



Identificação de produtos de oxidação voláteis do biodiesel submetido a oxidação acelerada por Rancimat

Bruno Costa do Nascimento

Projeto Final de Curso de Química Industrial

Orientadores:

Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Cristiane Gimenes de Souza, M.Sc.

Renan de Oliveira Muniz, M.Sc.

Março de 2022

Bruno Costa do Nascimento

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Orientado por:

Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Cristiane Gimenes de Souza, M.Sc.

Renan de Oliveira Muniz, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2022

Nascimento, Bruno C. **Identificação de produtos de oxidação voláteis do biodiesel submetido a oxidação acelerada por Rancimat** / Bruno Costa do Nascimento. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022. Palavras-chave: Oxidação, biodiesel, óleo diesel, estabilidade oxidativa, cromatografia gasosa, espectrometria de massas. (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022

Orientadores: Luiz Antonio d'Avila, Cristiane Gimenes e Renan de Oliveira Muniz

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Flávio e Luciana, por todo apoio não somente no período de faculdade, mas em toda minha vida, em qualquer situação, em vitórias ou derrotas, estiveram sempre ao meu lado.

À minha irmã, Thaysa, pois como também aluna da UFRJ e já ter passado por dificuldades comuns de um universitário, pode me ajudar em diversas questões, mesmo sendo de humanas e eu de exatas pode passar um pouco da experiência que teve.

À equipe do LABCOM: Bruno, Estevam, Gisele, Hugo, Kissya, Lilian, Luiz, Márcio, Ramon, Raquel, Rodrigo e Robson por terem me aguentado e me ensinado muito nos últimos 4 anos e meio. Agradeço ainda a Amanda que foi quem me deu a oportunidade de trabalhar no LABCOM, começando como estagiário em 2017 e depois podendo trabalhar como bolsista.

Aos meus orientadores, Cristiane, Renan e professor d'Avila pelos ensinamentos passados e, principalmente, pela paciência comigo e ajuda na minha dificuldade, traduz-se timidez, de apresentar um trabalho. As apresentações e os debates após que vocês propõem aos alunos ajudam bastante não somente na apresentação, mas perceber como é um ambiente de pesquisa científica.

Aos profissionais do LADETEC pela disponibilidade de tempo para ajudar neste trabalho, passar seus conhecimentos sobre espectrometria de massas e darem a oportunidade de conhecer um excelente laboratório e seu funcionamento.

Aos professores da UFRJ que pude ter a honra de ter sido aluno, pelos ensinamentos, pelas broncas, pelos momentos de descontração, enfim por todo tempo em que ajudam os alunos a construir seus sonhos. Aos alunos da UFRJ, não somente do meu curso, mas de outros também, pois todos passam por grandes dificuldades dentro da universidade e um pouco que cada um me ajudou foi de extrema importância para chegar até aqui.

Aos membros da banca pela disponibilidade de estarem presentes em uma importante etapa da minha vida como universitário.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico Industrial

**Identificação de produtos de oxidação voláteis do biodiesel
submetido a oxidação acelerada por Rancimat**

Bruno Costa do Nascimento

Fevereiro, 2022

Orientadores: Luiz Antonio d'Avila, D. Sc.; Cristiane Gimenes de Souza, M. Sc.; Renan de Oliveira Muniz, M.Sc.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel no Brasil cresce a cada ano e, por consequência, sua comercialização também. A principal função do biodiesel, atualmente, é substituir o óleo diesel em um teor de 10% em volume, mas futuramente a ideia é que este valor seja aumentado. Dito isso, o monitoramento da qualidade do biodiesel ganha cada vez mais destaque, e um dos maiores problemas relacionados a este combustível é a sua estabilidade à oxidação. Por ser um combustível não-inerte, ao contrário do óleo diesel, o biodiesel sofre oxidação, principalmente, motivada pela presença de ligações duplas nas longas cadeias carbônicas dos ésteres de ácidos graxos que o constituem. A oxidação deste biocombustível pode ocasionar problemas nos motores e sistemas de injeção, uma vez que pode produzir compostos corrosivos, sólidos e, também, voláteis. Os últimos citados, são o objeto de estudo deste trabalho, e foram obtidos a partir da oxidação forçada de amostras de biodiesel puro e óleo diesel comercial pela técnica do equipamento Rancimat, descrita na norma EN 14112. A identificação destas substâncias ocorreu por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). Foram analisadas, primeiramente, amostras-padrão dos ácidos acético, propanóico, hexanóico e nonanóico, com o intuito de observar seus tempos de retenção e a adequação do método proposto para análise dos produtos de oxidação. As amostras analisadas foram das águas residuais obtidas no Rancimat após o processo completo de oxidação, com anotação dos tempos obtidos e comparados à especificação vigente. Os quatro ácidos usados como padrões foram identificados nas amostras de estudo por GC-FID, ao comparar-se os picos cromatográficos e os seus respectivos tempos de retenção. A seguinte técnica

aplicada foi a GC/MS, para confirmação da presença dos ácidos e, possivelmente, identificação de outros compostos de diferentes grupos funcionais. Os ácidos carboxílicos tiveram suas identificações confirmadas com altas probabilidades calculadas (superiores a 70%) a partir da comparação dos espectros de massas gerados com aqueles observados na literatura. Foi possível, também, observar compostos como hexanal, propanal, éter dimetílico, ácido oxálico, entre outros.

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Legenda | Página |
|-------------------|--|---------------|
| Figura 1 | Reação de transesterificação de triglicerídeo..... | 2 |
| Figura 2 | Reação de esterificação de ácido graxo..... | 2 |
| Figura 3 | Produção de Biodiesel no Brasil em m ³ | 3 |
| Figura 4 | Esquema da reação de oxidação de um éster metílico..... | 7 |
| Figura 5 | Esquema resumido do processo de oxidação..... | 8 |
| Figura 6 | Equipamento Rancimat da empresa Metrohm, modelo 873..... | 12 |
| Figura 7 | Esquema da análise de estabilidade oxidativa..... | 13 |
| Figura 8 | Cromatógrafo a gás modelo GC-2010A da marca Shimadzu..... | 15 |
| Figura 9 | Equipamentos da marca Thermo Scientific de modelos Trace 1310 e TSQ 8000 Evo..... | 17 |
| Figura 10a | Cromatograma do padrão de ácido acético 1,0%..... | 20 |
| Figura 10b | Cromatograma do padrão de ácido propanóico 0,5%..... | 20 |
| Figura 10c | Cromatograma do padrão de ácido hexanóico 0,5%..... | 20 |
| Figura 11a | Cromatogramas da amostra de diesel 501730..... | 22 |
| Figura 11b | Cromatograma da amostra de diesel 501731..... | 22 |
| Figura 12a | Cromatograma da amostra de B100 BAVEL..... | 23 |
| Figura 12b | Cromatograma da amostra de B100 BAFLO..... | 23 |
| Figura 12c | Cromatograma da amostra de B100 BABRAS..... | 24 |
| Figura 13a | Cromatograma de íons totais do padrão de ácido acético 1,0%..... | 26 |
| Figura 13b | Cromatograma de íons totais do padrão de ácido propanóico 1,0%..... | 27 |
| Figura 13c | Cromatograma de íons totais do padrão de ácido hexanóico 0,5%..... | 27 |
| Figura 14a | Espectro de massas do ácido acético, na amostra do padrão de ácido acético 1,0%..... | 28 |
| Figura 14b | Espectro de massas do ácido propanóico, na amostra do padrão de ácido propanóico 1,0%..... | 28 |
| Figura 14c | Espectro de massas do ácido hexanóico, na amostra do padrão de ácido hexanóico 0,5%..... | 28 |
| Figura 15a | Cromatograma de íons totais da amostra B100 BAVEL..... | 29 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 15b | Cromatograma de íon extraído da amostra BAVEL formado a partir do íon m/z 60..... | 29 |
| Figura 16a | Identificação de ácido nonanóico através do cromatograma de íon extraído m/z 43, na amostra B100 BAVEL..... | 30 |
| Figura 16b | Identificação de ácido acético através do cromatograma de íon extraído m/z 60, na amostra B100 BAFLO..... | 30 |
| Figura 17a | Cromatograma de íons totais da amostra 501731..... | 32 |
| Figura 17b | Cromatograma de íon extraído da amostra 501731 formado a partir do íon m/z 45..... | 32 |
| Figura 18 | Identificação de ácido propanóico através do cromatograma de íon extraído m/z 73 na amostra 501731..... | 33 |
| Figura 19a | Identificação do hexanal através do cromatograma de íon extraído m/z 44 na amostra B100 BAVEL..... | 34 |
| Figura 19b | Identificação da 2-butanona através do cromatograma de íon extraído m/z 43 na amostra B100 BAFLO..... | 35 |
| Figura 20 | Identificação da 2-butanona através do cromatograma de íon extraído m/z 72 na amostra 501731..... | 36 |
| Figura 21 | Cromatograma de íon extraído da amostra 501731 formado a partir do íon m/z 45..... | 37 |

LISTA DE QUADROS

| Quadro | Legenda | Página |
|-----------------|---|---------------|
| Quadro 1 | Identificação das amostras analisadas..... | 14 |
| Quadro 2 | Composição das matérias-primas empregadas na produção das amostras de biodiesel utilizadas..... | 14 |
| Quadro 3 | Ácidos carboxílicos e amostras de B100 em que foram identificados..... | 31 |
| Quadro 4 | Ácidos carboxílicos e amostras de BX em que foram identificados..... | 33 |
| Quadro 5 | Componentes e amostras de B100 em que foram identificados..... | 35 |
| Quadro 6 | Componentes e amostras de BX em que foram identificados..... | 37 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela | Legenda | Página |
|-----------------|---|---------------|
| Tabela 1 | Resultados da estabilidade oxidativa de óleo diesel..... | 18 |
| Tabela 2 | Resultados da estabilidade oxidativa de B100..... | 19 |
| Tabela 3 | Íons de interesse, seus respectivos fragmentos e funções indicadas..... | 25 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| Abreviatura/Sigla | Descrição |
|-------------------|---|
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| B100 | Biodiesel puro |
| BX | Mistura contendo X%, em volume, de biodiesel em óleo diesel |
| CNPE | Conselho Nacional de Política Energética |
| DAG | Diacilgliceróis |
| FID | <i>Flame Ionization Detector</i> (Detector por Ionização de Chama) |
| GC-FID | <i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detector</i> (Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama) |
| GC-MS | <i>Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry</i> (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas) |
| GL | Glicerol Livre |
| GT | Glicerol Total |
| IEC | <i>Ion-Exchange Chromatography</i> (Cromatografia de Troca Iônica) |
| LABCOM | Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo |
| LADETEC | Laboratório de Apoio Desenvolvimento Tecnológico |
| LIPCAT | Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise |
| MAG | Monoacilgliceróis |
| MSTFA | n-metil-n-(trimetilsilil)trifluoroacetamida |
| PMQBio | Programa de Monitoramento da Qualidade do Biodiesel |
| PMQC | Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis |
| RPVOT | <i>Rotary Pressure Vessel Oxidation Test</i> (Teste de Oxidação de Vaso de Pressão Rotativo) |
| TAG | Triacilgliceróis |
| TIC | <i>Total Ion Chromatogram</i> (Cromatograma de íons totais) |

Sumário

| | | |
|--|--|-----------------|
| 1. | Erro! Indicador não definido. | |
| | 42.1. Objetivo Geral | 5 |
| 2.2. | | 53. |
| | | 53.1. Biodiesel |
| | | 6 |
| 3.2. Estabilidade Oxidativa | | 8 |
| 3.3. Identificação dos Produtos de Oxidação | | 9 |
| 4. | 124. 1. Estabilidade Oxidativa no Equipamento Rancimat | 12 |
| 4. 2. Preparo dos Padrões de Ácidos Carboxílicos | | 14 |
| 4. 3. Amostras Analisadas | | 14 |
| 4.4. Análise por Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama | | 15 |
| 4.5. Análise de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas | | 16 |
| 5. | 185. 1. Estabilidade à Oxidação | 18 |
| 5. 2. Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama | | 19 |
| 5.2.1. Análise de Padrões de Ácidos Carboxílicos | | 19 |
| 5.2.2. Análise de Amostras Comerciais BX | | 21 |
| 5.2.3. Análise de Amostras Comerciais B100 | | 23 |
| 5.3. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas | | 24 |
| 5.3.1. Análise dos padrões por GC-MS | | 26 |
| 5.3.2. Identificação de ácidos carboxílicos por GC-MS para B100 | | 28 |
| 5.3.3. Identificação de Ácidos Carboxílicos por GC-MS para BX | | 31 |
| 5.3.4. Identificação de Outros Componentes por GC-MS para B100 | | 34 |
| 5.3.5. Identificação de Outros Componentes por GC-MS para BX | | 36 |
| 5.3.6. Tempos de Retenção para cada Produto Identificado | | 37 |
| 6. 397. | | 398. |
| 423 | | |
| 8.1. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra B100 BAVEL | | 43 |
| 8.2. Cromatogramas e espectros de massas da amostra B100 BAFLO | | 47 |
| 8.3. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra B100 BABRAS | | 53 |
| 8.4. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra BX 501730 | | 61 |
| 8.5. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra BX 501731 | | 62 |
| 8.6. Cromatograma mostrando impureza de água deionizada (branco) obtido por GC-FID | | 75 |

1. Introdução

Diversos países desenvolvem pesquisas para obter alternativas aos combustíveis fósseis, uma vez que estes são não-renováveis e altamente poluentes e, dentre estas pesquisas, o biodiesel surge como um possível substituto. Desde 2005, o biodiesel tem sido utilizado na matriz energética brasileira, a partir da Lei Nº 11.097 de 2005, como aditivo ao diesel fóssil. Atualmente, seguindo a Resolução Nº4, de 9 de abril de 2021, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), o teor de biodiesel presente no óleo diesel combustível é igual a 10% em volume, mas, na prática, ainda são aceitos teores de até 15%. A adição de biodiesel ao óleo diesel começou em 2004, com caráter experimental. De 2005 a 2007 ocorreu de forma facultativa, com adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel. A partir de 2008 tornou-se obrigatória esta adição para a mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel. Este percentual foi sendo incrementado ao longo dos anos, até se atingir o teor de 13%, em março de 2021. Contudo, a Resolução Nº 4 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu uma redução deste teor, de 13% para 10%, devido aos efeitos da valorização do custo do óleo de soja nos mercados nacional e internacional, associados à desvalorização cambial do real frente ao dólar americano, que assim impulsionou as exportações de soja e encareceu o valor do biodiesel produzido no Brasil. O combustível comercializado nos postos de serviço é conhecido como óleo diesel B, que consiste na mistura do óleo diesel A com o biodiesel, realizada pelas distribuidoras, obedecendo ao teor vigente em lei. Assim, as distribuidoras devem estar atentas a qualquer alteração feita pelos órgãos reguladores (ANP,2021).

