

AValiação DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BLENdas DE ÓLEO DIESEL/BIODIESEL UTILIZANDO COMO TÉCNICAS ANALÍTICAS A TERMOGRAVIMETRIA E O RANCIMAT

Ana L. A. Pessoa¹, Andressa C. S. Lima¹, Bruna F. Urbano¹, Jairan G. Santos¹, Julia A. Lopes¹, Jillino B. Silva¹, Valter J. Fernandes Junior¹, Antonio S. Araújo¹

¹ Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, 59078-970, Natal RN

Palavras-Chave: Térmica, Oxidação, Degradação.

Introdução

O biodiesel é produzido a partir de uma diversidade de matérias-primas derivadas de óleos vegetais e gorduras animais, sendo amplamente empregado em misturas com gásóleo para combustão em motores de ciclo diesel (Knothe et al., 2006). No Brasil, essa alternativa surge para reduzir a dependência em derivados do petróleo e as emissões de CO_2 tornando-se menos poluente. O biodiesel neste cenário, torna-se uma alternativa viável, visto que o território brasileiro possui uma grande disponibilidade de biomassa (Lora; Venturini, 2012).

No país, o qual é o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, a meta a ser alcançada até o ano de 2030 é que o diesel comercializado tenha 20% de biodiesel, conforme o projeto combustível do futuro, Lei nº 528, de 2020 (BRASIL, 2020). Com metas estipuladas conforme a Resolução CNPE nº 8/2023 para aumentar a porcentagem, ocorreu em março de 2024 um crescimento da concentração de biodiesel no diesel, o qual teve um aumento de 12% para 14%. E, além disso, já está decidido que haverá um aumento para 15% no primeiro semestre de 2025.

Atualmente percebe-se que é essencial analisar o impacto do aumento do teor de biodiesel no diesel para os motores movidos com esse combustível. Segundo Knothe et al. (2006), o biodiesel, ao oxidar-se em contato com o ar, perde suas qualidades, gerando espécies que deterioram o combustível, levando à formação de produtos insolúveis que podem entupir as linhas e bombas do motor. Tais produtos gerados no processo causam prejuízos econômicos para a indústria, podendo ser evitados com o uso de antioxidantes, que atuam no processo de oxidação do Biodiesel, retardando a formação dos radicais livres formados em uma das etapas da reação (Oliveira; 2019). Desta forma, é importante aprimorar e desenvolver ferramentas para o estudo e avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas blendas.

O objetivo deste trabalho é utilizar a termogravimetria como ferramenta para a avaliação da estabilidade oxidativa de blendas diesel/biodiesel. Será utilizado o método cinético integral a múltiplas razões de aquecimento (Flynn e Wall, 1966) para estudar-se a degradação térmica oxidativa destas blendas, determinando-se os valores de E_a relativa, comparando com parâmetros de OIT (determinados pelo método Rancimat). Para tanto, a justificativa desta pesquisa centraliza-se na avaliação do impacto do aumento do teor de biodiesel no óleo diesel em sua estabilidade.

Material e Métodos

1. Preparação das blendas de diesel tipo A e biodiesel

A preparação das blendas se deu por cálculos de porcentagem massa/volume na quantidade de um litro nos percentuais aproximados de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de biodiesel, B10, B20, B30, B40 e B50, respectivamente, incluindo também a amostra de 0% (óleo diesel A - sem biodiesel). As amostras foram armazenadas em refrigerador, na faixa de temperatura entre 7°C e 13°C, respeitando os parâmetros de armazenamento de diesel B conforme a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2. Estabilidade oxidativa

O aparelho utilizado é o de modelo “893 Professional Biodiesel Rancimat”, da marca Metrohm. O método utilizado fornece a medida da reserva de oxidação que a mistura de diesel e biodiesel apresentará quando exposta aos fatores constantes de calor e oxigênio. Durante o processo, um fluxo de ar isento de umidade entra em contato com a amostra contida em um recipiente de reação fechado e aquecido a temperatura constante de 110°C.

