes foram utilizados 2000 ppm de antioxidante.

Os metais, cobre (Cu em pó PA), ferro (Fe reduzido) e zinco (em pó PA) foram adquiridos na firma Vetec Química Fina. As ligas metálicas utilizadas foram os aços-carbono P110 e N80 e os inoxidáveis 316L, 13Cr e 22Cr, cuja composição está na Tabela 1, em forma de corpos de prova de dimensões: 20 mm x 8 mm x 5mm. Os corpos de prova foram produzidos a partir de chapas comerciais e não sofreram nenhum tratamento químico adicional a não ser a retirada de resíduos orgânicos na superfície, com o uso de solventes. Postos na célula de oxidação estes ficavam imersos no biodiesel, como mostrado na Figura 1.

Os ensaios de estabilidade foram realizados de acordo com o método EN 14112 (RANCIMAT). Segundo o método a amostra (3 g) é envelhecida a 110 °C passando-se uma

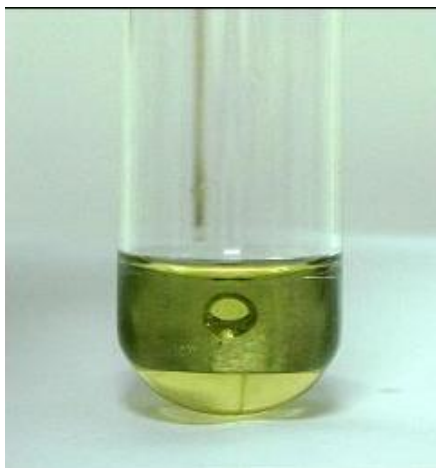


Figura 1: Célula de oxidação com corpo de prova de metal.

Tabela 1 - Composição química dos aços (%p/p)⁽¹⁾

Aços	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
P110	0,13	0,67	0,001	*	*	*	*	1	*
N80	0,028	1,48	0,015	0,015	0,17	*	*	0,2	0,1
316L	0,08	2	0,045	0,03	1	*	12	16-18	2,5
13 Cr	0,19	0,5	0,013	0,001	0,15	0,008	0,191	13,72	0,001
22 Cr	0,024	1,16	0,027	0,003	0,63	0,075	4,84	23,91	3,02

C-carbono Mn-manganês P-fósforo S-enxofre Si-silício Cu-cobre Ni-níquel
Cr-cromo Mo-molibdênio

⁽¹⁾Classificação API

corrente de ar em fluxo constante (10 l/min). Os gases efluentes são coletados em água destilada cuja condutividade é monitorada continuamente. O período de indução ou tempo de indução (TI) é o tempo decorrido entre o início do teste e um aumento súbito na condutividade e é expresso

em horas. Todas as determinações foram feitas, pelo menos, em duplicata e os valores reportados são os valores médios destas determinações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Metais em pó: Cu, Fe e Zn

Inicialmente foi avaliado o comportamento do tempo de indução do biodiesel de soja na presença de metais sem o antioxidante. Em seguida os mesmos testes foram realizados utilizando misturas biodiesel – antioxidante contendo 2000 ppm do antioxidante A ou do B.

Os resultados indicam um decréscimo do tempo de indução do biodiesel em todas as situações avaliadas (Figuras 2 a 4). Observa-se uma redução no tempo de indução do biodiesel com o aumento da concentração do metal mesmo na presença dos antioxidantes.

Figura 2: Efeito dos metais e dos antioxidantes no tempo de indução do biodiesel.

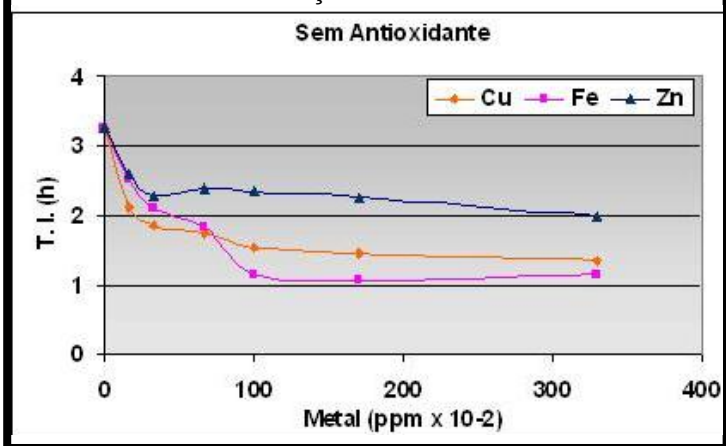


Figura 3: Efeito dos metais no tempo de indução do biodiesel na presença do antioxidante A – com desativador de metais.

