



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA DO PETRÓLEO

**AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE TÉCNICA DA
UTILIZAÇÃO DE MISTURAS DIESEL - ÓLEO DE
SOJA EM MOTORES A DIESEL.**

BRUNO RAFAEL FERNANDES NUNES

NATAL – RN, 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA DO PETRÓLEO

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE TÉCNICA DA
UTILIZAÇÃO DE MISTURAS DIESEL - ÓLEO DE
SOJA EM MOTORES A DIESEL.

BRUNO RAFAEL FERNANDES NUNES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de Químico do Petróleo, orientado pelo Prof. Dr. Valter José Fernandes Júnior.

NATAL – RN, 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM QUÍMICA DO PETRÓLEO

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE
MISTURAS DIESEL - ÓLEO DE SOJA EM MOTORES A DIESEL.

BRUNO RAFAEL FERNANDES NUNES

Banca Examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso

Prof. Dr. Valter José Fernandes Junior

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Orientador

Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Me. Josué Santiago de Almeida

Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – LCL UFRN

NATAL, 27 de abril de 2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Francisco Gurgel De Azevedo - Instituto Química - IQ

Nunes, Bruno Rafael Fernandes.

Avaliação da aplicabilidade técnica da utilização de misturas diesel - óleo de soja em motores a diesel / Bruno Rafael Fernandes Nunes. - Natal: UFRN, 2021.
f.30.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Curso de Química do Petróleo Bacharelado.

Orientador: Dr. Valter José Fernandes Júnior.

1. Biomassa. 2. Blendas óleo diesel/óleo de soja. 3. Estabilidade oxidativa. 4. Química do Petróleo. I. Fernandes Júnior, Valter José. II. Título.

RN/UF/BSIQ

CDU 54:622.323

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Eneide Fernandes e Manoel Nunes por me apoiarem na realização dos meus anseios, por amor me dado de forma muito simples e sincera.

Aos meus irmãos Marleide Nunes e Evanoel, a Marleide por ser minha conselheira e mulher de fé uma segunda mãe, ao Evanoel que foi o maior incentivador do ingresso na universidade.

Aos meus sobrinhos que nas horas difíceis me ajudaram a prosseguir através do carinho por eles recebidos, em especial Mylena (primogênita), Miguel e Ester.

Aos meus familiares tios, tias, primos e primas. Em especial a minha saudosa avó paterna Maria de Medeiros, essa até hoje me faz sentir saudades.

Por fim aos meus amigos Isaque Marques e Larissa Dayana, pelos incentivos, carinho, afeto e lealdade nesses quatorze anos de amizade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus por sua proteção, ânimo, coragem e sua fidelidade para comigo. “O Deus de Israel é a minha força”.

Aos professores Valter José Fernandes e Antônio Souza de Araújo, pela gentileza de ambos, por sempre está aptos a orientação e por estarem em constante cuidado em proporcionar o melhor ambiente de vivência.

Ao Josué Santiago de Almeida pelos variados treinamentos, por sempre que possível partilhar seus conhecimentos e pelas variadas contribuições para elaboração deste trabalho.

Ao Hegel Rangel pelo seu profissionalismo e experiência na área de análise físico-química e pelas conversas aleatórias (política, dia a dia, familiar etc). E também a Maria Luziene pelo cuidado, carinho e pelos sucos diários.

Ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL-UFRN), pela vivência profissional e experiência adquirida aos de quatro anos e meio.

RESUMO

Com a crescente emissão gases poluente oriundo o do elevado consome de combustíveis fosseis por meio de veículos automotores, diante deste cenário na vem se buscando nas últimas décadas alternativas renováveis objetivando redução desses gases poluentes, sendo essas alternativas em sua maioria advindas da biomassa. Os combustíveis derivados da biomassa e de outras fontes renováveis, comparado com fosséis de fontes possuem algumas vantagens; não contribui, com efeito, estufa, reduz a produção de lixo industrial, descentralização de renda.

O petróleo e seus derivados têm contribuído com o desenvolvimento da maioria das economias dos países. No Brasil, o óleo diesel tem uma relação direta com Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. Objetivando reduzir a emissão de poluentes deste derivado, o governo brasileiro tem adotado uma política de adição de biodiesel ao óleo diesel estando atualmente em 11% em volume.

Diante disso, o trabalho se prestou avaliar a estabilidade oxidativa das blendas óleo diesel mineral/óleo vegetal com as seguintes concentrações: 5%, 10%, 15%, 20% e 30%. Sendo este ensaio realizado Rancimat, modelo 843 do fabricante Metrohm, segundo norma EN 15751. A oxidação do óleo vegetal adicionado ao óleo diesel pode causar entupimento dos filtros de combustível e danificar o bico injetor através do aumento de viscosidade e formação de borras. Os resultados do tempo de formação de óxidos para cada blenda foi decrescendo conforme fora aumentado o volume de óleo vegetal, com exceção da mistura com 15% o resultado fora mais estável que a de 10%. Com isso, os melhores foram para blendas de 5% e 15.

Palavras-Chaves: Biomassa; Blendas diesel/óleo de soja; estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

With the increasing emission of polluting gases from the high consumption of fossil fuels through automotive vehicles in the national scenario, renewable alternatives have been sought in the last decades aiming at the reduction of these polluting gases, these alternatives being mostly coming from biomass. Fuels derived from biomass and other renewable sources, compared to fossil fuels, have some advantages; they do not contribute to the greenhouse effect, reduce the production of industrial waste and contribute to income decentralization.

Petroleum and its derivatives have contributed to the development of most countries' economies. In Brazil, diesel oil has a direct relationship with the Brazilian Gross Domestic Product (GDP). Aiming to reduce the emission of pollutants from this derivative, the Brazilian government has adopted a policy of adding biodiesel to diesel oil, which is currently 13% in volume.

Therefore, the work was able to evaluate the oxidative stability of the blends of mineral oil / vegetable oil with the following concentrations: 5%, 10%, 20% and 30%. This test being carried out by Rancimat, model 843 from the manufacturer Metrohm, according to standard EN 15751. It was observed that the oxidation of vegetable oil added to diesel oil can cause fuel filters to clog and damage the injector nozzle through the increase of viscosity and formation of lees. The results of the time of formation of oxides for each blend was decreasing as the volume of vegetable oil was increased in%.