Altamente voláteis, os produtos de oxidação secundária (em sua grande maioria ácido fórmico e ácido acético) são transferidos para o vaso de medição com o fluxo de ar, onde são absorvidos na solução de medição (água destilada). Os ácidos orgânicos podem ser detectados devido a um aumento da condutividade. O método é aceito para biodiesel e misturas de biodiesel em vários padrões nacionais e internacionais pelas normas: EN 15751, EN 14112 e ASTM 6751.(Manual do equipamento, v5,2024).

O tempo necessário para que haja a formação desses produtos secundários é chamado de tempo de indução ou tempo de indução oxidativa (OIT) e é representado graficamente pelo ponto de inflexão na curva tempo (h) x condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (Almeida, 2018).

Além do uso para coleta de dados quanto a estabilidade oxidativa referente às amostras, o equipamento e seu respectivo método de ensaio foram utilizados para realizar o envelhecimento acelerado de pequenas porções das amostras, possibilitando uma oxidação facilitada pela exposição constante ao oxigênio.

3. Termogravimetria

Após a realização dos ensaios de estabilidade oxidativa, que provocaram o envelhecimento das blendas pela ação do oxigênio, seus respectivos resíduos foram coletados e utilizados para dar seguimento à análise TG das curvas. Para tanto, optou-se pela utilização das borras das amostras com valores extremos de teor de biodiesel, com 10% e 50%.

O equipamento para a obtenção das curvas de termogravimetria foi o TGA/DSC, modelo STD 600, da marca TA Instruments, utilizando cadinho de alumina, com tampa perfurada, em atmosfera dinâmica de ar. Com auxílio de uma micropipeta, foram adicionados 10 miligramas da amostra no cadinho, analisadas às razões de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. A termogravimetria oferece um método rápido para determinar o perfil de decomposição térmica de um material. Este método de teste pode ser usado, inclusive, para estimar o tempo de vida útil dos materiais (ASTM E1641).

Resultados e Discussão

As amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades de massa específica (Kg/m^3), ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$), teor de enxofre (mg/Kg) e teor de biodiesel (%). Os ensaios foram realizados em duplicata, exceto pelo ponto de fulgor. Tais valores obtidos são apresentados em média aritmética, conforme a tabela 01:

Tabela 01: Caracterização físico-química

	0%	10%	20%	30%	40%	50%
Massa específica (Kg/m^3)	832,12	837,07	842,04	847,09	852,26	857,42
Ponto de fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	48,0	49,0	51,0	52,0	57,0	60,0
Teor de enxofre (mg/Kg)	5,644	5,362	4,908	4,748	4,336	4,053
Teor de biodiesel (%)	0	9,4	20,2	29,1	38,4	49,8

Fonte: Autoria própria

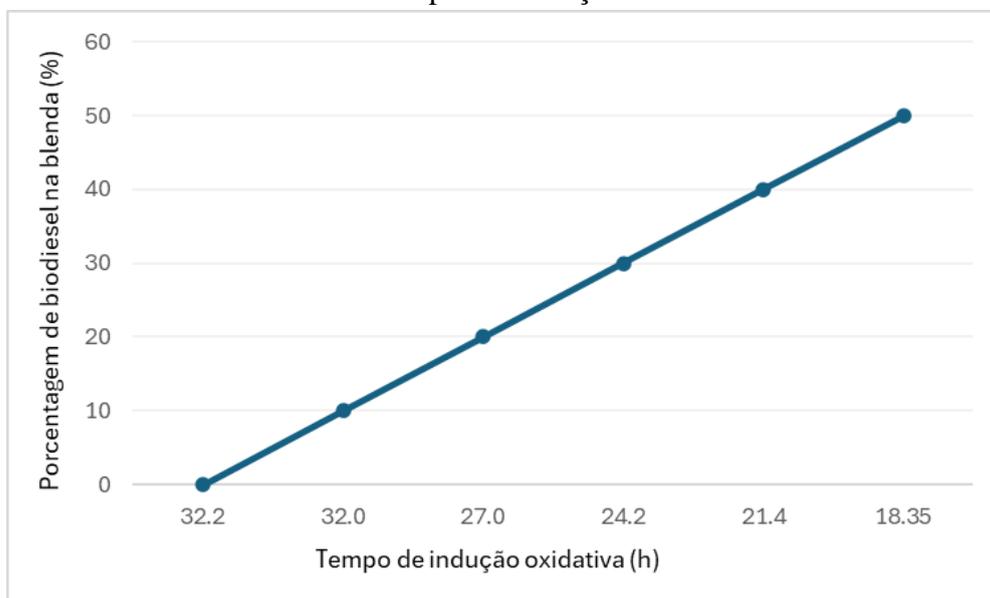
Por meio da caracterização das amostras, decorrente dos ensaios realizados, pode-se ressaltar uma tendência ao aumento de densidade e ponto de fulgor diretamente proporcionais ao