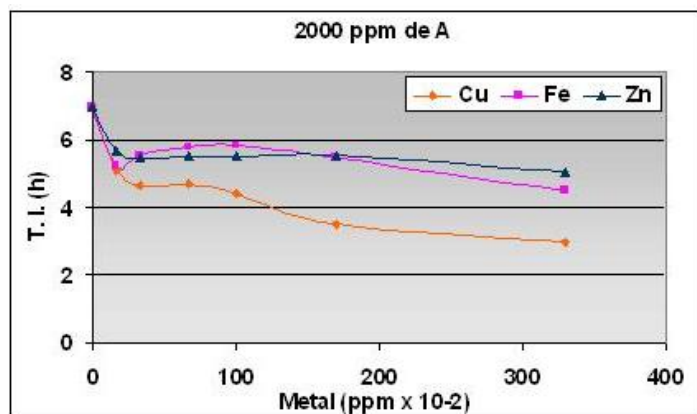
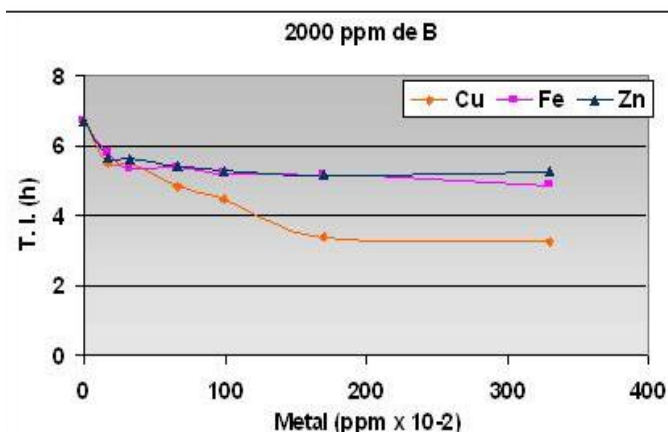


Figura 4: Efeito dos metais no tempo de indução do biodiesel na presença do antioxidante B – som desativador de metais.



Em concentrações de metal inferiores a 0,17% em peso (17×10^2 ppm) as alterações no tempo de indução são mais significativas e, para teores mais elevados, o tempo de indução tende a se estabilizar mostrando a saturação do efeito do contaminante, ou seja, o metal atua como catalisador.

A degradação do biodiesel puro (sem antioxidante) promovida pelo Fe é muito elevada, confirmando a sua atuação (na forma de Fe^{++} e Fe^{+++}) como catalisador de reações de decomposição dos peróxidos formados, durante o processo de oxidação do biodiesel [8]. Para concentrações elevadas (superiores a 70×10^2 ppm) o seu efeito é superior ao do cobre, também este, um catalisador de reações de oxidação. Na presença dos antioxidantes a atividade do ferro é reduzida tornando-se semelhante à do zinco.

O antioxidante aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sendo o mais efetivo o antioxidante A contendo desativador de metais (Figura 5). A variação percentual do tempo de indução (TI %) foi calculada como: $100 \times (TI_0 - TI_{0,17} / TI_0$ onde TI_0 é o tempo de indução do biodiesel sem o metal e $TI_{0,17}$ é o tempo de indução com 0,17 % em peso deste contaminante.

O antioxidante B (2,6 di-tertbutil-fenol) atua de forma mais significativa sobre a ação oxidativa do cobre e o antioxidante A, sobre a do ferro. Entretanto, mesmo em quantidades elevadas (2000 ppm), os dois antioxidantes não impediram a oxidação acentuada do biodiesel de soja.

Corpos de prova: aços-carbono P110 e N80 e inoxidáveis 316L, 13Cr e 22Cr

Foram avaliadas três situações distintas, ou seja, o tempo de indução do biodiesel de soja na presença dos corpos de prova sem o antioxidante e misturas biodiesel – antioxidante contendo 2000 ppm do antioxidante A ou B. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos nas medidas do tempo de indução do biodiesel de soja nos diferentes experimentos.

A redução no tempo de indução do biodiesel puro na presença dos aços foi maior para os aços inoxidáveis (316L, 13Cr e 22Cr) se comparados aos aços carbono (P110 e N80) (Figura 6), provavelmente, em função do cromo presente na composição dos primeiros. A ordem crescente do teor de Cr presente nos aços 13Cr, 316L e 22Cr coincide com a da sua atuação na oxidação do biodiesel. O Ni, Cu e Mo presentes nestes aços atuam, também, como catalisadores de oxidação [2].

