



Antioxidantes para biodiesel

Tatiana S Barbosa

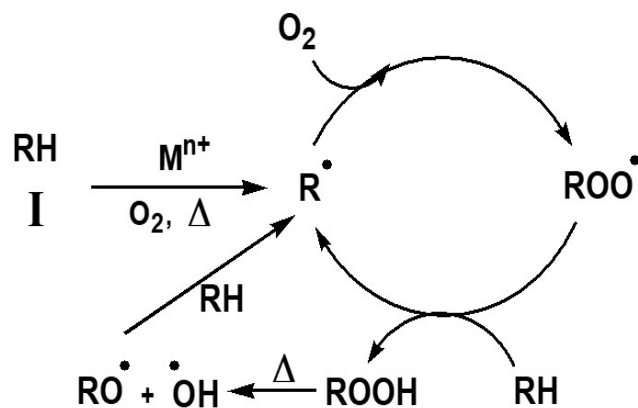
Tatiana.barbosa@suez.com

(51) 98165 9854



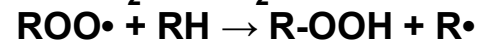
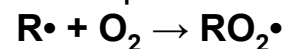
Mecanismo

Ciclo de oxidação por indução de radical livre



Instabilidade oxidativa inicia com uma reação de iniciação de radical livre : $RH \rightarrow R^\bullet$

Seguida por reações de propagação que envolvem peróxidos e hidro-peróxidos :



Seguida por reação de terminação que produz aldeídos, álcool e ácidos carbonícos :



Ponto chave : Oxidação cataliza mais oxidação

Outros fatores

- antioxidantes naturais como tocofenóis (sebo e óleo de palma tendem a ser mais estáveis que óleo de soja).
- Presença de água
- Contato com oxigênio (tanques)
- Presença de metais irão reduzir a estabilidade oxidativa por catalise.
 - Ferro e Cobre > 1 ppm (grave > 10 ppm)
- Solvência em diesel de petróleo : remoção de enxofre via HDT produz petro diesel com menor solvência para remoção de sedimentos ou gomas.
- Luz do sol : não estocar biodiesel em containers ou tanques com luz (exemplo : containers de polietileno , amostras de laboratório).



Indicadores de severidade : Petro diesel utilizados por SUEZ como referencia para instabilidade

- Sólidos Filtraveis, ptb
- Gomas Existentes (G.E.), mg/100g
- Gomas Potenciais, mg/100g
- Bromo Total, gBr/100g
- Carbonilas, ppm
- Nitrogenio Pirrolítico, ppm
- Nitrogenio Básico, ppm
- Acido Total, mgKOH/g
- Enxofre Mercaptano, ppm
- Metais (qualquer),ppm

Pilares de tratamento: mecânico, operacional e químico

Gerenciar a estabilidade do biodiesel na forma **mecânica**:

- Minimizar entrada de oxigênio
 - projetos de tanques de armazenamento e sistemas de carregamento que minimize a entrada de ar
- Nunca exponha o biodiesel ao cobre, zinco ou quaisquer ligas de metal amarelo (verificar metais utilizados em toda planta e alimentação de vapor).
- Tanques de armazenamento de tinta brancos para reduzir a temperatura
- Sempre bloqueie qualquer exposição solar
- Drenagem de água em todos os tanques de armazenamento
- Monitorar crescimento biológico

Instale respiradores dessecantes para reduzir a condensação em tanques de armazenamento

Escorra, limpe e inspecione os tanques de armazenamento pelo menos anualmente .