Key words: biomass; diesel / soy oil blends; oxidative stability.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Usos de derivados do petróleo como combustíveis	13
2.2 Crises do petróleo - Dependência da economia nacional com consumo de óleo diesel	13
2.3 Vantagens e desvantagens na utilização do diesel como combustível	14
2.4 Usos de biomassas para substituição do óleo diesel (biodiesel e óleo vegetal)	15
2.5 Avaliações da possibilidade da utilização direta das misturas de óleo de soja/ óleo diesel em motores.	16
2.6 Estabilidade oxidativa	16
2.6.1 Método rancimat.....	17
2.7 Cinética	18
2.8 Utilização de antioxidantes	19
2.8.1 Antioxidantes sintéticos.....	19
2.8.2 Antioxidantes naturais	20
2.8.3 Ação dos antioxidantes em relação à estabilidade oxidativa	21

3. METODOLOGIA.....	21
3.1 Equipamentos utilizados.....	21
3.2 Preparação das blendas.....	21
3.3 Análises no rancimat.....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5 CONCLUSÃO.....	27
REFERÊNCIAS	28

1 INTRODUÇÃO

Com o uso indiscriminado dos recursos naturais, destaca-se o aquecimento global, emissão de gases que geram o efeito estufa, a escassez da água e o desmatamento. Diante desse contexto, surge a biomassa, sendo definida como fonte de energia limpa e renovável, proveniente de materiais orgânicos. Organismos com capacidade de realizar fotossíntese poderão ser utilizados como biomassa, como exemplos temos: restos de madeira, estrume de gado, fezes de porco, óleo vegetal, lixo urbano, bagaço da cana-de-açúcar, resíduos agrícolas (Souza, 2015).

Vale ressaltar a importância da biomassa como matriz energética, que possui variadas vantagens sustentáveis em relação aos derivados do petróleo por exemplo. Sendo elas, fonte energética que pode descentralizar a renda das partes envolvidas, os resíduos provenientes da queima não interferem no efeito estufa, reduz a dependência do petróleo, diminui o lixo industrial. Atualmente têm-se alguns biocombustíveis provenientes da biomassa, como: biodiesel (derivado de lipídios orgânicos), utilizado em motores a diesel; o bioetanol, proveniente da cana-de-açúcar, utilizado em motores ciclo Otto. A utilização da biomassa como fonte energética possui algumas desvantagens: possível desmatamento para plantio de vegetais que originam a biomassa, por exemplo; produção de biocombustíveis com o poder calorífico inferior aos dos combustíveis fósseis.

Pode-se afirmar que, os derivados do petróleo têm influenciado a organização social do mundo, visto que de maneira direta ou indireta tem influenciado no conforto e na comodidade atual, tendo suas aplicações nos setores de transporte, geração de energia, indústria etc. Uns dos derivados de suma importância para economia brasileira é o diesel, tendo este combustível relação direta com Produto Interno Bruto (PIB) nacional. Além disso, existem algumas problemáticas; como maior demanda que oferta, com isso elevando o preço; elevado teor de enxofre, que combinado com outros elementos causam a chuva ácida; emissão de poluentes na atmosfera como monóxido de carbono (produzido por combustões incompletas), material particulado (fumaça, poeira), dióxido de enxofre; e adulteração, que podem causar corrosões nas peças do motor do ciclo diesel (Pacheco, 2009).

Embora os benefícios da utilização de biomassas sejam evidentes, ainda será necessário um tempo de transição para que estes tipos de fonte de energia sejam

utilizados de forma integral. Existem alguns entraves para a consolidação da biomassa como substituinte integral dos combustíveis fósseis, como: a competitividade com a indústria do petróleo, visto que, essa indústria possui uma influência elevada na economia mundial e nacional; a competitividade com a indústria alimentícia, pois este gargalo implica na questão de interesses econômicos dos produtores rurais, além de competir por áreas já utilizadas. Conforme as questões já levantadas, possivelmente seriam dirimidos esses entraves com a utilização de misturas entre combustíveis fósseis e biocombustíveis (oriundos da biomassa), como por exemplo, já ocorre com o diesel e biodiesel no cenário brasileiro.

Com base no que fora dito nos parágrafos anteriores, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a estabilidade oxidativa das misturas de óleo diesel/óleo de soja, com as seguintes concentrações de óleo de soja: 5%, 10%, 15%, 20% e 30%. Além disso, o trabalho se presta a fazer uma avaliação sobre a cinética de oxidação dessas misturas nas respectivas concentrações. Com isso, os resultados obtidos serão correlacionados com a viabilidade técnica da utilização dessas blends em motores do ciclo diesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Usos de derivados do petróleo como combustíveis

O termo petróleo origina-se do latim: petrus (rocha) e oleum (óleo). Este termo é usado para descrever certa mistura com larga faixa de hidrocarbonetos nos estados gasoso, líquido e sólido. O petróleo é uma substância inflamável, sendo menos denso que a água. A composição desta matriz varia em torno 50% a 95% de hidrocarbonetos, sejam eles parafínicos, cicloparafínicos, naftênicos e aromáticos (Farah, Marco Antonio, 2012).

Quando refinado o petróleo é fracionado, dentre essas frações consideramos as mais relevantes, no quesito combustível, a gasolina, querosene e diesel. A gasolina geralmente possui hidrocarbonetos na faixa de C4-C10, sendo a octanagem sua característica principal. Este combustível é utilizado em motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto). O querosene compreende hidrocarbonetos na faixa de C10-C14, sendo relevante citar o querosene de aviação. Já o diesel, compreende frações (C8-C30) mais pesadas que as citadas anteriormente, são utilizadas em motores de combustão interna com ignição por compressão (ciclo Diesel). A qualidade deste combustível pode ser avaliada pelo índice de cetano (Farah, Marco Antonio, 2012).

2.2 Crises do petróleo - Dependência da economia nacional com consumo de óleo diesel

Apesar de esta fonte energética ter impactado a economia local e mundial com sua descoberta e exploração, assim como as demais fontes, como, por exemplo, ocorreu com o carvão mineral, o setor petrolífero passou por algumas crises, podendo ser ressaltado o período de 1929-1933, quando a produção desse setor caiu pela metade, entretanto em meados de 1950 se retoma uma recuperação, mas ainda assim o preço da produção era superior à demanda, logo os preços de mercado eram baixos. Com isso, diante do exposto em 1960, Irã, Iraque, Kuwait, Venezuela e Arábia Saudita uniram-se para formar a organização de países exportadores de petróleo (OPEP), sendo posteriormente integrado ao grupo, Gabão, Equador, Indonésia, Líbia, Catar, Nigéria, Argélia, Abudhabi. A organização tinha por

objetivo estabelecer uma política petrolífera em comum a todos os membros, visando controlar a produção e o preço do petróleo, a fim de pressionar os países importadores deste insumo. Estas ações da OPEP causaram recessão econômica, elevando a inflação e desemprego mundialmente (Melo, 2008).