aumento do teor de biodiesel contido nas amostras. Quanto ao teor de enxofre, este se encontra relacionado de forma inversamente proporcional.

O ensaio de teor de biodiesel foi realizado utilizando-se um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho (FTIR) modelo Spirit-T, marca Shimadzu, com janelas de Ca_2F , confirmando os teores empíricos das blendas preparadas. Os valores sofrem uma variação de no máximo 1,6% do inicialmente calculado, gerando uma boa margem para os ensaios que se seguem.

No ensaio de estabilidade oxidativa foi possível observar que no decorrer do tempo, à medida que as blendas reagem com oxigênio, as curvas do gráfico apresentam rápido aumento do coeficiente angular, indicando qual o período de tempo a amostra pode ser exposta ao ar sem apresentar indícios de degradação. Em decorrência disso, a formação do resíduo após este período de indução oxidativa, torna-se significativo.

Gráfico 01: Relação das amostras com diferentes porcentagens de biodiesel e seus respectivos tempos de indução.



Fonte: autoria própria

Os resultados apontam, em horas, a estabilidade oxidativa obtida para cada amostra, conforme seu teor de biodiesel. Dessa forma, compactuando com a literatura, pode-se observar que a estabilidade das amostras de 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% diminui à medida em que o percentual de biodiesel na blenda aumenta. Assim, em uma relação inversamente proporcional, à medida que a porcentagem de biodiesel aumenta, a sua estabilidade diminui. Isso acontece devido a presença de ácidos graxos insaturados, tendo maior facilidade em oxidar (Almeida; 2018).

Quanto ao ensaio termogravimétrico, foram avaliadas amostras de resíduos obtidos a partir das blendas B10 e B50 (porcentagem de biodiesel de 10% e 50%, respectivamente). Utilizou-se atmosfera dinâmica de ar e as razões de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$, uma vez que a natureza desta degradação está intimamente relacionada à estabilidade térmica (Li et al, 2019). Dessa forma, a determinação da Energia de ativação aparente foi feita na região de maior velocidade de degradação (ponto de inflexão da curva TG), correspondente a uma conversão de 40%. Por meio das curvas TG integrais, foram calculados os valores da energia de ativação aparente de $45,3 \text{ kJ/mol}$ para a blenda com 10% de biodiesel e de $31,0 \text{ kJ/mol}$ para a blenda com 50% de biodiesel, como apresentado na tabela a seguir:

Tabela 02: Relação de conversão por energia de ativação referente à amostra de 10%

Conversão (%)	Energia de ativação (kJ/mol)
10	45.1
20	45.3
30	45.2
40	45.3
50	45.6
60	46.3
70	47.5