Segundo a resolução ANP Nº 45 de 2014, o biodiesel é definido como um combustível composto por alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e é produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, gorduras vegetais ou animais. A seguir, nas **Figuras 1 e 2**, estão representados os dois processos.

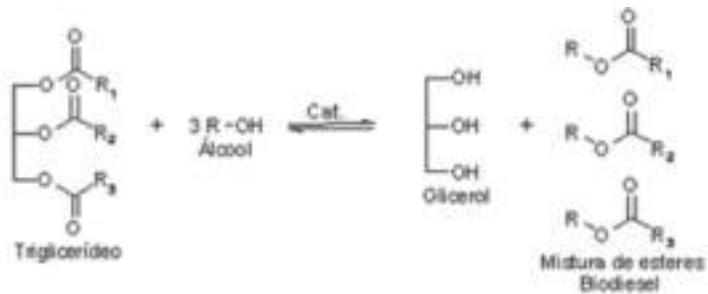


Figura 1: Reação de transesterificação de triglicerídeo.

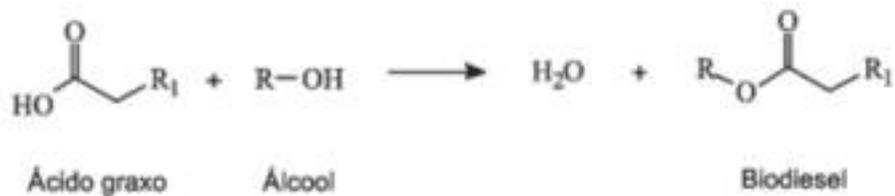


Figura 2: Reação de esterificação de ácido graxo.

O processo de produção do biodiesel é realizado a partir da transesterificação de triacilgliceróis ou da esterificação de ácido graxo, com um mono-álcool de cadeia curta, como metanol, na presença de um catalisador. Podem ser utilizados outros alcoóis como o etanol, no entanto, apresenta menor rendimento. (PINHO, 2016)

No Brasil, a principal matéria-prima para a produção de biodiesel é o óleo de soja. Apesar da soja possuir menores teores de óleo por peso, possui retorno rápido de investimento, devido a seu crescimento relativamente rápido, possibilidade de armazenamento longo e seu cultivo sazonal podendo ser cultivada em vários períodos ao longo do ano. A maior produção de óleo de soja no Brasil ocorre nas regiões Centro-Oeste e Sul, com destaque aos estados do Rio Grande do Sul e Mato Grosso como os dois maiores produtores desta oleaginosa, com uma produção de, aproximadamente 2,4 milhões de m³ de óleo de soja dos 4,9 milhões de m³ da produção nacional, que corresponde a aproximadamente 50% do volume nacional produzido (Valores referentes ao ano de 2021). Conseqüentemente, os dois estados também apresentam as maiores produções de biodiesel, com um total de 3,2 milhões de m³ (ANP, 2021). A produção de biodiesel no Brasil está em constante crescimento, como pode ser observado no gráfico da **Figura 3**:

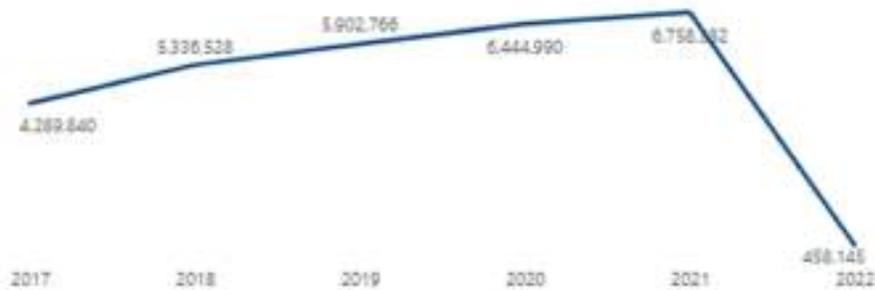


Figura 3: Produção de Biodiesel no Brasil em m³.

Com o crescimento da produção de biodiesel, exposto na **Figura 3**, a ANP aprovou em 02 de dezembro de 2021, a Resolução N° 860/2021 que cria o Programa de Monitoramento da Qualidade do Biodiesel (PMQBio). Que visa contribuir para a qualidade dos combustíveis do ciclo diesel ao longo de toda a cadeia de abastecimento. Desta forma, o PMQBio irá monitorar o cumprimento das especificações estabelecidas para a qualidade do biodiesel. Sendo assim, que tanto o biodiesel (B100) quanto o óleo diesel B (com adição de biodiesel) atenderão às suas respectivas especificações, obedecendo aos limites exigidos para suas características físico-químicas.

Dentre as características físico-químicas estudadas do biodiesel, tem-se a estabilidade à oxidação. Propriedade esta, que é medida através do método de Rancimat, descrito pela norma EN 14112, onde uma quantidade de amostra é submetida a aquecimento e é aplicado sobre ela, um fluxo constante de ar, desta forma criando um ambiente favorável à oxidação. A oxidação resulta em diferentes produtos, dentre os quais, estão os voláteis. Estes, por sua vez, são absorvidos em um recipiente com água que é conectado à parte superior do tubo, através de uma pequena mangueira, em que a amostra está contida. Na mistura da água com estes produtos forma-se uma solução aquosa, em que a sua condutividade é monitorada durante todo o tempo de análise e ao atingir o período de indução (aumento súbito da condutividade) obtém-se o resultado do teste. Os produtos voláteis são os responsáveis pelo aumento da condutividade na solução aquosa, sendo assim, estão relacionados diretamente à estabilidade oxidativa do combustível, tornando assim, seu estudo de grande importância. Estas substâncias podem ser de diferentes grupos funcionais como álcool, aldeído, cetona, entre outros, porém, como objeto principal

deste trabalho, os ácidos carboxílicos terão um foco maior, uma vez que sua presença no combustível pode prejudicar o desempenho do motor.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Identificar compostos orgânicos voláteis produzidos a partir da oxidação acelerada de óleos diesel (BX) e biodiesel (B100) por Rancimat, notadamente ácidos carboxílicos, empregando as técnicas de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

2.2. Objetivos Específicos

- Submeter amostras comerciais de óleo diesel combustível S10 e amostras de biodiesel (B100) à oxidação acelerada por Rancimat;
- Preparar amostra-padrão de ácidos carboxílicos;
- Analisar, por cromatografia gasosa, os resíduos aquosos produzidos a partir da oxidação acelerada das amostras, por Rancimat;
- Comparar os cromatogramas das amostras-padrão com os resultados das amostras oxidadas;
- Identificar os produtos de oxidação voláteis produzidos a partir da oxidação das amostras, por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas;

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biodiesel

O biodiesel é constituído por alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e pode ser produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas e gorduras vegetais ou animais. Na produção do biodiesel é empregado um álcool de cadeia curta, mais comumente o metanol, havendo a possibilidade, também, do emprego de etanol. Após a reação entre os triacilgliceróis presentes nos materiais graxos com o álcool, obtém-se uma mistura de ésteres, e a glicerina, coproduto da reação. Além do álcool, se utiliza, também, um catalisador, que pode ser de natureza ácida, básica ou enzimática e possui a função de facilitar a ocorrência da reação, diminuindo a energia de ativação. Exemplos de catalisadores para a reação de transesterificação são os alcóxidos e os hidróxidos de sódio e de potássio. (GODOY, 2013; MACHADO, 2014)

Com o aumento da comercialização de biodiesel, a avaliação de sua qualidade ganha mais importância. Sendo assim, análises das suas características físico-químicas são cada vez mais necessárias e aprimoradas. Considerando a importância da qualidade do biodiesel, percebe-se que um grande problema é a sua estabilidade à oxidação, já que o combustível é armazenado por longos períodos e, desta forma, sua composição pode se alterar durante o armazenamento. A oxidação do biodiesel tem relação com diversos fatores, como a própria composição do óleo, a presença de insaturações nas cadeias carbônicas e, ainda, as condições em que é armazenado. De acordo com as questões relativas ao armazenamento, alguns pontos são relevantes como, por exemplo, a concentração de oxigênio, temperatura do ambiente, presença de metais, água, aplicação de antioxidantes, dentre outros. (GODOY, 2013)

Para se entender os problemas causados pela oxidação deve-se compreender como ela ocorre. Este processo segue um mecanismo que possui 3 etapas sucessivas.

A primeira etapa é chamada de inicialização, onde são formados os radicais livres, a partir da remoção do hidrogênio ligado a um átomo de carbono da cadeia longa do éster. As cadeias que possuem insaturações são mais suscetíveis a essa oxidação, devido ao hidrogênio alílico ligado ao carbono adjacente à dupla ligação

(GODOY, 2013; SOUZA, 2018). A etapa seguinte é denominada de propagação. Nesta etapa ocorre a reação do oxigênio com o radical livre, gerando os radicais peróxidos. Estes, por sua vez, podem remover o hidrogênio alílico de outra cadeia de éster e, desta forma, originar um hidroperóxido. Destaca-se desta reação a formação de hidroperóxidos, porém as reações da etapa de iniciação seguem ocorrendo, assim, aumentando o número de radicais livres e, conseqüentemente, mais peróxidos e hidroperóxidos são produzidos. Os peróxidos e hidroperóxidos são denominados de produtos primários da oxidação (GODOY, 2013; SOUZA, 2018). Detalhe para esta etapa em que a produção do hidroperóxido é também gerado um radical semelhante ao reagente da produção do peróxido, ou seja, na reação geral da etapa de propagação o radical não está presente, mas é o agente principal para que ela ocorra, assim esta etapa também pode ser conhecida como catalítica. A terceira e última etapa é conhecida como finalização, que consiste na formação de produtos secundários e terciários. Estes produtos são gerados a partir da decomposição dos hidroperóxidos, o que forma moléculas menores e, conseqüentemente, mais voláteis, pertencentes a diversas funções orgânicas, como, por exemplo, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos e hidrocarbonetos, dentre outras. Sendo possível a identificação destes compostos no biodiesel é possível ter um indicativo do seu estado de oxidação e, conseqüentemente, de sua qualidade (GODOY, 2013; SOUZA, 2018).

Nas **Figuras 4 e 5** são apresentados um exemplo da oxidação de um éster metílico e o processo de oxidação de forma resumida, respectivamente.

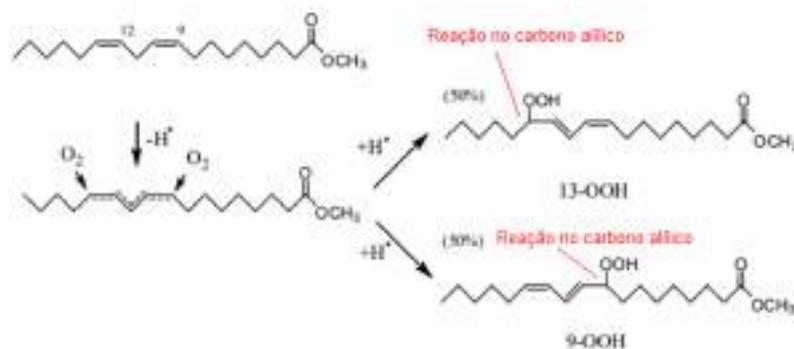


Figura 4: Esquema da reação de oxidação de um éster metílico.