OPERACIONAL :

Gerenciar a estabilidade do biodiesel na forma **operacional** :

A estabilidade, medida pelo teste de Rancimat, tem um erro de teste significativo:

Repetibilidade +/- 5%

Reprodutibilidade +/- 11%

A estabilidade do Rancimat pode diminuir rapidamente:

- 20-40% em 2-3 semanas de exposição ao ar e luz à temperatura ambiente
- 10-20% em uma garrafa aberta em um banco de laboratório em apenas 2 semanas

Minimizar a contaminação da água

Manter baixo teor de ácidos, glicerina e sabão

QUIMICO :

- Muitos anti-oxidantes estão disponíveis
 - TBHQ e BHT são os mais utilizados
- Anti-oxidantes tipo PDA podem causar problemas de cor
 - O corante vermelho é usado para denotar o status de enxofre e imposto
- Considerar uso de vários antioxidantes em efeito sinérgico
- Considerar uso de quelantes de metais para aqueles biodiesel com alto teor de ferro e cobre
- Atentar para considerações de EHS (manuseio de antioxidantes, pó)

OSHA Specified Hazards:

Combustible dust

May form combustible dust concentrations in air.

Warning label items including precautionary statements

Other information

Dust Explosion Description Number

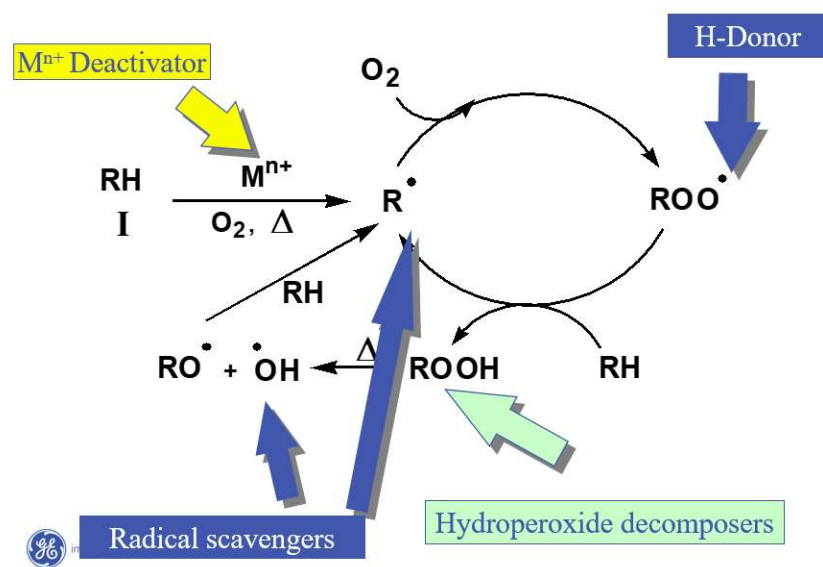
375 m.b_/s (ASTM E1226-94e)

Kst:

Dust Explosion Class:

St 3 - very strong explosion

Antioxidantes



Aplicação de antioxidante

- Melhor prática é adicionar pequena quantidade de inibidor de oxidação de forma continua
- Aplicar pequena dose de antioxidante mesmo quando a estabilidade inicial está acima do mínimo exigido
- crítico se os tanques de armazenamento não tiverem cobertura de N2
- Aplique antioxidantes o mais cedo possível ao novo biodiesel – na planta (antes da tancagem)
- Anti-oxidantes não removerão os danos de oxidação existentes
- A eficácia é sempre melhor em combustível novo

Aplicação de antioxidante

- Alguns anti-oxidantes têm preocupações com cristalização (mesmo a temperatura ambiente $< 10^{\circ}\text{C}$)
- Inflamabilidade pode ser uma preocupação – atentar para tipos
- Boa mistura é sempre desejada – aplicar produto liquido (não dosar antioxidantes sólidos)
- Injetar a montante de uma bomba de biodiesel
- De preferencia dosagem automática em função da vazão
- Controle de taxa de tratamento anti-oxidante é vital!
 - Muito baixo, resulta em pouca estabilidade
 - Muito alto, resulta em custos excessivos
- Monitore e relate regularmente a estabilidade à oxidação
- Analise as tendências , Identifique e resolva a causa raiz do desvio
- Reconhecer a necessidade potencial de alterar a meta de taxa de tratamento
 - Mudança na matéria-prima ? (mistura soja / soja / sebo)
- Monitorar e reportar regularmente o uso de inibidor de oxidação versus alvo