Fonte: autoria própria

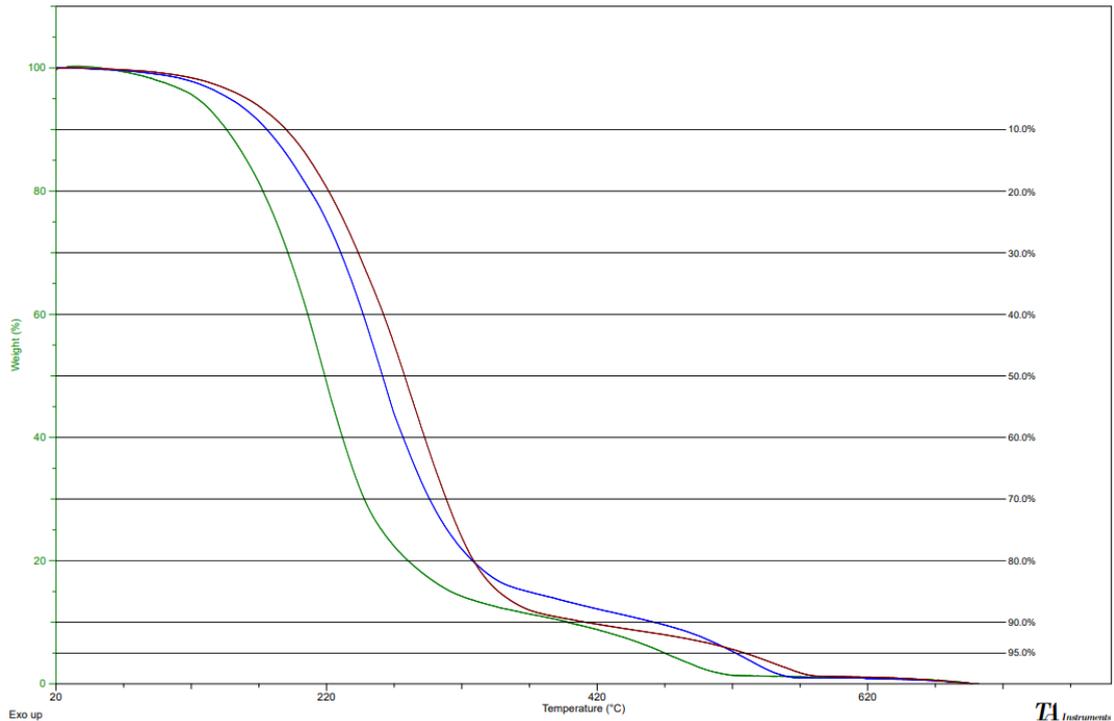
Tabela 03: Relação de conversão por energia de ativação referente à amostra de 50%

Conversão (%)	Energia de ativação (kJ/mol)
10	35.0
20	30.2
30	30.2
40	31.0
50	31.6
60	32.3
70	36.8