A economia nacional está associada indiretamente ao consumo de óleo diesel. Segundo a Síntese Mensal de Comercialização de Combustíveis, edição nº 12/2018 (ANP), a venda de óleo diesel no ano de 2018 foi de 55.629,5 m³, vale ressaltar que do diesel vendido em dezembro/2018, 36,77% foi importado. Segundo este relatório a importação deste combustível no mês de dezembro foi superior aos meses de novembro/2018 e dezembro/2017, 21,47% e 32,13% respectivamente. Apesar desse acréscimo de importações no mês de dezembro, as importações de 2018 do referido combustível foi inferior em 10,08% quando comparadas ao ano anterior: 12.955 m³ em 2017 e 11.650 m³ em 2018. Desta forma, pode-se verificar a correlação entre o produto interno bruto (PIB) e o consumo de óleo diesel, visto que, o consumo deste combustível tem contribuição neste índice, pois em sua maioria o transporte de carga brasileira utiliza o óleo diesel como combustível. Outro ponto considerável para essa contribuição é a seguinte: a maioria das mercadorias brasileiras escoam por rodovias, com isso, se tem um consumo elevado desse combustível, logo por este fator e pelos demais já citados o consumo do diesel contribui com a economia nacional (Caetano, 2013).

Outro fator importante quando se avalia a demanda de diesel (e de outros derivados) é o nível de atividade do setor de transporte. A relação do óleo diesel com esse setor é direta, uma vez que na maioria dos modais (exceto o aéreo), o uso de óleo diesel como combustível é dominante. Além do mais, entre os derivados do petróleo e gás natural, o setor de transportes é o mais representativo no consumo (Caetano, 2013).

2.3 Vantagens e desvantagens na utilização do diesel como combustível

Uma das vantagens do óleo diesel é seu menor custo por litro e maior rendimento para os veículos. Além disso, devido a combustão no motor dos veículos à diesel ocorrer a auto ignição devido as altas taxas de compressão nos cilindros, os motores que utilizam esse combustível como fonte de energia

irão proporcionar maiores taxas de compressão em relação ao motor a gasolina, e conseqüentemente, maior rendimento energético.

Com relação às desvantagens tem-se: o alto teor de enxofre, sendo extremamente maléfico para a natureza como para os motores que funcionam a partir deste combustível, com isso o óxido de enxofre gerado a partir da combustão se combina com a água provocando assim a chuva ácida. Outra desvantagem é a degradabilidade do combustível com a adição de biodiesel no diesel, que apesar do biodiesel reduzir as emissões de gases poluentes provocam surgimento de borras nos tanques do automóvel e entupimento nos filtros do motor e provocam corrosão, etc.

2.4 Usos de biomassas para substituição do óleo diesel (biodiesel e óleo vegetal)

Com as problemáticas (poluição, escassez, efeito estufa) causadas pela utilização dos combustíveis fósseis, o mundo volta-se a viabilidade da utilização de biomassas como matéria prima para produção de biocombustíveis. Diante disso, surgem experimentos práticos para substituição do óleo diesel, com isso, utiliza-se o biodiesel proveniente principalmente do sebo de boi e do óleo de soja, pode ser produzido através de óleos descartável (óleo de fritura) [6]. Além disso, utilizam-se óleos vegetais in natura a fim de substituir o combustível fóssil, sendo esses óleos provenientes de algumas oleaginosas, ou seja, mamona, girassol, pinhão manso, algodão etc.

O tratamento dos óleos citados através da transesterificação, objetivo desse processo é condicionar o óleo a características semelhantes ao diesel, logo, esse óleo é filtrado, posteriormente processado com materiais alcalinos com intuito de remover substâncias ácidas, reagindo com um álcool em catálise, produzindo dois principais produtos o glicerol e o éster, sendo o éster denominado de biodiesel. Vale ressaltar que, no Brasil o biodiesel é adicionado x% ao óleo diesel comercializado em todo território brasileiro e em alguns países europeus utiliza-se cem por cento de biodiesel em automóveis do ciclo Diesel.

2.5 Avaliações da possibilidade da utilização direta das misturas de óleo de soja/ óleo diesel em motores.

Vale salientar que, o uso do óleo vegetal como combustível principia juntamente com a invenção do motor a diesel, sendo o primeiro motor inventado por Rudolf Diesel utilizava o óleo de amendoim (Moreira, 2016).

Na utilização da mistura óleo de soja/diesel, um dos fatores que podem tornar essas blendas viáveis é que, a produção de óleo vegetal é realizada por uma técnica bem difundida, ou seja, através de prensagem mecânica seguida de filtração para retirada dos resíduos. Além disso, esses óleos podem ser extraídos de variados tipos de sementes. Outrossim, é o viés social, econômico e ambiental que esse tipo de combustível pode proporcionar (Siqueira et al.,2011).

Segundo Maronhas 2008, que realizou seu trabalho em um motor a diesel estacionário utilizando misturas de óleo diesel (OD) e óleo de soja reutilizado (OSR), para a mistura de 75% de OD e 25% OSR constatou em seu experimento que, ocorreu uma maior potência e torque no motor e menor consumo específico. Para a potência e torque a mistura já citada foi maior em 24% quando comparada com a mistura 25% OD e 75% OSR (Siqueira et al.,2011).

De acordo com Santos (2007), que realizou seu experimento com uma mistura de 50% de óleo e 50% de óleo de soja refinado, ele constatou um aumento na potência, torque e consumo específico nos valores de 19, 16 e 15% respectivamente, quando o motor foi acionado com a blenda (Siqueira et al.,2011).

Portanto, o óleo de soja misturado ao óleo diesel, pode ser uma alternativa viável. Para tanto, fica claro que, muitos estudos devem ser feitos com objetivo de propor melhorias na injeção do combustível de acordo com as diferentes misturas óleo diesel/ óleo de soja (Siqueira et al.,2011).