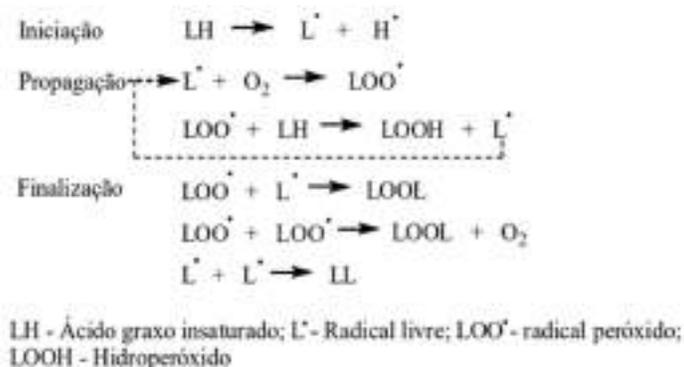


Figura 5: Esquema resumido do processo de oxidação.

3.2. Estabilidade Oxidativa

Monitorar a estabilidade do biodiesel à oxidação é de suma importância, por se relacionar com o tempo de armazenagem do combustível e, conseqüentemente, sua composição e qualidade para uso. Tem-se observado que o principal problema associado à baixa estabilidade deste biocombustível está relacionado à sua composição química, uma vez que a presença de cadeias carbônicas poli-insaturadas aumenta a tendência de o biodiesel oxidar-se, devido aos hidrogênios alílicos serem mais suscetíveis à remoção, gerando radicais que induzem a oxidação. A oxidação do biodiesel apresenta uma série de problemas associados, como, por exemplo, a formação de depósitos nos motores por precipitação e surgimento de borras ocasionadas pela presença de microrganismos, que na presença de água, tem-se um ambiente propício ao crescimento microbiano (Godoy, 2013). A formação destes compostos insolúveis e voláteis podem causar problemas de entupimento e corrosão nos motores e nos sistemas de injeção (Park, 2006).

Além da técnica de referência, o Rancimat, segundo a norma europeia EN 14112, existem outras técnicas para uma promoção da oxidação forçada das amostras de biodiesel, como por exemplo, a técnica PetroOxy que fornece uma análise mais rápida quando comparada ao Rancimat. O PetroOxy atende aos métodos descritos pelas normas ASTM D7525, ASTM D7545 e EN 16091. A metodologia consiste em aplicar a amostra de combustível no interior de uma câmara fechada aquecida e pressurizada com oxigênio (Anton-Paar, 2021).

Outro método usado para oxidação forçada é descrito pela norma ASTM D2272, também chamada de RPVOT (*Rotary Pressure Vessel Oxidation Test*), e utiliza-se

um vaso de pressão fechado com aplicação de temperatura e pressão mais elevadas. Em 2016, Besser e colaboradores estipularam uma adaptação deste método para óleo diesel combustível ao diminuir a temperatura de operação de 150°C para 95°C. Ao final do trabalho, os autores observaram que, ao oxidar amostras de óleo diesel, obtiveram produtos em estado sólido e os produtos voláteis, de maior importância para este trabalho, podem ser perdidos, dependendo da técnica de oxidação acelerada utilizada.

As técnicas mencionadas têm como finalidade degradar a amostra de forma acelerada para estudo das causas e consequências do processo de oxidação. Os estudos se concentram nos produtos gerados por essa oxidação, que podem ser encontrados no resíduo oleoso ou aquoso (no caso do emprego do Rancimat) da amostra, uma possível parte residual sólida e os compostos voláteis.

3.3. Identificação dos Produtos de Oxidação

Existe uma grande variedade de técnicas que promovem a oxidação acelerada do biodiesel, sendo o Rancimat e o PetroOxy as mais utilizadas. Isto posto, é importante identificar os produtos gerados a partir da degradação do biodiesel para melhor entender o processo de oxidação e, assim, melhorar a qualidade da estabilidade oxidativa do biodiesel.

Carvalho e colaboradores, em 2015, observaram 9 ácidos carboxílicos (fórmico, acético, propanóico, butírico, succínico, oxálico, láctico, pirúvico e cítrico) por técnica de cromatografia iônica após a oxidação de biodiesel de óleo de soja pelo método EN 14112 (Rancimat), no resíduo de água obtido. Foi observado ainda que os ésteres linoleato de metila (2 insaturações) e linolenato de metila (3 insaturações) contribuíram majoritariamente para a oxidação do biodiesel, originando a maior parcela dos produtos de oxidação.

Em 2018, Tamilalagan e colaboradores realizaram um trabalho iniciado com a produção do biodiesel a partir do óleo produzido por leveduras oleaginosas (*Metschnikowia pulcherrima*) e posterior oxidação do biocombustível pelo método EN 14112 (Rancimat). Para identificação dos produtos de oxidação, os autores utilizaram a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). Foram analisadas amostras do biodiesel (B100) antes e após a oxidação e foi constatada uma variação na composição da amostra, com destaque para a redução

da quantidade de ésteres de ácidos graxos, como o linoleato de metila e o oleato de metila, constituintes principais desta amostra de biodiesel, e para a presença de aldeídos e cetonas após oxidação, uma que vez que antes da degradação, estes compostos não haviam sido identificados. Este trabalho também analisou amostras do óleo utilizado para a produção do biodiesel, antes e após a oxidação. Foi observada uma redução na quantidade de ácidos carboxílicos de cadeia longa, como linoléico, palmitoleico e oleico, além da produção de compostos como aldeídos (pentanal, hexanal, heptanal, etc), cetonas (heptanona 3-Octen-2-ona, etc), e ácidos carboxílicos de cadeia curta (acético, butírico, nonanóico).

Flitsch e colaboradores, em 2014, realizaram um trabalho com a degradação do biodiesel pelo método EN 14112 (Rancimat) e posterior análise por GC-FID e cromatografia de troca iônica (IEC). A técnica de GC-FID foi utilizada para a quantificação de ácidos graxos no biodiesel oxidado e para quantificação da composição do biodiesel. Os pesquisadores observaram ácidos com cadeias de 5 (pentanóico) a 18 (oleico) átomos de carbono no biodiesel pós-oxidação e os ésteres encontrados em maior proporção foram oleato de metila e linoleato de metila. A técnica de IEC foi usada para análise dos ácidos fórmico e acético no resíduo do biodiesel oxidado, após uma extração sólido-líquido, e do resíduo de água do Rancimat (sem preparo de amostra). Para a análise foram retiradas alíquotas dos resíduos a cada 1 hora, tendo sido observada a presença dos ácidos a partir de 6 horas de oxidação, com um grande incremento a partir de 8 horas de oxidação, caracterizando, assim, o período de indução.

Ao buscar informações na literatura para a elaboração do trabalho, notou-se que a espectrometria de massas é uma técnica corriqueiramente aplicada para identificação de substâncias. Esta técnica pode identificar substâncias em baixas concentrações, ou seja, possui um alta sensibilidade, mas em contrapartida pode dificultar a análise de compostos específicos que estejam presentes em amostras muito complexas. A técnica utiliza-se uma fonte de ionização que pode produzir fragmentos de uma molécula maior, assim, em amostras mais complexas, muitos íons/fragmentos são gerados e, posteriormente, detectados. Utilizando-se de um analisador de massas, esses íons/fragmentos podem ser selecionados, alguns em específico ou dentro de uma faixa de varredura, e somente estes serem detectados. Pode-se ainda, a partir do resultado obtido ao fim da eluição total da amostra, filtrá-lo para a melhor visualização de íons/fragmentos específicos de acordo com a finalidade

da análise.

Uma vez que o foco deste trabalho são os produtos voláteis da oxidação do biodiesel, obtidos a partir da análise da solução aquosa, originada no equipamento Rancimat, a identificação dos ácidos carboxílicos por Carvalho e colaboradores, em 2015, e Flitsch e colaboradores, em 2014, são diretrizes para os ácidos que podem ser identificados como produtos de oxidação neste trabalho.

4. Materiais e Métodos

4.1. Estabilidade Oxidativa no Equipamento Rancimat

Foram utilizadas amostras de óleo diesel combustível S10 coletadas e analisadas pelo Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) e amostras de biodiesel (B100). As amostras de óleo diesel foram coletadas nos postos revendedores de combustíveis diretamente das bombas de abastecimento e contém, seguindo a legislação vigente, um teor de biodiesel entre 10 e 15%, em volume. O equipamento Rancimat utilizado é da marca Metrohm, modelo 873, pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo da Escola de Química da UFRJ (LABCOM). Na **Figura 6** é apresentado um equipamento do mesmo modelo citado.

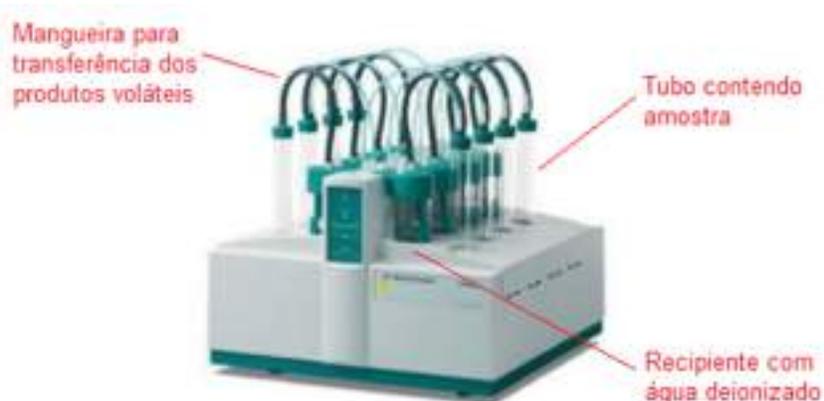


Figura 6: Equipamento Rancimat da empresa Metrohm, modelo 873.

A degradação das amostras foi feita no equipamento Rancimat, de acordo com a norma EN 14112, que consiste na pesagem das amostras em tubos de vidro, sendo 3,0 g para biodiesel (B100) e 7,5 g para óleo diesel combustível (BX, sendo X o teor percentual de biodiesel contido na mistura, em volume), seguida pela inserção do tubo com a amostra no equipamento e após, há a introdução de um longo capilar, no interior do tubo e imerso no combustível, responsável pela injeção de ar constante a uma taxa de 10L/h. O tubo contendo a amostra é aquecido a 110°C e com a injeção de ar, cria-se um ambiente propício à oxidação do biodiesel. Ao aplicar estas condições, o combustível começa a oxidar-se e assim, gerando os diversos produtos,

podendo ser sólidos, líquidos e, principalmente, os voláteis. Estes, por sua vez, são transferidos por meio de uma mangueira de borracha que se inicia na parte superior do tubo e termina em um recipiente contendo água deionizada, fazendo com que parte dos produtos voláteis gerados durante a degradação se solubilize no que, ao final do experimento, se torna o resíduo aquoso do Rancimat. Neste recipiente com água há também uma célula de condutividade, que é monitorada por todo período de ensaio. A partir do momento em que os produtos voláteis são transferidos para esse recipiente e solubilizados na água, a condutividade no meio é alterada, até que em determinado instante da análise, têm-se um aumento abrupto desta medição. É nesta etapa do processo que se é determinado o período de indução da amostra. Entende-se que o aumento da condutividade é devido a presença dos produtos de oxidação voláteis na água, logo um aumento mais intenso significa uma grande produção destes compostos em um curto tempo, ou seja, o processo de oxidação está na etapa de finalização (3ª e última), onde estes produtos são mais formados. A **Figura 7** apresenta um esquema simplificado de como ocorre o teste de estabilidade à oxidação.

A água deionizada utilizada neste ensaio foi obtida a partir do equipamento purificador de água da marca Milli-Q, localizado no Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT).

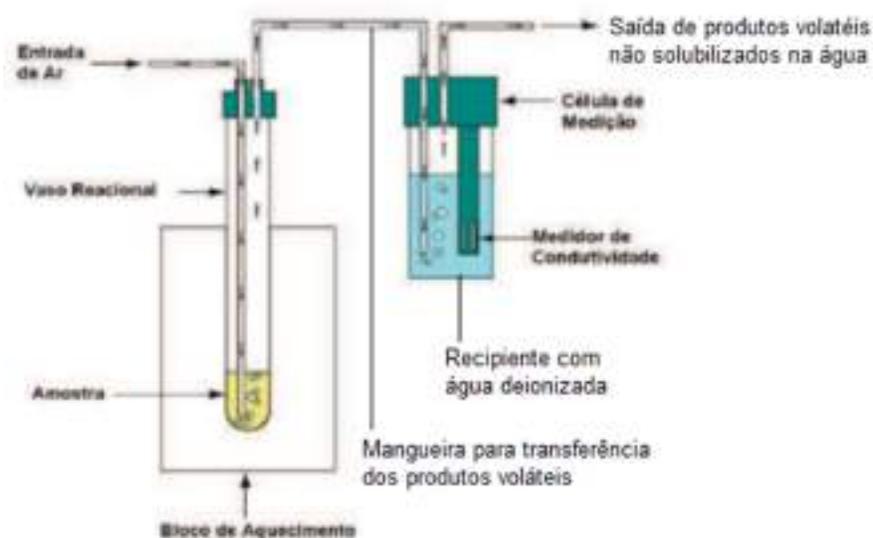


Figura 7: Esquema da análise de estabilidade oxidativa

Após o término da análise, os conteúdos dos vasos de água foram vertidos em frascos de vidro âmbar devidamente limpos e identificados, para posterior análise por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama e cromatografia gasosa

acoplada a espectrometria de massas.