Na presença de antioxidantes (Figura 7) mantém-se a tendência de uma maior desativação provocada pelos aços inoxidáveis.

Figura 5: Efeito dos metais no tempo de indução do biodiesel na presença do antioxidante B – sem desativador de metais.

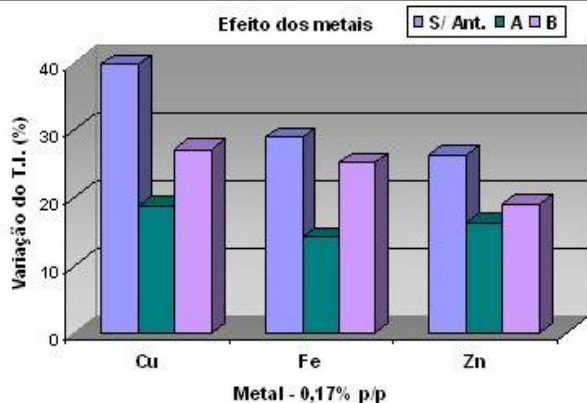


Tabela 2. Tempo de indução do biodiesel na presença de aços carbono e inoxidável

Tipo de aço	Tempo de Indução (h)		
	Sem antioxidante	Com antioxidante	
		A c: desativador	B s: desativador
Branco	3,26	7,00	6,72
N80	1,73	4,66	2,92
316L	0,81	2,87	2,13
P110	1,60	4,06	5,88
13Cr	1,09	4,22	2,80
22Cr	0,51	2,89	3,29

Figura 6: Tempo de indução do biodiesel na presença dos corpos de prova sem antioxidante.

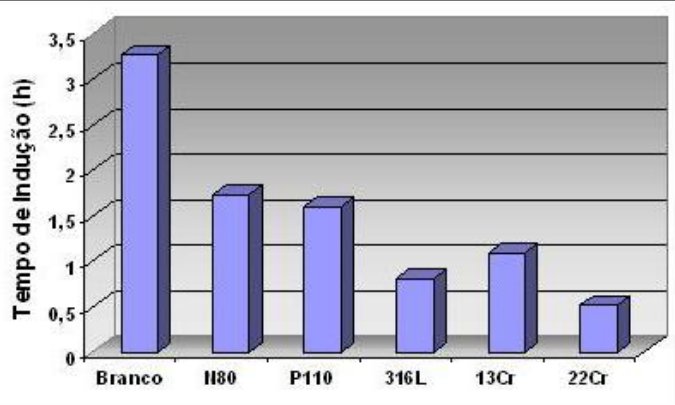
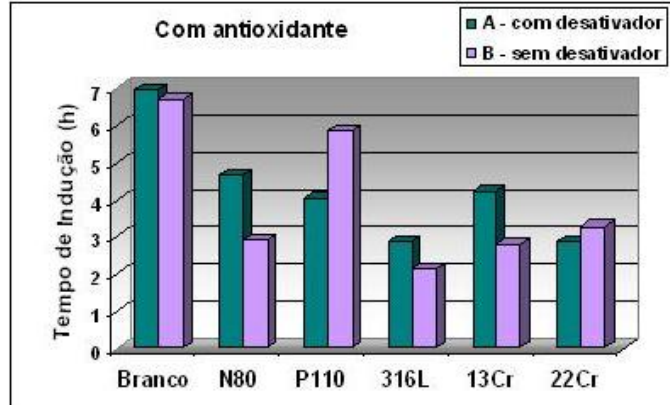


Figura 7: Tempo de indução do biodiesel na presença dos corpos de prova e de antioxidante.



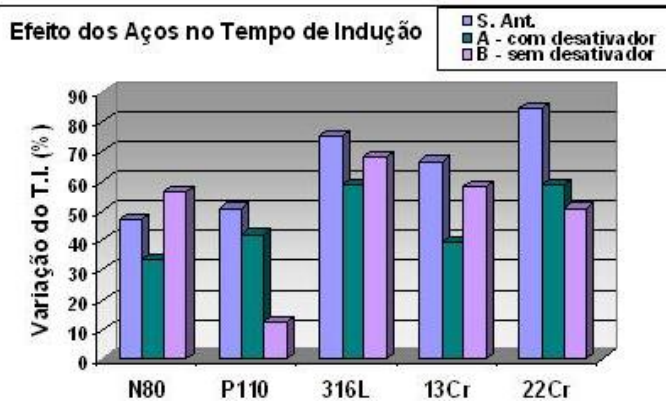
Não existe um padrão de comportamento entre os diferentes aços em função da presença do desativador de metais. A variação percentual do tempo de indução (TI %) para os aços (Figura 8) foi calculada como: $100 \times (TI_0 - TI_A / TI_0)$ onde TI_0 é o tempo de indução do biodiesel sem o corpo de prova e TI_A é o tempo de indução com o corpo de prova.