2.6 Estabilidade oxidativa

Entende-se por estabilidade oxidativa a resistência de compostos lipídicos à reação de oxidação. Com isso, pontua-se que, quanto maior o número de insaturações de um ácido graxo implicará na diminuição do seu ponto de ebulição. Logo, quanto maior o grau de insaturação de determinado ácido graxo menor será

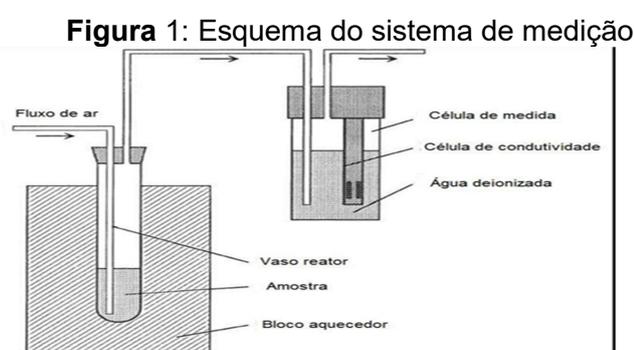
sua estabilidade oxidativa (Kayo, 2017). Além disso, conforme afirma Kayo (2017, p. 11):

Na presença de oxigênio, ácidos graxos insaturados sofrem oxidação, mesmo a baixas temperaturas. Os ácidos graxos saturados são, relativamente, mais estáveis à oxidação a temperaturas menores que 60° C, no entanto, oxidam a temperaturas mais elevadas. Como resultado da auto-oxidação, inicialmente são formados monohidroperóxidos que, eventualmente, quebram as ligações, resultando em produtos voláteis, principalmente aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos. A oxidação é proveniente de sucessivas reações radiculares que ocorrem nas insaturações dos ésteres de cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico. O processo oxidativo é acelerado através de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos. (Kayo, 2017, p. 11)

A estabilidade oxidativa serve de parâmetro de qualificação, por exemplo, do biodiesel, visto que, esse produto sofre processo oxidativo facilmente, formando assim óxidos que irão prejudicar sua qualidade. E como consequência poderão alterar suas características físico-químicas.

2.6.1 Método rancimat

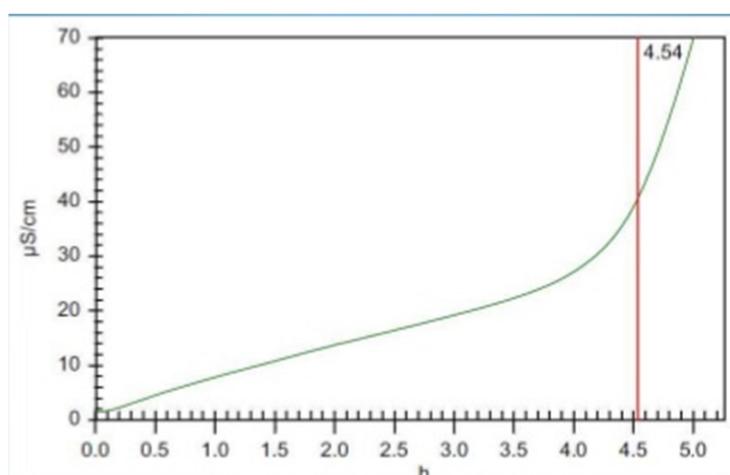
O ensaio de estabilidade oxidativa pelo método Rancimat é um processo no qual determina a estabilidade oxidativa da mistura, sendo isto baseado pela aceleração do processo de envelhecimento da amostra, ocasionada por dois fatores sendo eles, aumento da temperatura e passagem de corrente de ar (fornecimento de oxigênio) contínuo sobre a mistura. No decorrer do ensaio, um fluxo de ar isento de umidade entra em contato com amostra, sendo esta contida no vaso fechado de reação e aquecido a 110 °C como mostra a figura1.



Fonte: https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Esquema-do-teste-Rancimat-Fonte-EN-14112-2003_fig3_319973613

Com isso, por meio do aquecimento e do fluxo de ar, amostra passa a sofrer oxidação principalmente as moléculas ésteres metílicos derivadas ácidos graxos, logo peróxidos são formados como produtos iniciais da oxidação. Na sequência da reação já referida, os éteres são totalmente desintegrados formando produtos como ácidos orgânicos de baixo peso molecular e compostos voláteis (aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos), conforme já citado. Na sequência do ensaio, os compostos voláteis são carregados por uma corrente de ar até um recipiente contendo água destilada. Seguindo, a condutividade elétrica é medida neste recipiente seguidamente até que os ácidos orgânicos formados elevem consideravelmente a condutividade. O tempo decorrido para esta elevação por meio da formação de ácidos orgânicos denomina-se como tempo de indução, graficamente pode ser identificado graficamente como a inflexão da curva (tempo (h) x condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)), de acordo com a figura 2 (Almeida, 2018).

Figura 2: Gráfico da curva tempo x condutividade elétrica



Fonte: <https://pt.slideshare.net/carlosaugustokramer/estabilidade-oxidativa-do-biodiesel>

2.7 Cinética

A cinética estuda os fatores que influenciam a velocidade de uma reação química, além dos respectivos mecanismos. A velocidade de reação mostra a dependência da concentração dos reagentes em função do tempo, em uma reação química de equações diferenciais:



A equação de velocidade é dada por:

$$V = - \frac{d[R]}{dt} \text{ ou } \frac{d[P]}{dt}$$

Sendo:

[R] = concentração dos reagentes;

[P] = Concentração dos produtos

Através das equações cinéticas são possíveis determinar outros parâmetros como a constante de velocidade e ordem de reação. A constante de velocidade é importante para descrever a dinâmica de uma reação e sua dependência com a temperatura. A cinética de primeira ordem pode utilizada.

No presente trabalho fora considerado que o processo de oxidação acelerada (método Rancimat) das misturas é de primeira ordem, logo a equação que descreve a esta cinética foi utilizada:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Com os dados do Rancimat a equação foi ajustada:

$$\ln [\Lambda] = \ln [\Lambda]_0 - kt$$

Essa equação linear é similar equação da reta ($y = a + bx$), onde y é $\ln [\Lambda]$, a é a intersecção no y $\ln[\Lambda]_0$, b é o coeficiente angular que é a constante de velocidade com sinal negativo ($-k$) e x é o tempo decorrido para o processo de oxidação. Portanto, o gráfico de $\ln[\Lambda]$ versus tempo (h) resultará em uma linha reta, cujo coeficiente angular é o valor negativo da constante de velocidade. (Galvan, 2014).