4. 2. Preparo dos Padrões de Ácidos Carboxílicos

Foram preparadas soluções-padrão dos ácidos acético, propanóico e hexanóico em água deionizada de mesma origem da utilizada no ensaio de estabilidade oxidativa. Estes ácidos foram selecionados devido à disponibilidade e facilidade de aquisição.

4. 3. Amostras Analisadas

As amostras submetidas à oxidação artificial pela técnica Rancimat, com posterior análise cromatográfica, estão descritas no **Quadro 1**. A composição da matéria-prima empregada na produção das amostras de biodiesel se encontra no **Quadro 2**.

Quadro 1: Identificação das amostras analisadas.

| | |
|------------|--------|
| Biodiesel | BAVEL |
| | BAFLO |
| | BABRAS |
| Diesel S10 | 501730 |
| | 501731 |

Quadro 2: Composição das matérias-primas empregadas na produção das amostras de biodiesel utilizadas.

| | |
|---------------|-------------------|
| BAFLO | 100% óleo de soja |
| BABRAS | 100% óleo de soja |
| BAVEL | 100% óleo de soja |

Os nomes de cada amostra de biodiesel são referentes às suas origens, ou seja, às bases de distribuição de combustíveis, assim BAFLO é a base de Florianópolis/SC, BABRAS é base de Brasília/DF e BAVEL é a base de Porto Velho/RO.

4.4. Análise por Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama

O método cromatográfico empregado foi desenvolvido a partir de trabalhos publicados na literatura que apresentavam aspectos semelhantes a este, como análise de produtos pós-oxidação, tanto do resíduo aquoso do equipamento Rancimat quanto do próprio combustível oxidado.

A análise por GC-FID foi realizada num cromatógrafo a gás modelo GC-2010A, da marca Shimadzu, equipado com injetor do tipo split/splitless e detector por ionização de chama (FID). Foi empregada uma coluna PoraPLOT Q-HT de comprimento 12,5 m por 0,32 mm de diâmetro e espessura da fase estacionária de 10µm, e hidrogênio como gás de arraste. A **Figura 8** apresenta o equipamento utilizado, localizado no LABCOM.



Figura 8: Cromatógrafo a gás modelo GC-2010A da marca Shimadzu.

A escolha da coluna foi feita a partir de duas opções, uma sendo a própria coluna PoraPLOT Q-HT e outra sendo a coluna DBWAXetr. Ambas são constantemente

utilizadas neste mesmo equipamento apresentado na **Figura 8**, assim o seu funcionamento no equipamento é conhecido e ocorre de forma satisfatória. Atrelado a esta questão, no período em que as amostras foram analisadas, estava em vigor o Programa de Monitoramento da Qualidade (PMQC), ou seja, principalmente o uso da coluna PoraPLOT Q-HT estava bastante requisitado, e assim, por uma questão de logística para não haver grandes necessidades de troca de coluna, estas duas foram as escolhidas. Entre as duas, percebeu-se que a coluna PoraPLOT Q-HT é ideal para a análise contendo água, assim, frente à outra esta foi a coluna escolhida, considerando informações da própria fornecedora, a Agilent.

As condições cromatográficas foram baseadas na norma ABNT NBR 16041 que determina a análise de teor de metanol em etanol combustível e também a partir de documento informativo da empresa Agilent (fornecedora da coluna cromatográfica) em que é apresentado exemplo de análise de ácidos carboxílicos. A rampa de aquecimento foi programada mantendo uma temperatura inicial de 125°C por 2 minutos com posterior incremento a uma taxa de 35°C/min até 280°C, mantendo-se nesta temperatura por 10 minutos, totalizando 16,43 minutos de análise. A injeção de volume de 1,0 µL, no modo split, com uma divisão de fluxo de 1:3,8. A temperatura do injetor foi ajustada para 280°C, a mesma do detector. A partir dos documentos informados, algumas alterações foram realizadas considerando as características físico-químicas dos ácidos carboxílicos usados como padrões.

4.5. Análise de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

Uma vez obtidos os resultados da cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID), as amostras foram encaminhadas para análise em equipamento de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) para melhor identificação dos produtos obtidos após oxidação das amostras e, assim, confirmar a presença dos compostos observados na análise por GC-FID. Assim como na análise por GC-FID, foram analisados primeiramente os padrões de ácidos e, em seguida, o restante das amostras. Estas análises foram feitas num cromatógrafo a gás, modelo Trace 1310, acoplado a um espectrômetro de massas, modelo TSQ 8000 Evo, ambos da marca Thermo Scientific, no Laboratório de Apoio Desenvolvimento Tecnológico (LADETEC), ilustrado na **Figura 9**.



Figura 9: Equipamentos da marca Thermo Scientific de modelos Trace 1310 e TSQ 8000 Evo.

Uma vez mantido o uso da coluna cromatográfica PoraPLOT Q-HT para esta análise e com a intenção de se observar tempos de retenção semelhantes para os padrões de ácidos obtidos na técnica GC-FID, estabeleceu-se que as condições cromatográficas se mantivessem. Sendo assim, a rampa de aquecimento foi mantida de início com uma temperatura à 125°C, mantida por 2 minutos, com posterior aumento a uma taxa de 35°C/min, até 280°C, mantendo-se por 10 min, totalizando 16,43 minutos de análise. A temperatura do injetor foi mantida a 280°C, com injeção no modo split e divisão de fluxo de 1:30. A análise por espectrometria de massas foi realizada num equipamento equipado com fonte de ionização eletrônica e analisador de massas do tipo triplo quadrupolo. Nestas análises, não foi ajustada energia de colisão na célula de colisão, mantendo-se a operação do analisador como um filtro de massas, simulando a operação de um quadrupolo único, com aquisição dos dados no modo de varredura (*full scan*), na faixa de m/z 20 a m/z 300.

5. Resultados e Discussões

5.1. Estabilidade à Oxidação

O primeiro ensaio foi o de estabilidade à oxidação de todas as amostras, seguido da retirada do resíduo de água do equipamento. Os resultados das amostras se encontram nas **Tabelas 1 e 2**.

Tabela 1: Resultados da estabilidade oxidativa de óleos diesel B

| Tipo de óleo diesel A | Amostra | 1ª Determinação (h) | 2ª Determinação (h) | Média (h) |
|-----------------------|---------|---------------------|---------------------|-----------|
| S10 | 501730 | 18,13 | 18,31 | 18,22 |
| S10 | 501731 | 3,73 | 3,39 | 3,56 |

Anteriormente o óleo diesel tinha uma especificação de 20 horas, mas, atualmente, esta exigência não se encontra mais em vigor até que melhores avaliações sejam realizadas e se estabeleça uma nova especificação. Assim, usou-se como parâmetro o valor da especificação do biodiesel, pois, uma vez que este valor indica a possibilidade do combustível oxidar-se com o passar do tempo, um resultado baixo significa que este produto tem a tendência de, em um menor período de tempo, perder suas propriedades e diminuir o seu desempenho, ou seja, entende-se que a oxidação do biodiesel ocorre, principalmente, devido a presença de insaturações nas cadeias longas dos ésteres e, como o óleo diesel combustível possui, aproximadamente, 10% de biodiesel em sua composição, o tempo de oxidação deste precisaria ser maior.

A amostra 501731 obteve resultados bem abaixo dos limites da norma anterior e até mesmo da especificação do biodiesel (12 h). Uma vez que a baixa estabilidade do combustível deve-se, principalmente, à presença de duplas ligações ao longo da cadeia carbônica, pode-se indagar se o óleo diesel da amostra 501731 possuía um grau de insaturação elevado. Normalmente estas insaturações são eliminadas no processo de hidrotratamento nas refinarias, onde é realizada uma hidrogenação das duplas ligações e assim, tornar a cadeia mais saturada. Este processo também tem

como função a remoção do enxofre para que o combustível se adeque à especificação de 10 ppm deste contaminante, porém o ensaio de teor de enxofre não foi realizado para as duas amostras uma vez que equipamento específico para esta análise estava fora de operação. Um ensaio que poderia ter sido realizado era o de determinação do índice de iodo, que mede o número total de ligações duplas presentes no combustível, cujo resultado poderia ajudar na interpretação do baixo período de indução.

Tabela 2: Resultados da estabilidade oxidativa de B100.

| Amostra de B100 | Oleaginosa de origem | Tempo de ensaio obtido (h) |
|-----------------|----------------------|----------------------------|
| BAVEL | 100% óleo de soja | 13,98 |
| BAFLO | 100% óleo de soja | 14,04 |
| BABRAS | 100% óleo de soja | 12,98 |

Como somente o biodiesel B100 possui tempo de indução determinado de 12 horas na especificação, todas as amostras analisadas apresentaram tempo de indução dentro da conformidade.

5. 2. Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama

5.2.1. Análise de Padrões de Ácidos Carboxílicos

Primeiramente foram analisados os padrões dos ácidos acético, propanóico e hexanóico, e seus respectivos cromatogramas se encontram nas **Figuras 10a, 10b e 10c**. Esta etapa foi importante para a determinação dos tempos de retenção do método e acompanhar a resolução dos picos cromatográficos. Foram analisados padrões com concentrações de 0,5% (v/v) e de 1,0% (v/v).

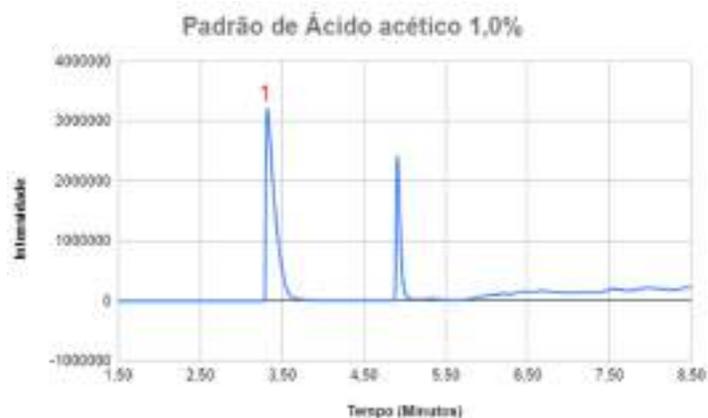


Figura 10a: Cromatograma do padrão de ácido acético 1,0%.

Legenda: 1. Ácido acético

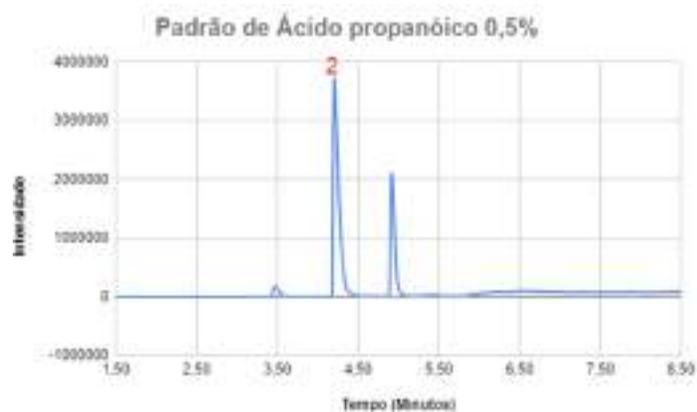


Figura 10b: Cromatograma do padrão de ácido propanóico 0,5%.

Legenda: 2. Ácido propanóico

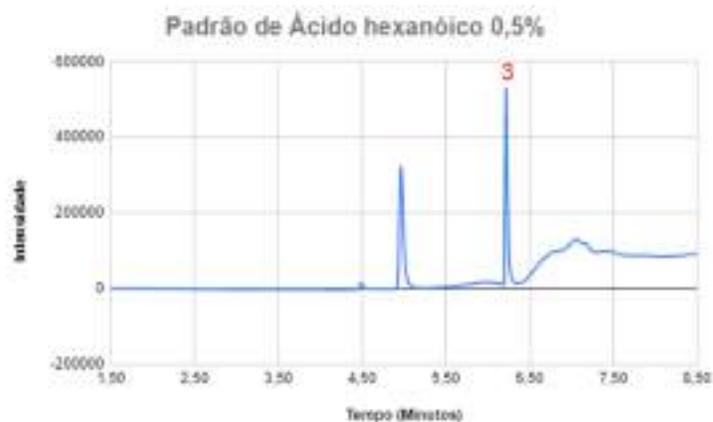


Figura 10c: Cromatograma do padrão de ácido hexanóico 0,5%.