Fonte: autoria própria

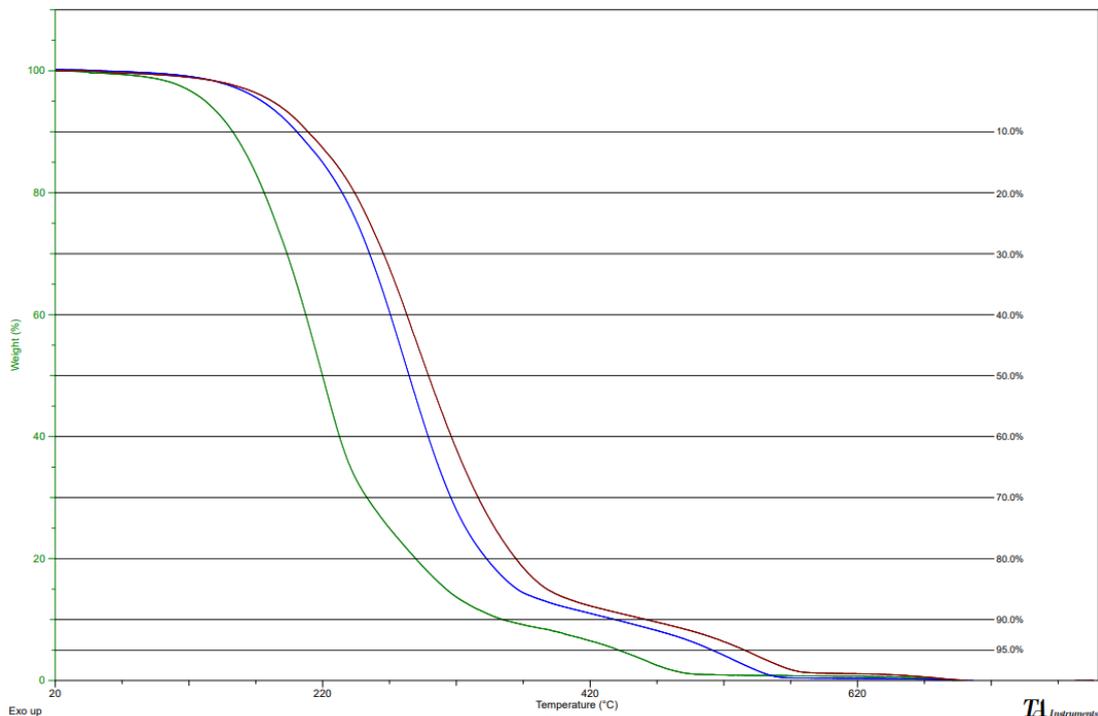
Os dados das tabelas acima foram extraídos a partir do tratamento dos gráficos resultantes das três razões de aquecimento. Para isso, as curvas integrais foram sobrepostas e suas respectivas energias de ativação aparente calculadas.

Figura 01: Representação das três curvas termogravimétricas sobrepostas referentes à blenda com 10% de biodiesel, nas razões de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min.



Fonte: autoria própria

Figura 02: Representação das três curvas termogravimétricas sobrepostas referente à blenda com 50% de biodiesel, nas razões de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min.



Fonte: autoria própria

Os ensaios físico-químicos realizados seguiram as normas da ISO/IEC 17025/2017, assegurando a qualidade dos resultados obtidos, atendendo também às especificações atualizadas da Resolução ANP N° 968/2024 para óleos diesel, fazendo o uso da norma ASTM D4057: Standard Practice For Manual Sampling Of Petroleum Products

Conclusões

O presente trabalho possibilitou a avaliação da estabilidade térmica de blendas diesel/biodiesel e de seus resíduos de oxidação, utilizando a termogravimetria e o Rancimat como técnicas analíticas. O Rancimat mostrou que o tempo de indução oxidativa (OIT) diminui à medida que o teor de biodiesel aumenta em cada blenda. Comparando o valor do OIT para o diesel A, percebe-se que ele sofre redução superior a 40%, decrescendo de 32 para 18 horas quando adicionamos um percentual de 50% de biodiesel à blenda. Isso nos indica a importância do controle da estabilidade oxidativa das blendas, uma vez que a mesma é fortemente afetada pelo teor do biocombustível na mistura. Este tipo de avaliação pode ser determinante para a eventual escolha do uso de antioxidantes para garantir a conservação adequada destes combustíveis durante seu armazenamento e consumo.

De maneira complementar, os dados termogravimétricos demonstram que o resíduo decorrente da oxidação das blendas B10 e B50 possuem estabilidade térmica diferenciada, que sofre diminuição para blendas com maior teor de biodiesel. Determinou-se que a energia de ativação aparente para a decomposição térmica destes resíduos diminuiu com a elevação do teor de biodiesel na blenda. A energia de ativação sofreu uma redução de 31,6% comparando a blenda B10 com a blenda B50, demonstrando que os resíduos formados pela decomposição oxidativa de blendas com maior teor de biodiesel são mais facilmente degradados termicamente.