Monitoramento online

- Faça da oxidação uma prioridade

Data	Hora	ppm antioxidante	TE
24/10/17	23:30h	160	3.03h
25/10/17	08:15h	160	10.3h
25/10/17	23:40h	160	5.46h
26/10/17	10:50h	160	2.20h
26/10/17	13:50h	160	0.47h
27/10/17	08:50h	Edra	8.18h
27/10/17	08:10h	160	11.35h
27/10/17	19:50h	160	5.75h
28/10/17	13:30h	160	2.30h
28/10/17	20:25h	160	5.55h
29/10/17	08:11h	160	7.10h
29/10/17	15:29h	160	7.51h
27/10/17	09:00h	Sem antioxidante	6.09h
30/10/17	08:30	Expedição	9.94h



Aplicação : equipamentos fornecidos



Container base + refil



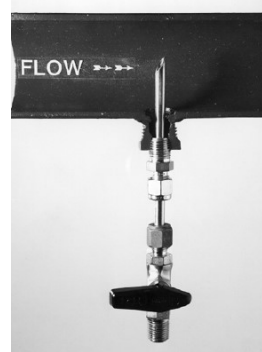
Transferencia de produto de refil para base



Bacia de contenção



Flauta para amostragem em tanques



Spray de injeção de antioxidante



Medidor de vazão



Monitoramento de nível bas
via celular



Spec-Aid* BIO9000 Series

- Spec-Aid BIO9400 – Antioxidante com quelante de metais
- Spec-Aid BIO9401 – Antioxidante com 3 ativos
- Spec-Aid BIO9402 – Antioxidante com 2 ativos com passivador de metais



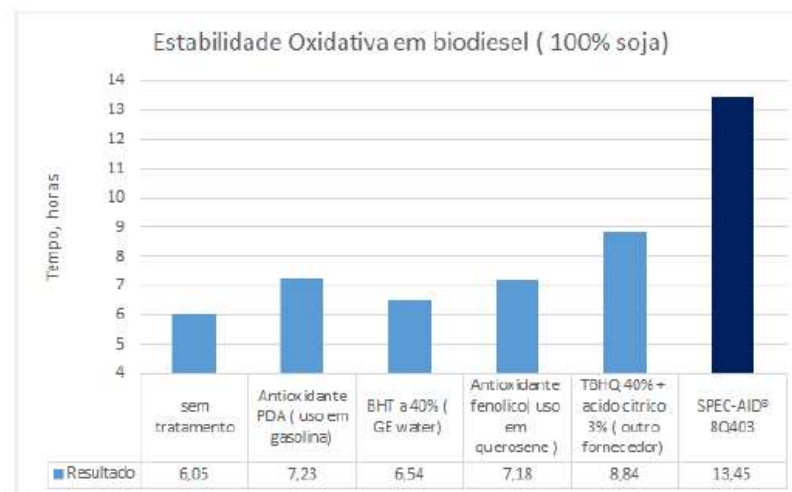
Confidencial



Teste em laboratório :

- Resultados variam de planta para planta

Sem tratamento 0 ppm :	7,5 h
SPEC-AID PDA - 156 ppm :	8,24h
SPEC-AID Aminico - 152 ppm :	9,07h
SPEC-AID Fenolico- 142 ppm :	7,74h
SPEC-AID BHT - 145 ppm :	8,42h
SPEC-AID TBHQ - 155 ppm :	12,98h



Concluindo :

- O biodiesel é mais instável do que o petro diesel hidrotratado
- Atentar para efeito sinérgico de oxidação do biodiesel e petrodiesel quando combinados
- Essa instabilidade pode resultar em reclamações de qualidade e responsabilidade significativa para produtores e revendedores de biodiesel.
- A estabilidade do biodiesel pode ser eficientemente gerenciada através de melhores práticas mecânicas, operacionais e químicas
- O produtor de biodiesel deve reconhecer a estabilidade como prioridade!



Antioxidantes para biodiesel

Tatiana S Barbosa

Tatiana.barbosa@suez.com