Legenda: 3. Ácido hexanóico

Os tempos de retenção de cada ácido foi obtido a partir da sobreposição dos cromatogramas dos padrões de diferentes concentrações (0,5% e 1,0%). A partir do

resultado do padrão de ácido acético 1,0% na **Figura 10a**, percebeu-se que o tempo de retenção deste analito está na região de 3,2 a 3,6 minutos. O cromatograma na **Figura 10b** é referente ao padrão de ácido propanóico 1,0% e observa-se que este ácido elui na região de 4,1 a 4,5 minutos. A **Figura 10c** apresenta o cromatograma do padrão de ácido hexanóico 0,5%, que apresenta um tempo de retenção na faixa de 6,1 a 6,3 minutos.

Ao reunir todos os ácidos e comparar seus tempos de retenção, nota-se uma tendência de que, ao se aumentar a cadeia carbônica, mais os analitos interagem com a fase estacionária da coluna cromatográfica e demoram mais a eluir. Desta forma, pode-se inferir que outros ácidos não analisados neste trabalho como, por exemplo, o ácido fórmico eluiriam com um tempo de retenção inferior ao do acético, ao passo que os ácidos butanóico e pentanóico eluiriam entre os ácidos que contêm de 3 e 6 átomos carbonos em suas cadeias. Esta observação é importante uma vez que auxiliará nas demais análises das amostras.

Observa-se também um pico na região de tempo de retenção entre 4,50 – 5,00 minutos que aparece nos cromatogramas dos padrões de ácidos analisados, nos produtos de oxidação voláteis das amostras comerciais de BX e B100 e no branco, como contaminante da água deionizada (Ver Apêndice item 8.6).

5.2.2. Análise de Amostras Comerciais BX

Na sequência, utilizando a técnica de cromatografia gasosa (GC-FID), foram analisadas as amostras de água oriundas dos combustíveis apresentados no item 4.4. Os cromatogramas obtidos se encontram nas **Figuras 11a e 11b**, para 2 amostras de misturas de óleo diesel com biodiesel (BX).

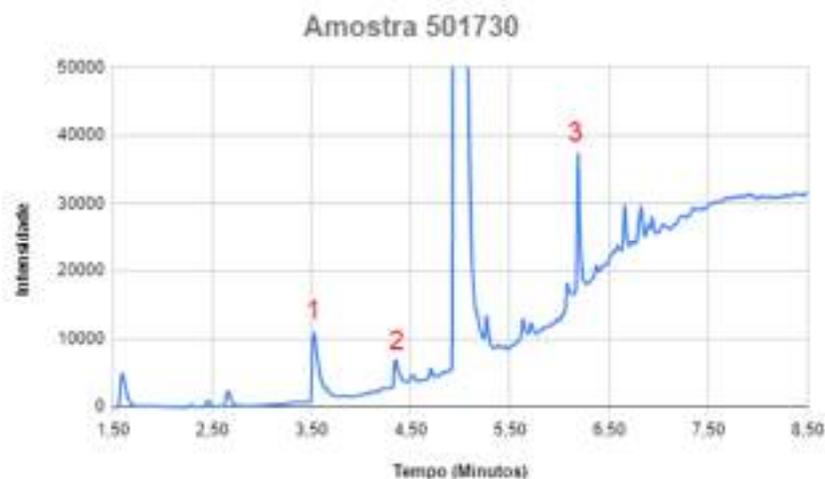


Figura 11a: Cromatograma da amostra de diesel 501730.

Legenda: 1. Ácido acético; 2. Ácido propanóico; 3. Ácido hexanóico.

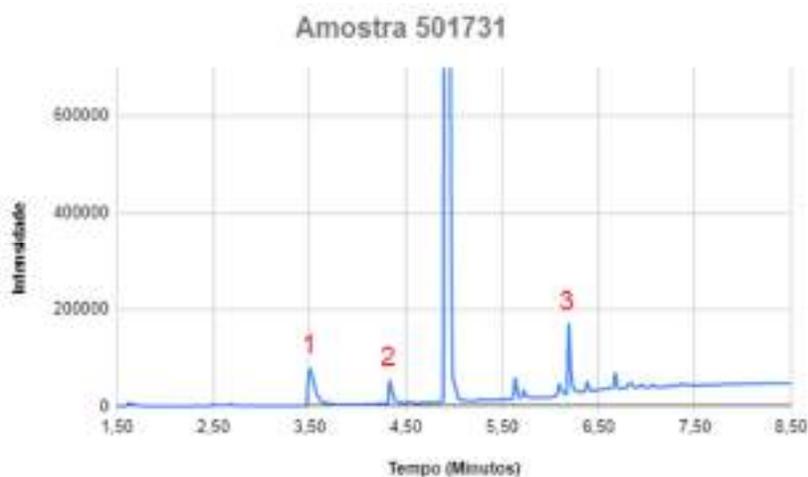


Figura 11b: Cromatograma da amostra de diesel 501731.

Legenda: 1. Ácido acético; 2. Ácido propanóico; 3. Ácido hexanóico.

Nas **Figuras 11a e 11b** é possível observar a presença de picos cromatográficos nas mesmas regiões dos padrões dos ácidos acético, propanóico e hexanóico. Também são percebidos outros picos, com a indicação de outros ácidos ou mesmo compostos de diferentes funções orgânicas. A partir destes resultados, a técnica de CG-MS foi a opção para elucidação de alguns picos.

Através da análise das amostras de BX foi possível identificar, por comparação com as amostras-padrão, os ácidos acético, propanóico e hexanóico na maioria dos combustíveis analisados.

5.2.3. Análise de Amostras Comerciais B100

Em seguida, foram analisadas as 3 amostras de biodiesel (B100), cujos cromatogramas se encontram nas **Figuras 12a, 12b e 12c**.

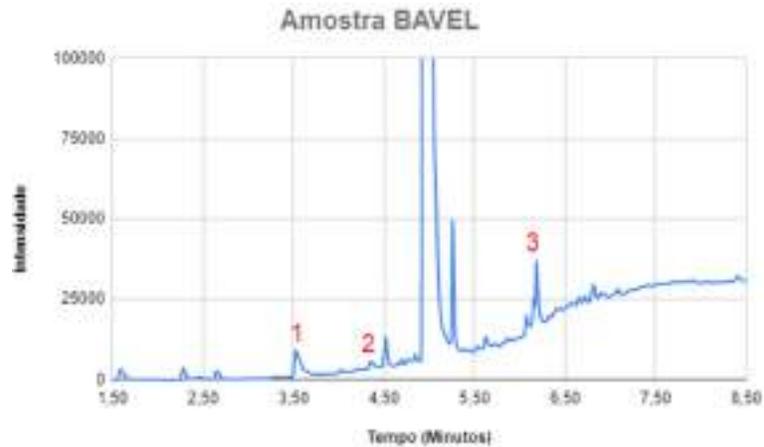


Figura 12a: Cromatograma da amostra de B100 BAVEL.

Legenda: 1. Ácido acético; 2. Ácido propanóico; 3. Ácido hexanóico.

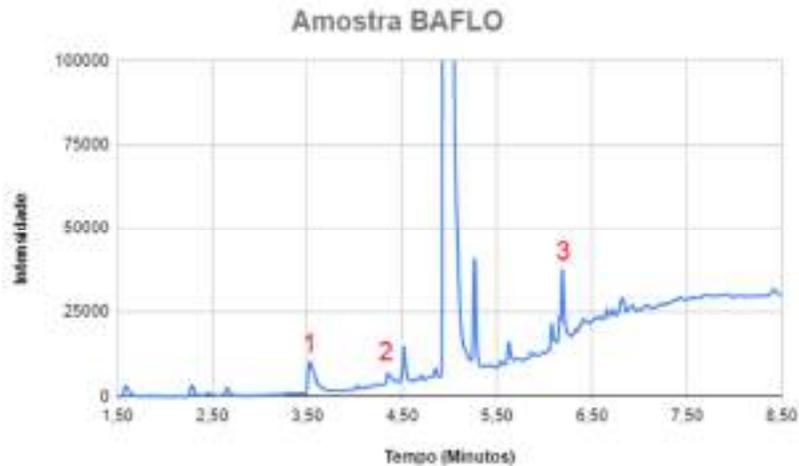


Figura 12b: Cromatograma da amostra de B100 BAFLO.

Legenda: 1. Ácido acético; 2. Ácido propanóico; 3. Ácido hexanóico.

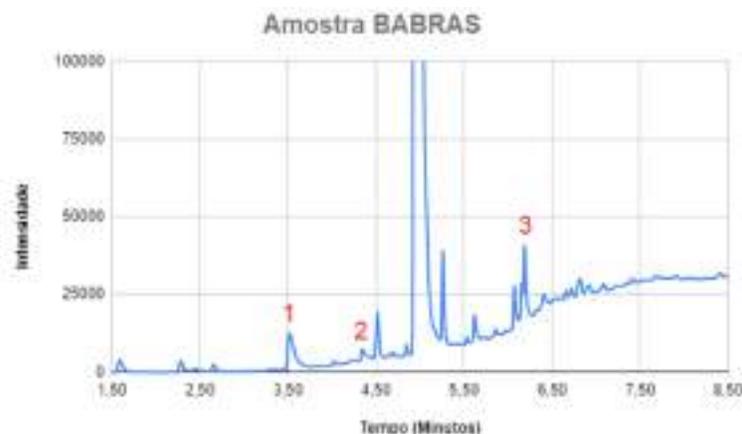


Figura 12c: Cromatograma da amostra de B100 BABRAS.

Legenda: 1. Ácido acético; 2. Ácido propanóico; 3. Ácido hexanóico.

O cromatograma da amostra B100 BAVEL, na **Figura 12a**, apresenta picos nas regiões de tempo de retenção dos ácidos acético, propanóico e hexanóico. O mesmo ocorreu para as outras duas amostras (BAFLO e BABRAS), indicado nas **Figuras 12b e 12c**. Estas afirmações são possíveis a partir da comparação dos cromatogramas destas amostras com os obtidos pelas análises dos padrões dos ácidos.

Comparando-se os resultados de BX e B100, não foi possível observar que as amostras de biodiesel (B100) possuem uma quantidade de produtos voláteis da oxidação consideravelmente maior do que as misturas de BX. Esta possibilidade seria baseada no fato de o diesel fóssil ser constituído de hidrocarbonetos, compostos bastante estáveis à oxidação, assim a identificação dos produtos voláteis seria mais fácil no biodiesel puro, pois possui em maior quantidade compostos mais susceptíveis à oxidação (com insaturações ao longo da cadeia).

5.3. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

Por fim, a técnica de GC-MS foi empregada para confirmar a presença dos ácidos analisados por GC-FID e identificar outros compostos gerados pela oxidação das amostras.

A aquisição dos dados de massas foi feita no modo de varredura, abrangendo o intervalo de m/z 20 a m/z 300. Com uma grande faixa de varredura aplicada, os cromatogramas de íons totais (TIC) a serem obtidos podem conter uma ampla

quantidade de interferentes para a identificação dos produtos, assim após a obtenção do cromatograma de cada amostra, é aplicada uma espécie de filtro nos dados obtidos que formam esses cromatogramas. Este filtro ocorre com a montagem de um novo cromatograma a partir do TIC utilizando somente de um íon específico dentre a faixa mencionada. Os íons de interesse monitorados nas análises das amostras seguem descritos na **Tabela 3**.

Tabela 3: Íons de interesse, seus respectivos fragmentos e funções indicadas

| m/z | Fragmento | Funções ou tipos de fragmentos indicados |
|-----|--|---|
| 29 | ^+CHO | Aldeídos |
| 31 | $^+\text{OCH}_3$ | Álcoois primários |
| 43 | $\text{CH}_3\text{C}^+(\text{OH})\text{H}$ | Cetonas, aldeídos |
| 44 | $[\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{H}]^+$ | Aldeídos (Rearranjo de McLafferty) |
| 45 | $^+\text{CH}_2\text{CH}_3 / ^+\text{COOH}$ | Álcoois primários, ácidos carboxílicos |
| 58 | $^+\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ | Metil-cetonas |
| 60 | $[\text{CH}_2\text{C}(\text{HO})\text{OH}]^+$ | Ácidos carboxílicos (Rearranjo de McLafferty) |
| 72 | $[\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$ | Etil-cetonas (Rearranjo de McLafferty) |
| 73 | $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | Ácidos carboxílicos |

Ao aplicar este filtro para cada um dos íons apresentados na **Tabela 3**, são gerados cromatogramas onde só é fornecido um sinal quando determinado íon escolhido for detectado. Por exemplo, para o íon m/z 29, será formado um cromatograma composto por picos cromatográficos onde em todos é possível observar o íon 29. A partir de cada pico visualizado neste cromatograma para o íon m/z 29, são obtidos espectros de massas referentes a cada pico e assim o composto que gerou este sinal.