Assim sendo, os dados experimentais apontam duas situações distintas e complementares: As blendas tendem a uma menor estabilidade oxidativa quanto maior for o teor de biodiesel nas mesmas, possuindo uma maior tendência à formação de resíduos que podem contribuir para o entupimento de filtros e bicos injetores, ocasionando um maior custo de manutenção ao consumidor e/ou aos distribuidores devido a uma maior utilização de antioxidantes necessária para sanar essa dificuldade. Por outro lado, os resíduos formados mostram que são menos estáveis para teores crescentes de biodiesel, sendo mais facilmente eliminados se forem depositados em partes quentes do motor.

Em sequência, com a energia de ativação baixa, o diesel com alto teor de biodiesel produzirá um percentual maior de resíduo ao ser exposto à atmosfera oxidativa. Essa consequência, em veículos, poderá gerar o entupimento de filtros e bicos injetores,

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), IQ/UFRN e CNPq.

Referências

Almeida, Josué S. **ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BLENDA DIESEL/BIODIESEL PARA USO AUTOMOTIVO**. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia mecânica) - UFRN, Natal, 2018.

BRASIL. Projeto de Lei nº 528, de 2020. Câmara dos Deputados. Dispõe sobre a promoção da mobilidade sustentável de baixo carbono e institui o Programa Nacional de Combustível Sustentável de Aviação. Acesso em: 21 set. 2024. Disponível em: <https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/162696>.

BRASIL. **Resolução nº 8, de 19 de dezembro de 2023**. Conselho Nacional de Política Energética - CNPE. Aprove. Em 22 de dezembro de 2023.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymer Letters*, v. 4, p. 323-328, 1966.

KNOTHE, Gerhard; VAN GERPEN, Jon; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.

Leonardo, R.S., Dweck, J. & Murta Valle, M.L. **Evaluation of the effect of biodiesel content in diesel/biodiesel fuel blends on sediments and gums formation during storage**. *J Therm Anal Calorim* (2024). <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13557-y>

LI, Hui; LIU, Fengsheng; MA, Xiaoling; CUI, Ping; GAO, Yan; YU, Mingzhi; GUO, Min. **Effects of biodiesel blends on the kinetic and thermodynamic parameters of fossil diesel during thermal degradation**. *Energy Conversion and Management*, [S.l.], v. 198, 2019. Disponível em:



<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890419309215?via%3Dihub> . Acesso em: 09 set. 2024.

Lima, Andressa C. de S. **ESTUDO DE CORRELAÇÃO UTILIZANDO TERMOGRAVIMETRIA E DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA NO ÓLEO DIESEL S10 COMUM**. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química do Petróleo) - UFRN, Natal, 2023.

LORA, Electro Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José. **Biocombustíveis**: volume 1. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

METROHM. **893 Professional Biodiesel Rancimat**. 5. ed. Herisau: [s.n.], 2024.

OLIVEIRA, CAIO FERNANDES DE. **ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BODIESEL DE SOJA COM ADITIVOS**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

OLIVEIRA, Eliomar Passos de; LASMAR, Dimas José; CHAAR, Jamal da Silva; SILVA, Eline Lima da; LIMA, Everaldo de Queiroz; SOUZA, Michele dos Santos; MACEDO, Francijane Pacheco de; CARMO, Gilberto Batista do; SANTOS, Ewald Pimentel. **Perfil da qualidade do biodiesel, diesel B S10 e B S500 em uma distribuidora na Região Norte do Brasil**. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v. 7, n. 12, p. 110135-110152, dez. 2021.

Silva, J.B.; Almeida, J.S.; Barbosa, R.V.; Fernandes, G.J.T.; Coriolano, A.C.F.; Fernandes, V.J., Jr.; Araujo, A.S. **Thermal Oxidative Stability of Biodiesel/Petrodiesel Blends by Pressurized Differential Scanning Calorimetry and Its Calculated Cetane Index**. *Processes* 2021, 9, 174. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr9010174>. Acesso em: 21 de Setembro de 2024.