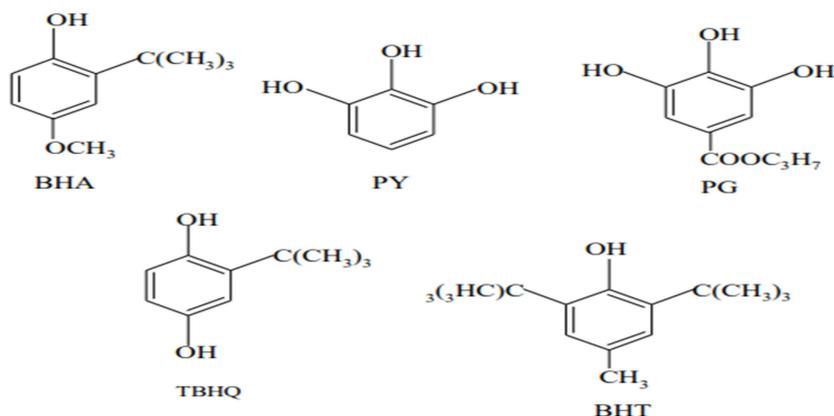
2.8 Utilização de antioxidantes

2.8.1 Antioxidantes sintéticos

Esse tipo de antioxidante tem sido utilizado com objetivo de evitar a oxidação do biodiesel, porém apesar de sua eficácia, a maioria possui baixa biodegradabilidade e são tóxicos. Já os antioxidantes naturais possuem compostos fenólicos que retardam o processo oxidativo em óleos e biodiesel, sendo eles biodegradáveis e não tóxicos. (Neuana, 2016).

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados usados na indústria alimentícia são os seguintes hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), butilhidroquinona terciário (TBHQ), propilgalato (PG), palmilato ascorbilo e pirogalol (PY). Estes inibidores do processo de oxidação interrompem esse processo por radicais livres. O PY e PG são mais eficazes na estabilização oxidativa em relação ao BHA, pois possuem três grupos hidroxilas como mostra a figura 3. “A maior eficácia do PG pode ser atribuída à sua estrutura química, a qual é mais susceptível de doar um átomo de hidrogênio devido sua maior estabilização do radical formado pelos substituintes do anel” (Neuana, 2016).

Figura 3: Estrutura química dos antioxidantes sintéticos



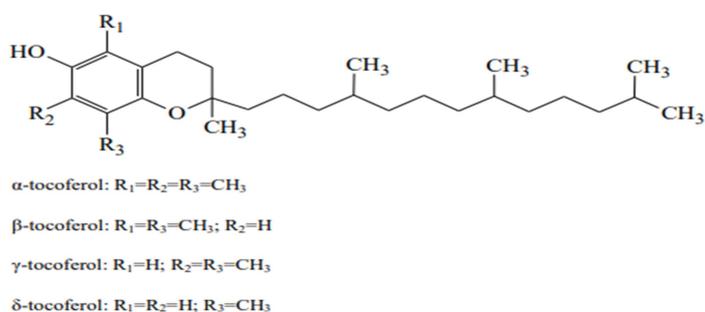
Fonte: Adaptado (Rawat et al., 2015; De Guzman et al., 2009; Neuana, Fernando Neuana, 2016).

2.8.2 Antioxidantes naturais

A maioria dos vegetais possuem substâncias com propriedades antioxidantes. A maior parte dos antioxidantes retirados das plantas são polifenóis. Os antioxidantes naturais são os flavonoides e ácidos fenólicos, lignanos, terpenos, tocoferóis, os fosfolípidios e os ácidos orgânico polifuncionais. (Neuana, 2016).

Os tocoferóis são os principais antioxidantes naturais e são usados na inibição da oxidação de óleos e gorduras, com isso, proporcionará a inibição oxidativa dos ácidos graxos insaturados. Esse tipo de antioxidante é importante sua utilização, pois doa seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres, interrompendo a propagação em cadeia. (Neuana, 2016).

Figura 4: Estrutura química do tocoferol

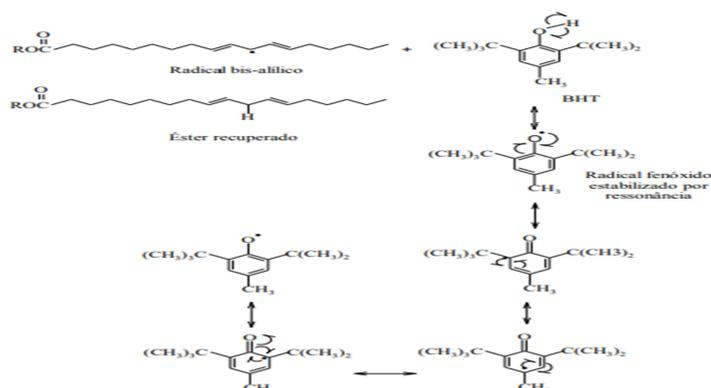


Fonte: Adaptado (Cristina; Jorge, 2006; Neuana, Fernando Neuana, 2016).

2.8.3 Ação dos antioxidantes em relação à estabilidade oxidativa

Os antioxidantes primários promovem a remoção ou inativação de radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação. A figura 5 mostra o mecanismo de ação de um antioxidante primário.

Figura 5: Mecanismo de ação do hidroxitolueno butilado (BHT)



Fonte: Adaptada (Gabriel, Filho, 2010; Neuana, Fernando Neuana, 2016)

3. METODOLOGIA

3.1 Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados foram: a balança analítica (Sartorius), densímetro digital (Antor Paar, DMA4500M) e o Rancimat.

3.2 Preparação das blendas

As blendas foram preparadas a partir da mistura óleo diesel/óleo de soja, sendo a amostra de óleo diesel (isenta de biodiesel) oriunda da refinaria Clara Camarão, situada no município de Guamaré-RN.

Para determinação das blendas encontrou-se a concentração em gramas por litro da mistura em questão de acordo com a concentração volumétrica já pré-determinada. Para determinação deste cálculo, foi utilizada a seguinte equação:

$$Cg/L = CBX \times \frac{920,1 \text{ g/L}}{100\%}$$

De acordo com a equação Cg/L corresponde a concentração em gramas por litro, CBX é a concentração volumétrica e 920,1 g/L é a massa específica do óleo de

soja. Com a determinação da concentração em g/L, fora determinada a massa de óleo de soja a ser pesada, conforme a expressão a seguir:

$$m \text{ (g)} = \text{Volume (balão)} \times C_{\text{g/L}}$$

Tabela 1: Valores calculados para preparação das blendas diesel/óleo de soja

Concentração % v/v	Concentração g/L	Volume balão volumétrico (L)	Massa do óleo de soja (g)
5	46,01	0,05	2,30025
10	92,01	0,05	4,60050
15	138,02	0,05	6,90075
20	184,02	0,05	9,20100
30	276,03	0,05	13,8015

Usando a mesma metodologia das blendas anteriores fora preparadas novas blendas com adição de 100 ppm do antioxidante da linha Prop OX, conforme será mostrado na tabela a seguir.