As relações m/z, seus respectivos fragmentos e funções indicadas foram obtidos a partir da análise de artigos científicos e livros específicos na análise de espectrometria de massas. O rearranjo de McLafferty pode ocorrer quando a molécula possui um heteroátomo (oxigênio, por exemplo) em uma posição apropriada, um sistema π (geralmente um dupla-ligação) e um átomo de hidrogênio que possa ser

abstraído, na posição γ em relação à carbonila. (SILVERSTEIN, 2005)

Antes das amostras, foi analisado um branco de água deionizada para observar se haveria alguma interferência nos resultados oriundos da matriz para o qual o equipamento utilizado é dedicado. Esta água tem a mesma origem daquelas utilizadas no ensaio de estabilidade oxidativa e no preparo dos padrões. Então, no branco foram observados picos de acetato de etila e acetona e suas presenças são, possivelmente, oriundas do solvente de limpeza da seringa de injeção.

5.3.1. Análise dos padrões por GC-MS

A análise das amostras-padrão nesta fase do trabalho é importante para a observação da adequação do equipamento ao método e se os resultados obtidos na cromatografia gasosa podem ser confirmados por mais uma técnica. O método se mostrou adequado para a identificação dos ácidos observados nos padrões analisados anteriormente, pois os tempos de retenção dos ácidos acético, propanóico e hexanóico foram, respectivamente; 4,06 min, 6,12 min; e 6,45 min, assim os valores são bastante próximos dos obtidos por GC-FID. As **Figuras 13a e 13b** apresentam os cromatogramas de íons totais para os padrões dos ácidos acético e propanóico, ou seja, cromatograma constituído pela varredura de todos os íons que eluíram da análise cromatográfica, com o intuito de observar a presença do pico cromatográfico de ambos os compostos e verificar o tempo de retenção semelhante ao obtido na etapa anterior.

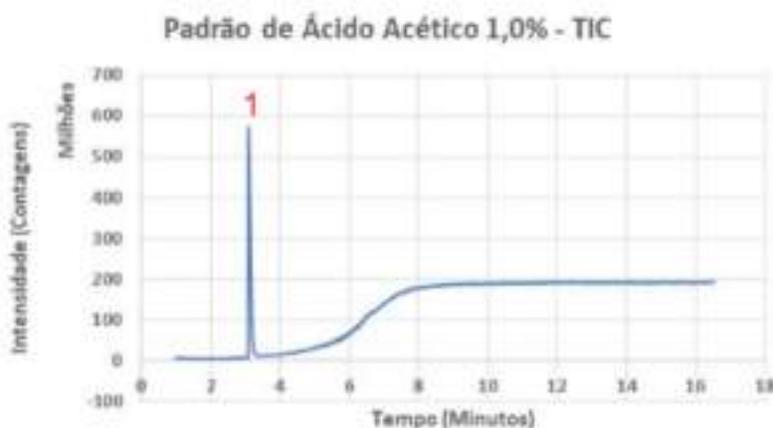


Figura 13a: Cromatograma de íons totais do padrão de ácido acético 1,0%.

Legenda: 1. Ácido acético

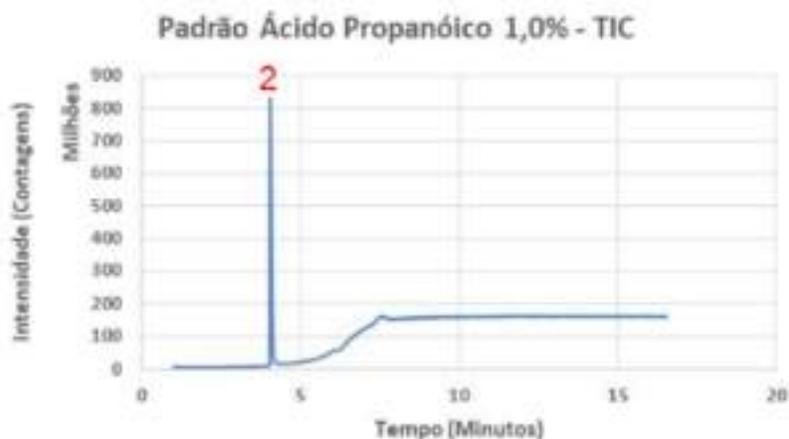


Figura 13b: Cromatograma de íons totais do padrão de ácido propanóico 1,0%.

Legenda: 2. Ácido propanoico

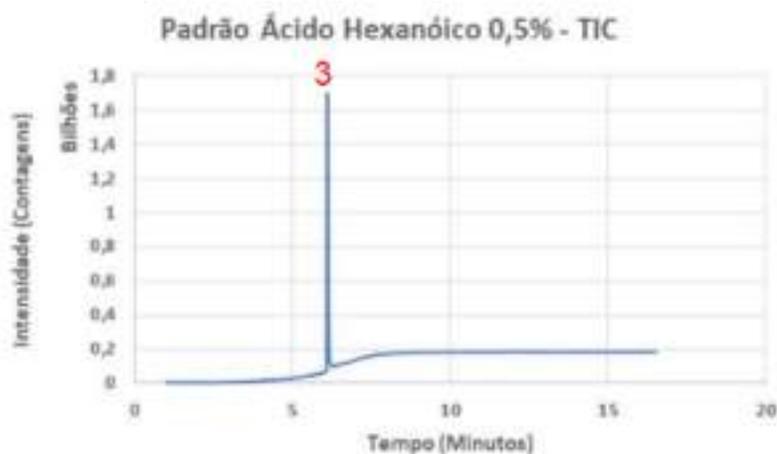


Figura 13c: Cromatograma de íons totais do padrão de ácido hexanóico 0,5%.

Legenda: 3. Ácido hexanóico

Como apresentado na **Tabela 3**, os íons indicados para a função orgânica de ácido carboxílico são o m/z 45 e o m/z 60, sendo este geralmente o pico-base para os ácidos carboxílicos. Nas **Figuras 14a, 14b e 14c**, são apresentados os espectros nas análises dos padrões acético, propanóico e hexanóico e ao compará-los com os apresentados na biblioteca tem-se uma alta probabilidade da presença de ambos os ácidos. Os espectros são obtidos a partir do cromatograma de íons totais e nota-se que os íons m/z 45 e m/z 60 estão destacados.

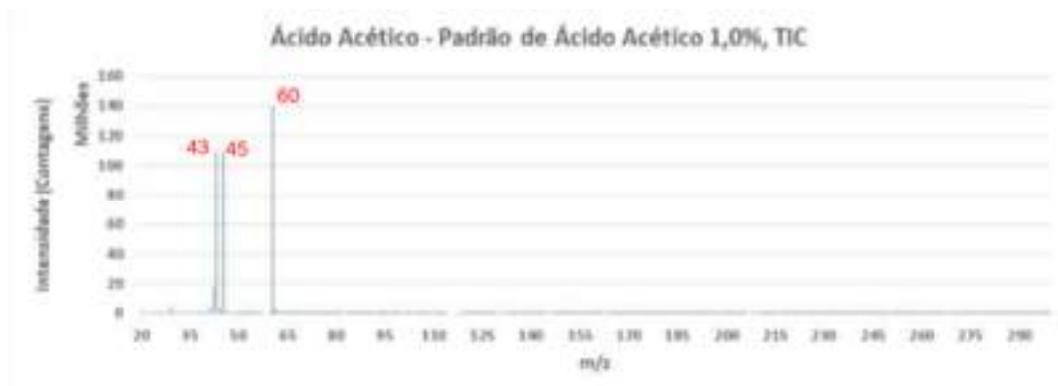


Figura 14a: Espectro de massas do ácido acético, na amostra do padrão de ácido acético 1,0%.

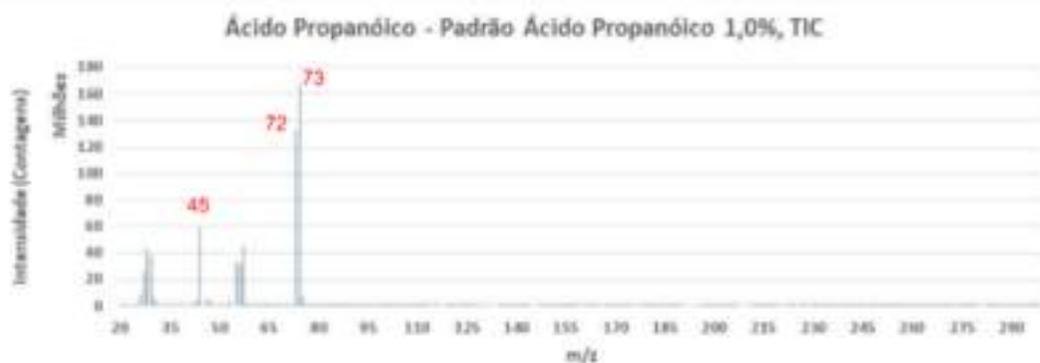


Figura 14b: Espectro de massas do ácido propanóico, na amostra do padrão de ácido propanóico 1,0%.

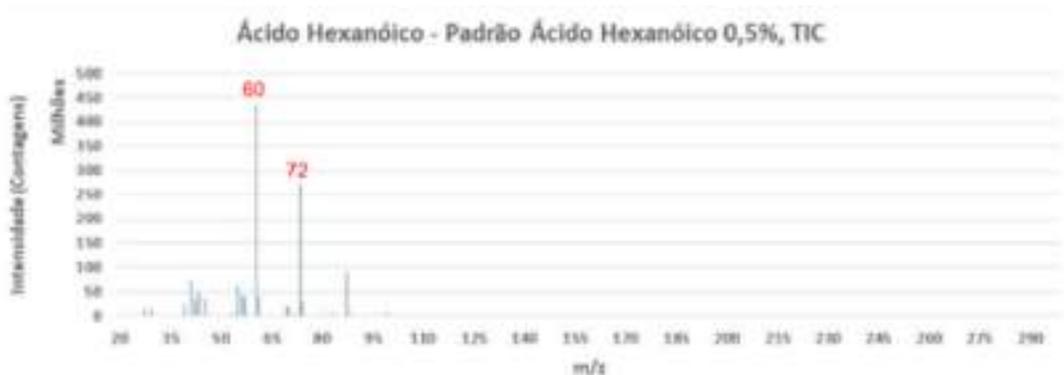


Figura 14c: Espectro de massas do ácido hexanóico, na amostra do padrão de ácido hexanóico 0,5%.

5.3.2. Identificação de ácidos carboxílicos por GC-MS para B100

Em seguida foram analisadas as amostras de B100 com o intuito de observar e confirmar a presença dos ácidos vistos na cromatografia gasosa. Nas **Figuras 15a e 15b** se encontram dois cromatogramas da amostra B100 BAVEL. Os demais

cromatogramas e espectros de massas referentes às amostras de B100 analisadas se encontram nos **Apêndices** (a partir da página 46).

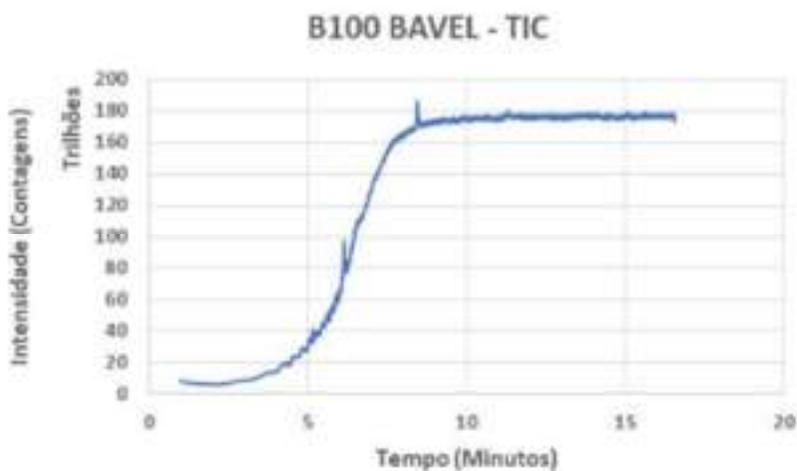


Figura 15a: Cromatograma de íons totais da amostra B100 BAVEL

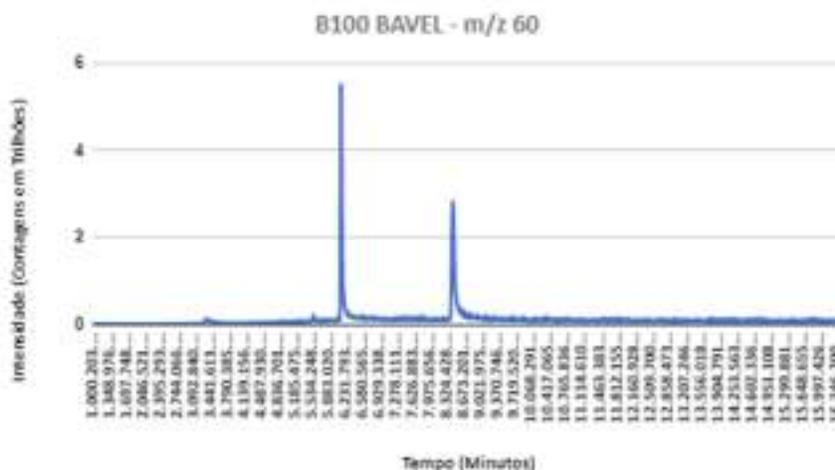


Figura 15b: Cromatograma de íon extraído da amostra BAVEL formado a partir do íon m/z 60.