A ação do aço P110 na redução do tempo de indução do biodiesel é neutralizada, em grande parte, pelo antioxidante B. O antioxidante A, contendo o desativador de metais, possui um efeito menor sobre este aço. Este comportamento é semelhante para o aço 22Cr. Por outro lado, a atuação do antioxidante A sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel, na presença dos aços N80, 316L e 13Cr foi superior à do antioxidante B.

De todos os aços avaliados o P110 é o que se mostrou mais adequado para ser utilizado em contato com o biodiesel de soja. Para este aço é conveniente o uso de um antioxidante, como por exemplo, o 2,6 di-tertbutil-fenol, porém, os desativadores de metais contendo amins aromáticas devem ser evitados. O aço N80 aparece como uma segunda opção sendo que neste caso, o desativador de metais aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

A diversidade na forma de atuação dos antioxidantes A e B sobre os diferentes aços avaliados pode estar relacionada à composição química das ligas. O Mn, Cr e Mo além de catalisadores de reações de oxidação podem formar complexos com as diferentes moléculas constituintes dos antioxidantes, reduzindo a sua atividade.

Figura 8: Variação percentual do tempo de indução em relação ao do biodiesel sem contato com os corpos de prova de aço.



CONCLUSÕES

O contato do biodiesel com metais na forma pura ou em ligas metálicas tende a reduzir a sua estabilidade oxidativa medida pelo tempo de indução, determinado de acordo com a metodologia descrita na norma EN 14112. Dos metais puros avaliados, o Cu foi o que provocou um maior decréscimo na estabilidade do biodiesel, seguido do Fe e do Zn para valores

inferiores a 0,7% em peso do metal. Em geral, a redução da estabilidade é função do teor de metal presente, porém, em alguns casos, observa-se que, a partir de 1,0% deste último, o tempo de indução (TI) permanece constante. Um aumento na concentração do metal não altera o tempo de indução mostrando que este atua como catalisador do processo de oxidação.

A utilização de antioxidantes e do desativador de metais aumenta a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja quando na presença dos metais. Este efeito é mais pronunciado no Fe, porém, em nenhuma das situações avaliadas a atuação dos aditivos foi suficiente para neutralizar o efeito negativo destes metais sobre a estabilidade do biodiesel.

Em relação aos aços avaliados, percebe-se que o cromo atua de forma significativa na redução do tempo de indução do biodiesel de soja, sugerindo que os aços mais adequados para serem usados nos tanques de armazenamento, processos de produção etc. são os aços carbono. Mesmo na presença dos antioxidantes houve uma redução significativa no tempo de indução dos aços avaliados sendo que o P110 foi o que se mostrou o mais adequado para ser usado em contato com o biodiesel de soja.

A estrutura química dos antioxidantes é complexa, o que possibilita a interação e reação dos seus componentes com os metais e o biodiesel. A utilização de antioxidantes contendo desativadores de metais não significa, necessariamente, uma maior estabilidade. Considerando que os antioxidantes avaliados são produtos comerciais com ampla utilização no mercado exterior, pode-se concluir que a atuação destes produtos está, também, relacionada ao tipo de biodiesel empregado, ou seja, da oleaginosa utilizada como matéria prima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KNOTHE, G.; DUNN, R.O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 80 (2003) 1021-1026.
- [2] Clark B, Wang A , Salley S O, Simon K Y, Catalytic Effects of Transition Metals on the Oxidative Stability of Various Biodiesels 2007 AIChE Annual Meeting November 4 – 9 (2007) Salt Lake City, Utah
- [3] FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. *Química Nova*, 28, nº 1, (2005)19 – 23.
- [4] CAVALCANTI, E.; LUTTERBACH, M.; BARRETO, A.; TOMACHUK, C.R.; FERRAZ, O.B. Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Anais, (2006) 201-206.
- [5] Stability of Biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems. Presentation of the Biostab Project Results. Austria: BLT Wieselbur (2003).
- [6] Lacoste, F. e Lagardere, L. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using RANCIMAT test. *European Journal of Lipid, Science and Technology*, 105, (2003) 149-155.
- [7] Sarin A, Arora R, Singh N P, Sarin R, Sharma M, Malhotra R K, Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel *Energy* 34 , (2009) 1271–1275
- [8] SwRI Project nº 08-10721. Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. Agosto de 2005.