Tabela 2: Valores calculados para preparação das blendas diesel/óleo de soja + antioxidante.

Concentração % v/v	Concentração g/L	Volume balão volumétrico (L)	Massa do óleo de soja (g)
10	92,01	0,5	46,0050
15	138,02	0,5	69,0075
20	184,02	0,5	92,0100
30	276,03	0,5	138,015

3.3 Análises no rancimat

As blendas foram analisadas pelo método Rancimat, sendo o equipamento de mesmo nome, modelo 843 com fabricação de Metrohm (figura 4), sendo as análises realizadas conforme a norma europeia EN 15751. Para todas as amostras analisadas utilizou-se a massa de 7,5 g \pm 0,1 g, sendo elas primeiramente submetidas a uma temperatura constante de 110°C e em análises posteriores a 100°C, 120°C, 130°C e 140°C, sendo realizadas em um vaso de reação com 25 mm de comprimento e a um fluxo de ar isento de umidade com vazão igual a 10L/h. O período de indução foi determinado como sendo o ponto de inflexão na curva condutividade ($\mu\text{S/cm}$) x tempo (h). Posteriormente de acordo com a tabela 2 estas amostras foram analisadas apenas sob temperatura de 110°C com adição de um

antioxidante sintético (Linha Prop Ox – Minerva Biodiesel) composto pela mistura de BHT, BHA e TBHQ.

Figura 4: Rancimat



Fonte <https://www.metrohm.com/en-gb/products-overview/28730014>

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com os dados obtidos do tempo de indução (h) e temperatura, mostrados na tabela 3, foram plotados gráficos do ln do tempo de indução em função da temperatura para cada blenda ensaiada. Logo estes dados foram trabalhados a partir de uma reação com velocidade reacional de primeira ordem, para conforme a equação da reta obtida pelo método gráfico e dos resultados obtidos realizar extrapolações como será detalhada em seguida.

Tabela 3: Resultado do tempo de indução em relação a variadas temperaturas

Temperatura = 100°C		Temperatura = 110°C		Temperatura = 120°C		Temperatura = 130°C		Temperatura = 140°C	
B5	37.96 h	B5	24,67 h	B5	13,23 h	B5	6,34 h	B5	4,24 h
B10	24.61 h	B10	17,1 h	B10	9,6 h	B10	4,78 h	B10	2,71 h
B15	29.9 h	B15	14,75 h	B15	8,95 h	B15	3,73 h	B15	2,51 h
B20	24.5 h	B20	10,88 h	B20	7,24 h	B20	3,36 h	B20	2,44 h
B30	20.15 h	B30	9,53 h	B30	4,99 h	B30	2,45 h	B30	1,75 h

Conforme anteriormente os gráficos abaixo foram plotados a partir do logaritmo neperiano dos tempos de indução obtidos e das temperaturas a qual fora realizado o ensaio. Ao observar ambos os gráficos, as equações das retas obtidas tem o coeficiente angular negativo demonstrando assim que as funções são decrescentes, ou seja, a medida que aumentou a temperatura a tempo de indução

decaiu, logo pode-se inferir que, ao elevar temperatura do processo a estabilidade oxidativa das blendas decaí, ou seja, tem o processo de oxidação elevado. Outrossim, os coeficientes de correlação ficaram em torno de 0,99, com isso, pode-se afirmar que, há uma boa correlação entre as variáveis usadas na construção dos gráficos, além disso, de acordo com os resultados dos coeficiente provavelmente o processo reacional oxidativo sofrido pelas blendas ocorre conforme o tratamento cinético utilizado (utilização da equação de primeira ordem).