A **Figura 15a** apresenta o cromatograma de íons totais da amostra B100 BAVEL e nota-se que a linha de base aumenta drasticamente após determinado ponto e há grande presença de sinais referentes a ruídos, o que dificulta bastante a identificação dos picos e, assim, identificar os produtos de oxidação. A **Figura 15b** é o cromatograma resultante da observação do íon m/z 60. Desta forma, o cromatograma é constituído somente por este íon de interesse durante todo o período de tempo da análise, ou seja, só é gerado um sinal com a eluição de algum composto que apresente este íon. A identificação dos produtos de oxidação nas amostras foi realizada a partir tanto dos cromatogramas de íons totais (quando possível), quanto

dos cromatogramas gerados pela filtragem de cada íon, com extração dos espectros de massas a partir dos picos cromatográficos de maior intensidade. A extração dos espectros de massas é feita à meia altura do pico cromatográfico, para minimização do efeito de interferentes à linha de base, pois o equipamento utilizado é dedicado a análises em matriz de urina humana, o que pode acarretar em arraste de contaminantes, além da subtração dos espectros da linha de base em ambos os lados do pico.

Ao utilizar-se dessa filtragem por íons específicos, espectros de massas, como os apresentados nas **Figuras 16a e 16b**, são obtidos.

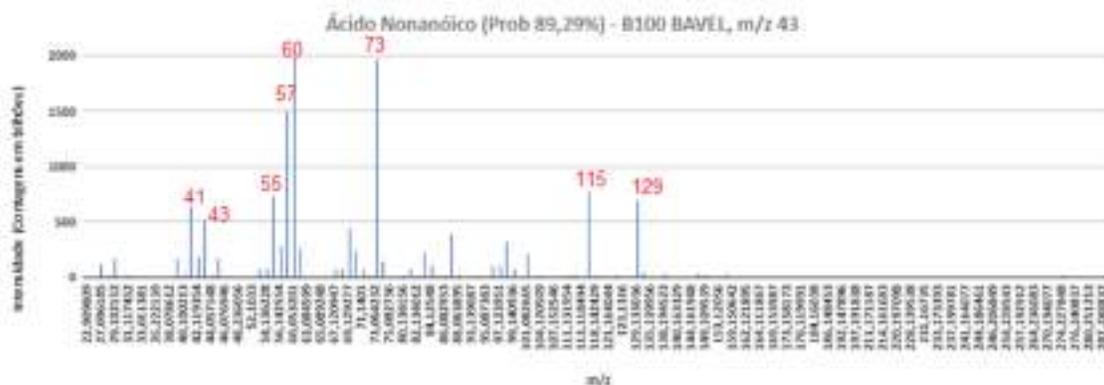


Figura 16a: Identificação de ácido nonanóico através do cromatograma de íon extraído m/z 43, na amostra B100 BAVEL.

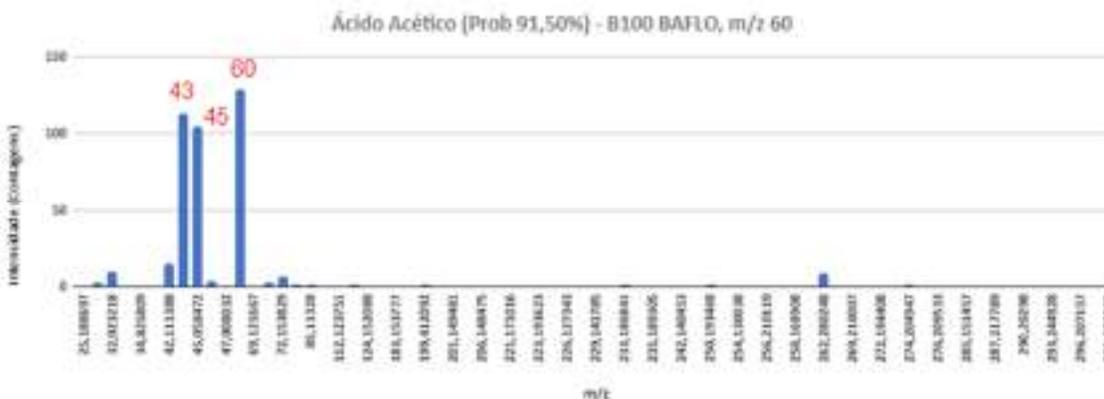


Figura 16b: Identificação de ácido acético através do cromatograma de íon extraído m/z 60, na amostra B100 BAFLO.

Observa-se nos espectros que os íons utilizados estão destacados, ou seja, pela presença deles que foi possível filtrar o cromatograma de íons totais, criando um novo cromatograma com picos cromatográficos mais facilmente visualizáveis e a partir destes obtiveram-se os espectros de massas, facilitando a identificação dos ácidos.

Pela **Tabela 3**, os íons representativos da função orgânica de ácido carboxílico são o 45, 60 e 73, assim, ao observar os espectros de massas das **Figuras 16a e 16b** percebe-se a presença destes em alta intensidade, contribuindo para a identificação dos compostos.

As probabilidades apresentadas em ambos espectros foram obtidas a partir da comparação dos espectros de massas observados com os de referência, encontrados na biblioteca. Assim uma probabilidade alta (superior a 70%) significa que a compatibilidade entre os espectros obtidos e de referência.

Para resumir os ácidos carboxílicos identificados nas amostras de B100, é apresentado o **Quadro 3**, com a observação de que somente foram considerados os resultados daqueles que apresentaram probabilidade superior a 70%, considerada satisfatória.

Quadro 3: Ácidos carboxílicos e amostras de B100 em que foram identificados.

| Substâncias/ Amostra | BAFLO | BAVEL | BABRAS |
|----------------------|-------|-------|--------|
| Ácido acético | X | X | |
| Ácido hexanóico | X | | X |
| Ácido nonanóico | | X | |
| Ácido oxálico | | | X |

Avaliando os ácidos encontrados podem se confirmar os resultados obtidos na análise de GC-FID, apesar da ausência do ácido propanóico. Considerando a diferença de tempo entre as análises das duas técnicas, pode-se imaginar uma perda deste ácido por volatilização. O mesmo pode ter ocorrido com o ácido mais leve, o acético, mas caso este estivesse presente em grande quantidade, a análise qualitativa não foi tão prejudicada.

5.3.3. Identificação de Ácidos Carboxílicos por GC-MS para BX

Após as amostras de biodiesel, foram analisadas as soluções aquosas das misturas BX, e seus resultados foram obtidos da mesma forma. Como forma de ilustrar a aplicação da filtragem por extração de cada íon nas amostras de BX, são

mostrados nas **Figuras 17a e 17b** os cromatogramas para a amostra 501731. Os demais cromatogramas e espectros de massas referentes às amostras de BX analisadas se encontram nos **Apêndices** (a partir da página 46).

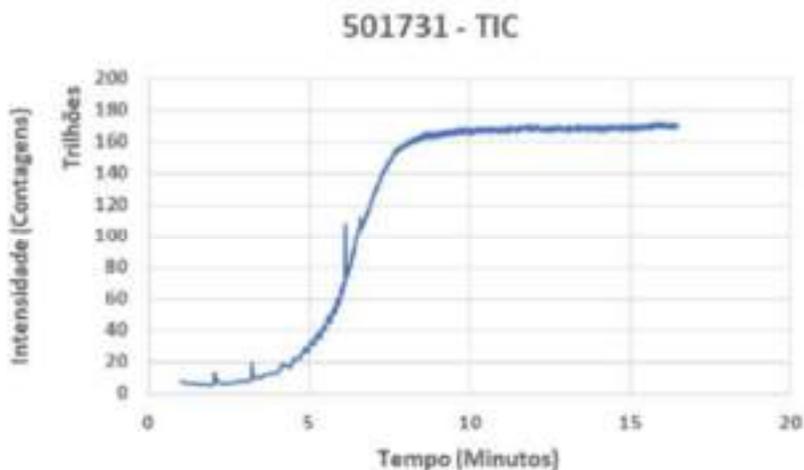


Figura 17a: Cromatograma de íons totais da amostra 501731.

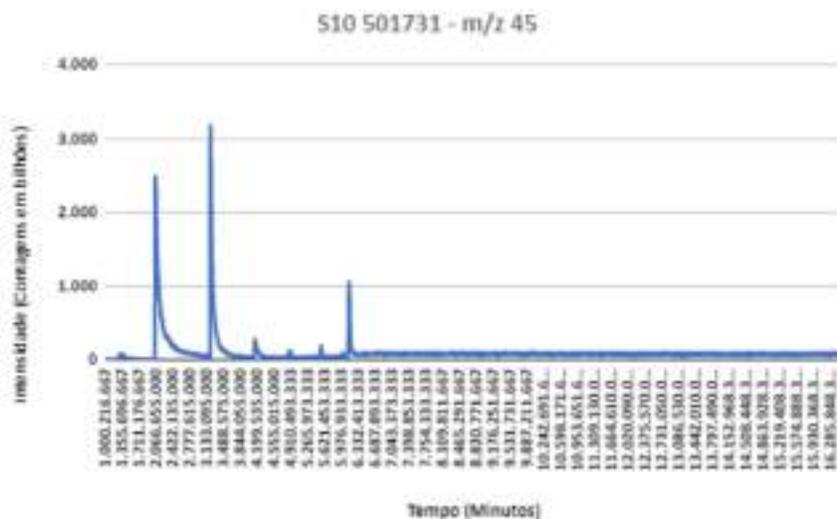


Figura 17b: Cromatograma de íon extraído da amostra 501731 formado a partir do íon m/z 45.

Ao observar os dois cromatogramas, percebe-se como a linha de base é atenuada ao se verificar somente a presença de um único íon específico, além de diminuir a interferência de ruídos. Desta maneira, a visualização dos picos cromatográficos é facilitada e, como consequência, a obtenção dos espectros de massas dos produtos de oxidação presentes na amostra também.

Posteriormente, a partir dos cromatogramas formulados após a observação de um único íon, são obtidos os espectros de massas e como exemplo, é apresentado o

espectro de massas do ácido propanóico na amostra de BX 501731, na **Figura 18**.

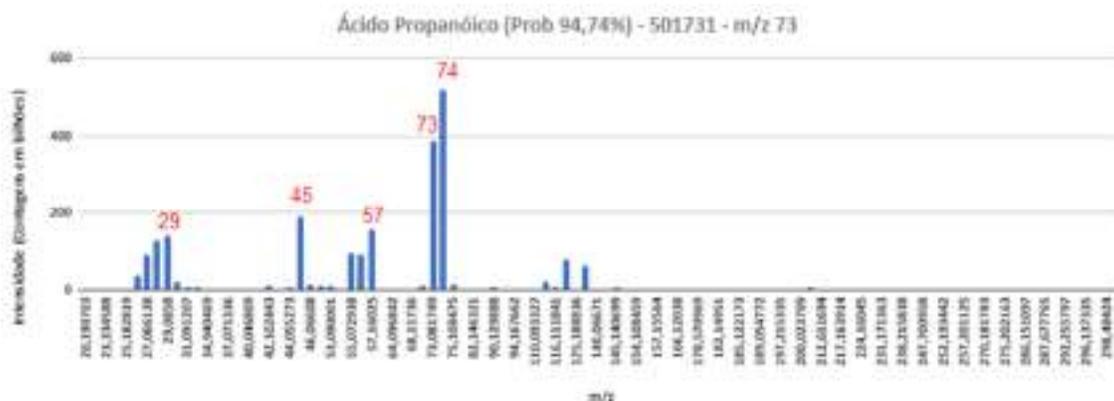


Figura 18: Identificação de ácido propanóico através do cromatograma de íon extraído m/z 73 na amostra 501731.

Nota-se que os íons destacados quando comparados aos apresentados na **Tabela 3** estão em concordância com os fragmentos e as funções indicadas, ou seja, o ácido carboxílico propanóico tem, pelo quadro, os íons 45 e 73 como os indicativos para a identificação deste grupo funcional e estes íons estão presentes de forma significativa.

Os ácidos identificados são apresentados no **Quadro 4**, seguindo o mesmo molde das amostras de B100 e somente foram considerados os resultados daqueles que apresentaram probabilidade superior a 70%, ou seja, aqueles que comparados aos espectros existentes na biblioteca apresentaram uma compatibilidade superior a este percentual.

Quadro 4: Ácidos carboxílicos e amostras de BX em que foram identificados.

| Substâncias/ Amostra | 501730 | 501731 |
|----------------------|--------|--------|
| Ácido acético | | X |
| Ácido butanóico | | X |
| Ácido hexanóico | | X |
| Ácido oxálico | | X |
| Ácido pentanóico | | X |
| Ácido propanóico | | X |

Comparativamente às amostras de B100, a amostra de BX analisada apresentou qualitativamente uma quantidade de compostos ácidos maior. Desta forma, pode-se imaginar que uma quantidade menor de biodiesel facilite a produção destes compostos voláteis na oxidação forçada pelo Rancimat. No entanto, são necessários estudos com quantidades maiores de amostras com perfis diferentes para uma avaliação mais consistente.