Gráfico I

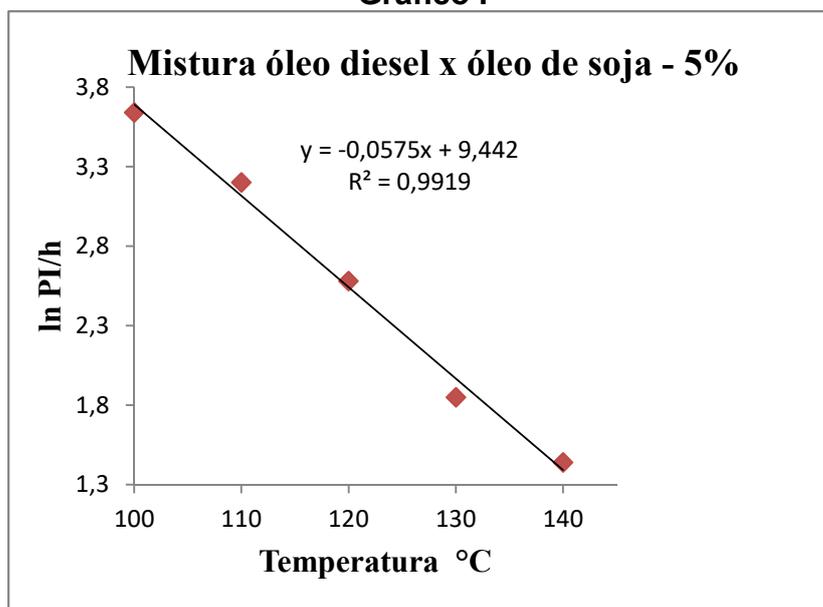


Gráfico II

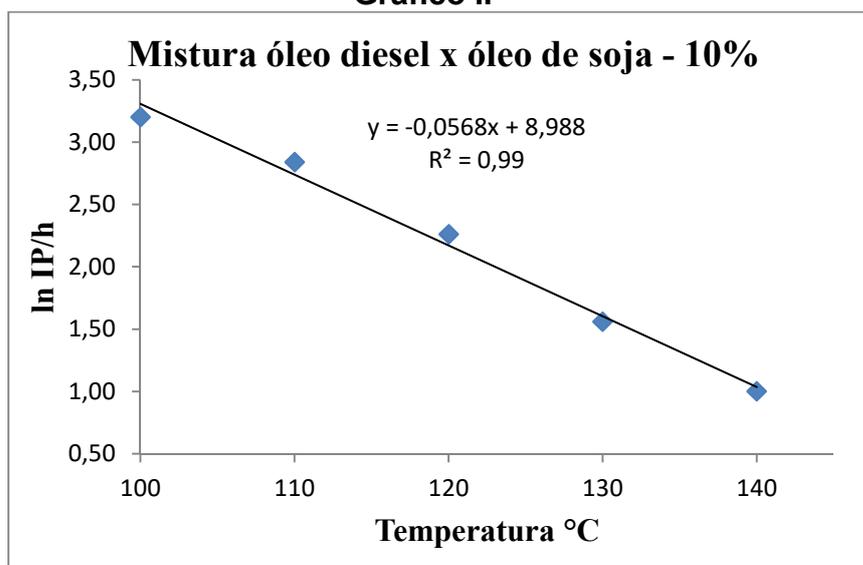


Gráfico III

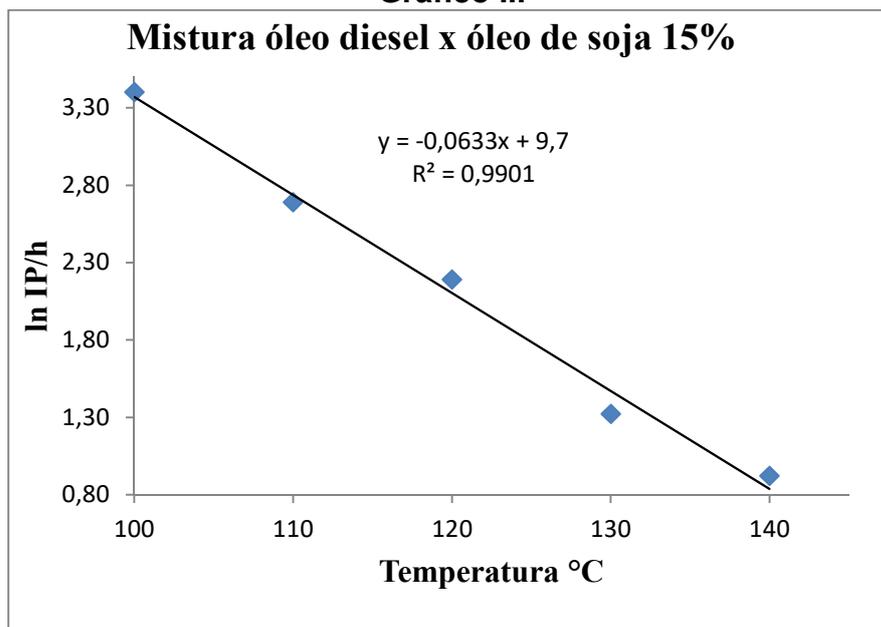
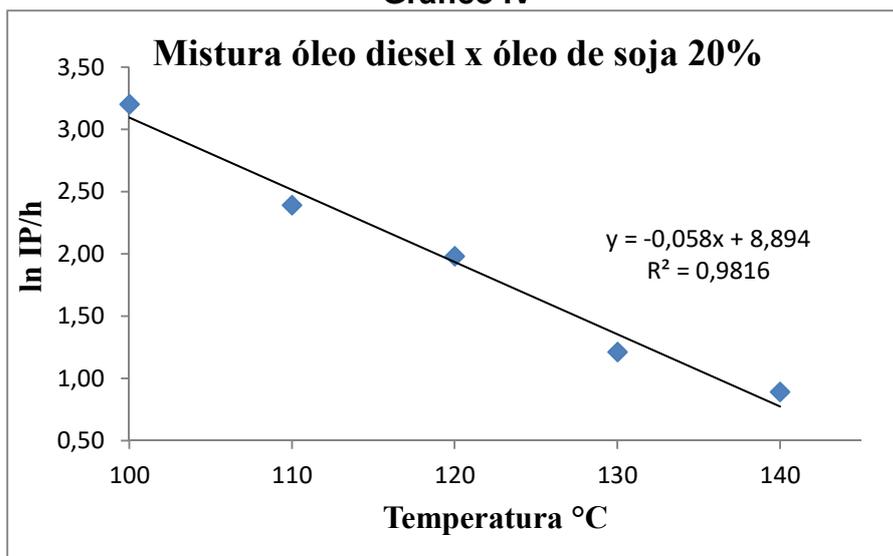
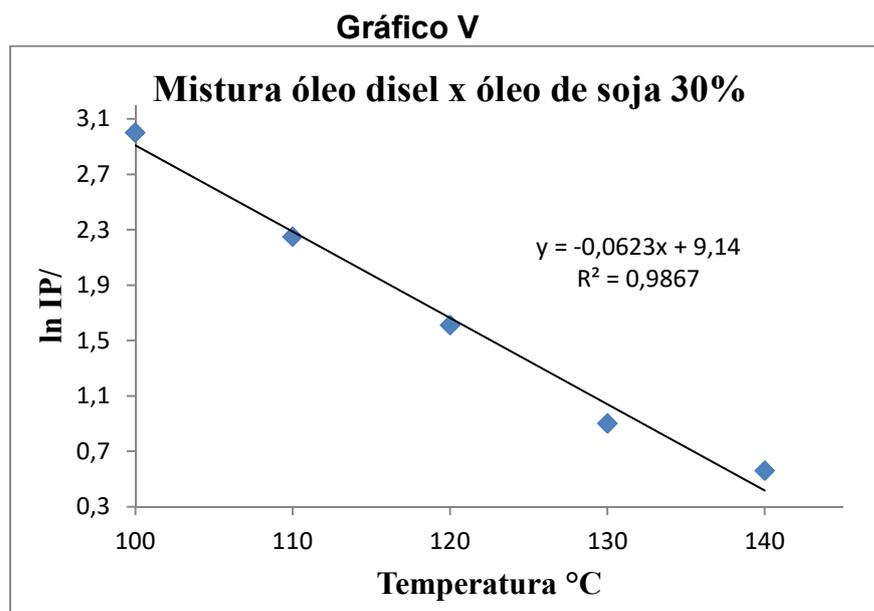


Gráfico IV





Com as equações das retas obtidas através do método gráfico, fez-se extrapolação delas para temperatura de 25°C, objetivando determinar tempo de prateleira das misturas como mostra à tabela abaixo. Essa extrapolação foi realizada substituindo a variável X por 25 e posteriormente o valor obtido desta primeira parte foi aplicado exponencialmente, por fim de acordo com a descrição anterior fora obtido o tempo de prateleira das misturas a 25°C conforme os resultados estão expressos na tabela abaixo.

Tabela 4: Tempo de prateleira das misturas

Tempo de prateleira das mistura a 25° C		
Blendas	Tempo horas (h)	Dias
5%	2994,40 h	124,76
10%	1935,26 h	80,63
15%	3352,63 h	169,39
20%	1709,57 h	71,23
30%	1963,53 h	81,81

Ao analisar a tabela a cima observa-se que, conforme se aumentou a concentração de óleo vegetal ocorreu diminuição do tempo de prateleira, exceto para a mistura com 15% de óleo vegetal, vale salientar que nessa mistura seu tempo de estoque a 25°C foi maior até que a blenda de 5%

5 CONCLUSÃO

Conforme já citado o tempo decresceu de acordo com aumento da concentração de óleo vegetal com exceção da concentração de 15%.

Para as blendas de 5% e 15% em volume de óleo de soja em óleo diesel, os resultados do tempo de prateleira realizado de acordo com extrapolação realizada a 25°C foram acima de quatro meses, sendo respectivamente 4,16 meses e 5,64 meses, demonstrando que as referidas misturas possuem uma boa estabilidade oxidativa, podendo ser armazenadas por período acima de quatro meses, considerando alguns fatores como a temperatura a 25°C e a pressão atmosférica.

Já nas demais blendas 10%, 20% e 30%, os resultados do tempo de prateleira foram inferiores à três meses, sendo respectivamente os seguintes tempos: 2,68 meses; 2,37 meses; 2,72 meses. De acordo com esse parâmetro estas misturas não possuem uma boa estabilidade oxidativa. Logo, uma possível solução para melhorar possivelmente a estabilidade oxidativa dessas misturas seria a utilização de antioxidante.

As blendas com 100 ppm do antioxidante da linha Prop Ox adicionado ficaram tão estáveis que, não foi possível determinar seu tempo de indução de acordo com método escolhido. Sendo necessários possivelmente estudos em relação à concentração mínima necessária para determinação do tempo de indução ou até mesmo produção de um volume maior da mistura.

REFERÊNCIAS

Souza, Vitor Hugo de, et all. **Aspectos sustentáveis da biomassa como recurso energético**. Augustus, Rio de Janeiro, v.20, n.40, p. 105-123, jul./dez. 2015.

PACHECO, Fernando Salim. **Análise do mercado de compra de biodiesel no Brasil**. Orientador. 2009. 57 f. TCC (Graduação). Bacharelado em Economia, Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CAETANO, Lucas Pereira. **Mapeamento e Projeção do Consumo de Óleo Diesel no Brasil**. 2013. 67 f. TCC (Graduação). Engenharia de Produção, Escola Politécnica do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MELO, Isabela Esterminio de. **Aspectos do petróleo e seus impactos sobre a inflação no Brasil**. 2008. 35 f. Monografia (Graduação). Bacharelado em Economia, Departamento de economia, Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MARTINS,Sara Fernandes; Guerreiro, Erico. Produção de Biodiesel em escala a partir da transesterificação do óleo de fritura com catalisador de sódio na presença de metanol. Rev. Tekhne e Logos, v.2, n.3, 2011.

MOREIRA, Deny Cesar. **Uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motor a diesel**. Rev. Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins, v.2, n.02, p.240-251, jan/jun. 2016.

SIQUEIRA, Wagner da Cunha. **Utilização de misturas de óleo diesel e óleo de soja reutilizado em um trator agrícola de pneus**. 2010. 55 f. Dissertação (Mestrado). Engenharia Agrícola. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG, 2010.

KAYO, Patrícia Silveira. **Estabilidade oxidativa do biodiesel: desenvolvimento de um sistema homemade para estudo da estabilidade oxidativa**

determinação de formiato como produto de oxidação do biodiesel de soja por eletroforese capilar. 2017. 37 f. Relatório de estágio. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, nov. 2017.

ALMEIDA, Josué Santiago de. **Estudo da estabilidade oxidativa de blendas diesel/biodiesel para uso automotivo.** 2018. 26 f. Trabalho de CC (Graduação). Engenharia Mecânica. Centro de Tecnologia (CT). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

FARAH, Marco Antônio. **Petróleo e seus derivados:** definição, constituição, aplicações, especificações, características de qualidade. Rio Janeiro: Ltc,
GALVAN, Diego. **Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação do biodiesel B100.** 2014. 52 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

NEUANA, Neuana Fernando. **Avaliação do comportamento termo oxidativo de biodiesel aditivado com produtos naturais.** 2016. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

SALA, Rodolpho Coutinho; MENEZES JÚNIOR, Ronaldo Gomes de. **Análise Comparativa entre Diesel e Biodiesel.** 2006. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.

MACHADO, Yguatyara de Luna. **Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetroXY (ASTM D7545).** 2014. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SIMIONI, Carlos Alberto. **O USO DE ENERGIA RENOVÁVEL SUSTENTÁVEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA: obstáculos para o planejamento e ampliação de políticas sustentáveis.** 2016. 300 f. Tese (Doutorado) - Curso de

Meio Ambiente e Desenvolvimento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

NADALETI, Willian César. **PLANEJAMENTO FATORIAL: ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BLENDS DE BIODIESEL DE SOJA, CRAMBE, BABAÇU E GORDURA SUÍNA**. 2014. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2014.

RAMOS, Diogo Mesquita. **Influência do Biodiesel na Injeção de um Motor Diesel**. 2009. 110 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2009.

MAZIERO, José Valdemar Gonzalez et al. USO DE ÓLEO BRUTO DE GIRASSOL EM MOTOR DIESESO DE ÓLEO BRUTO DE GIRASSOL EM MOTOR DIESELL. **Current Agricultural Science And Technology (Cast)**, Pelotas, p. 1-5, nov. 2007.

RODRIGUES, Niágara et al. Análise da demanda por óleo diesel no Brasil. In: V ENCUENTRO LATINOAMERICANO DE ECONOMÍA DE LA ENERGÍA, 5., 2015, Rio Janeiro. Congresso. Rio de Janeiro: Uff, 2015. p. 1-2.

Síntese Mensal de Comercialização de Combustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/sinteses/2018-dezembro-sintese-volume.pdf>>. Acesso em: 22 de abril 2018.