5.3.4. Identificação de Outros Componentes por GC-MS para B100

Após a identificação dos ácidos carboxílicos e somado aos resultados obtidos na etapa de GC-FID onde houve a percepção de mais picos cromatográficos e assim, buscou-se a identificação de compostos de outros grupos funcionais. O procedimento ocorreu de forma igual na identificação dos ácidos, ou seja, obtenção do cromatograma de íons totais com posterior formação dos cromatogramas específicos para a análise de cada íon da **Tabela 3**. A técnica de obtenção dos espectros foi a mesma, porém com o foco em outros compostos. As **Figuras 19a e 19b** apresentam as identificações de duas substâncias através do espectro de massas. Os demais cromatogramas e espectros de massas referentes às amostras de B100 analisadas se encontram nos **Apêndices** (a partir da página 46).

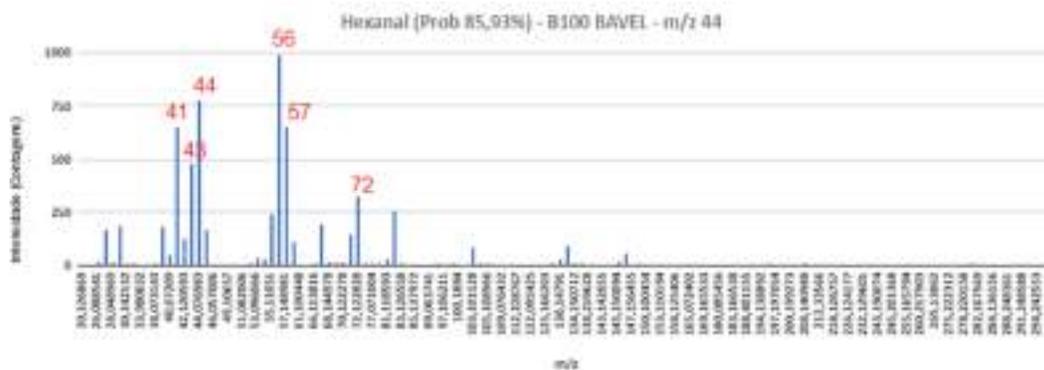


Figura 19a: Identificação do hexanal através do cromatograma de íon extraído m/z 44 na amostra B100 BAVEL.

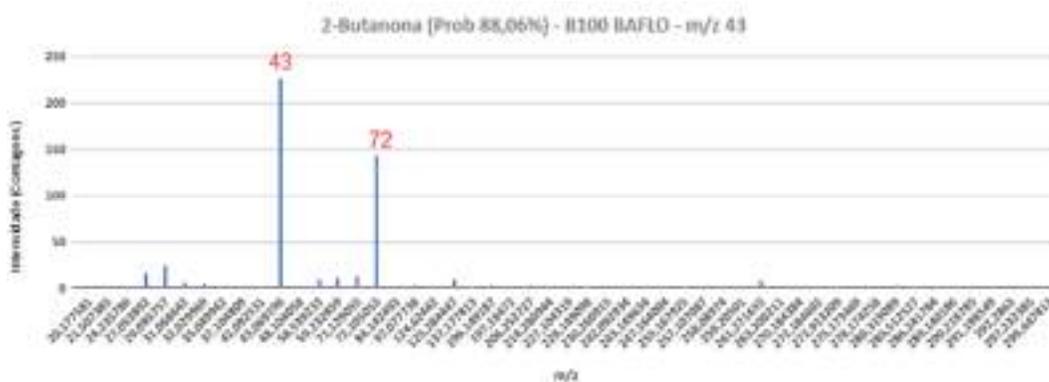


Figura 19b: Identificação da 2-butanona através do cromatograma de íon extraído m/z 43 na amostra B100 BAFLO.

Os dois espectros apresentados nas **Figuras 19a e 19b** indicam alta probabilidade de dois compostos de grupos funcionais distintos, o hexanal (aldeído) e o 2-butanona (cetona). Importante observar os íons mais destacados de cada espectro, notando que estes estão de acordo com as informações da **Tabela 3**, ou seja, de acordo com o quadro, o hexanal (aldeído) tem como indicativos de sua presença, os íons 43 e 44 e que são observados com intensidade no espectro. O mesmo ocorre para a 2-butanona, por ser uma cetona, o íon 43 é o maior indicativo da sua presença, assim como é observado no espectro deste composto.

A identificação de ambos mostra que a oxidação do biodiesel pode produzir compostos diversos como mostrado na literatura e que o B100 ao ser oxidado no equipamento Rancimat alcançou a etapa de finalização do processo.

De forma a resumir os resultados obtidos, o **Quadro 5** mostra os componentes que foram identificados e por qual amostra isso foi possível, considerando somente aquelas com probabilidade acima de 70%.

Quadro 5: Componentes e amostras de B100 em que foram identificados.

| Substâncias/ Amostra | BAFLO | BAVEL | BABRAS |
|----------------------|-------|-------|--------|
| 2-Butanona | X | | X |
| Éter dimetílico | X | X | X |
| Hexanal | X | X | X |
| Propanal | X | | X |

As substâncias identificadas a serem destacadas são o éter dimetílico e o

hexanal, pois foram observados nas 3 amostras. Assim, podem ser compostos que são formados em maior proporção na oxidação do B100.

5.3.5. Identificação de Outros Componentes por GC-MS para BX

Uma vez que foram identificados os ácidos carboxílicos em amostras de BX, foi seguido o mesmo procedimento para possíveis outros compostos. A obtenção dos espectros de massas ocorreu da mesma forma que nos itens anteriores. Como forma de ilustrar os resultados, é apresentado um espectro de massas na **Figura 20**. Os demais cromatogramas e espectros de massas referentes às amostras de BX analisadas se encontram nos **Apêndices** (a partir da página 46).

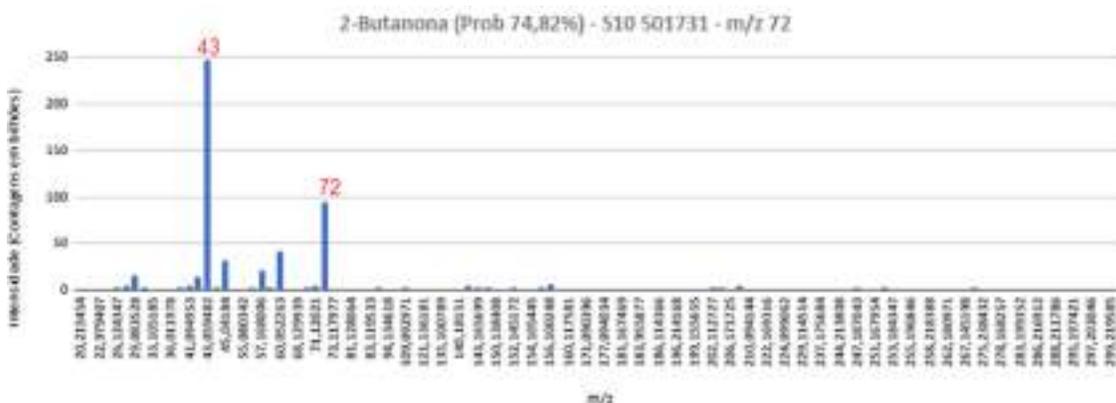


Figura 20: Identificação da 2-butanona através do cromatograma de íon extraído m/z 72 na amostra 501731.

Assim como observado nos outros espectros de massas, o íon utilizado para a observação do pico cromatográfico é destacado (72) e por meio de comparação ao existente na literatura foi possível determinar uma probabilidade superior a 70%. A partir deste espectro obtido a partir da filtragem do cromatograma de íons totais pelo m/z 72 observa-se com mais intensidade os íons 43 e 72 e o mesmo ocorreu para a amostra de B100 BAFLO, porém obtido pela filtragem com o íon 43. Assim, pode-se perceber que a identificação de um composto independe da amostra e também do íon utilizado na filtragem, além de ser possível pelo cromatograma de íons totais, caso seja visível o pico cromatográfico referente à substância.

O **Quadro 6** apresenta os compostos identificados nas amostras de BX e em qual destas foram encontradas.

Quadro 6: Componentes e amostras de BX em que foram identificados.

| Substâncias/Amostra | 501730 | 501731 |
|-------------------------|--------|--------|
| 2-Butanona | | X |
| Acetona | X | X |
| Acetato de etila | X | |
| γ -Valerolactona | | X |

5.3.6. Tempos de Retenção para cada Produto Identificado

Após as identificações de produtos voláteis da oxidação por Rancimat, torna-se importante apresentar os tempos de retenção de cada um, obtido a partir da construção dos cromatogramas a partir dos íons da **Tabela 3**. Como forma de representar a maneira de obtenção dos picos cromatográficos que possibilitaram a identificação dos produtos, a **Figura 21** apresenta o cromatograma de uma amostra após a aplicação da abordagem de filtragem do íon m/z 45 e em qual pico foi identificada determinada substância.

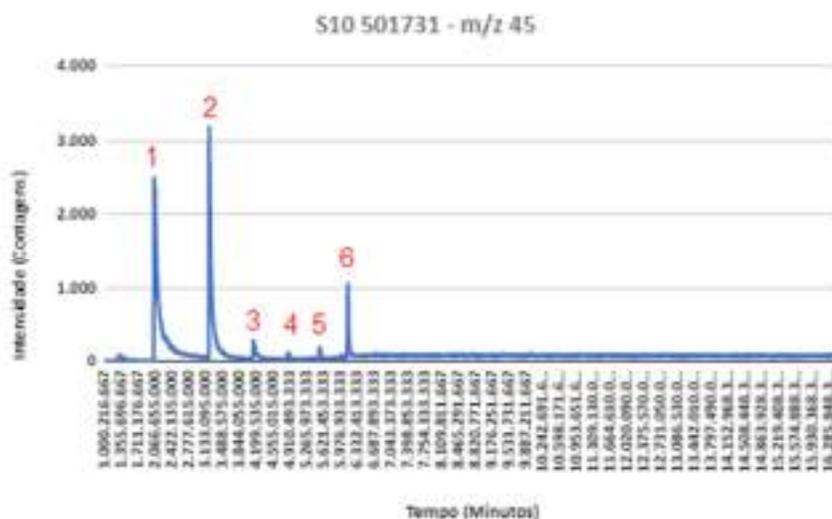


Figura 21: Cromatograma de íon extraído da amostra 501731 formado a partir do íon m/z 45.

Legenda: 1. Ácido oxálico; 2. Ácido acético; 3. Ácido propanóico; 4. Ácido butanóico; 5. Ácido pentanóico; 6. Ácido hexanóico.

A seguir se encontram listadas todas as substâncias identificadas com seus respectivos tempos de retenção aproximados, em minutos, e ordenados.

- Propanal - 1,83
- Acetona - 2,01
- Ácido oxálico - 2,08
- Éter dimetílico - 2,47
- Ácido acético - 3,30
- Acetato de etila – 3,50
- Ácido propanóico - 4,16
- Ácido butanóico - 4,87
- Hexanal - 5,16
- 2-Butanona - 5,52
- γ -Valerolactona - 6,00
- Ácido hexanóico - 6,14
- Ácido nonanóico - 8,44

Como já afirmado após as análises pela técnica de GC-FID, os ácidos carboxílicos alifáticos seguem na ordem de aumento da cadeia carbônica, ou seja, a polaridade diminui e assim, ocorre maior interação com a fase estacionária da coluna cromatográfica, conseqüentemente aumentando sua retenção. Essa mesma característica pode ser observada para o grupo aldeído, onde os dois compostos identificados, seguiram a ordem de que o mais leve e menos apolar eluiu primeiro.

Comparando os tempos de eluição de todos os compostos, nota-se que a grande possibilidade de sobreposição de picos cromatográficos, caso todos estivessem presentes em uma mesma amostra. Dito isso, o uso da técnica cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas torna-se indispensável para identificação dos produtos de oxidação. A técnica de GC-FID por meio comparativo aos padrões pode ser utilizada como indício da presença destes compostos, uma vez que, nesta, pode ocorrer sobreposição de picos ou até mesmo co-eluição.

6. Conclusão

A submissão de amostras comerciais de biodiesel (B100) e óleo diesel combustível (misturas BX) à oxidação acelerada, em equipamento Rancimat, produziu uma quantidade considerável de produtos de oxidação voláteis no resíduo de água.

A escolha dos padrões de ácidos carboxílicos alifáticos com cadeias de 2, 3 e 6 átomos de carbono foi bastante adequada, uma vez que a ordem de eluição observada foi proporcional em relação ao número de carbonos, assim, induzindo que os compostos com outros tamanhos de cadeia seguirão a mesma característica.

Por ter sido uma análise qualitativa, a comparação dos cromatogramas das amostras-padrão com os gerados pelos resíduos de água foi adequada para identificar os ácidos carboxílicos. A simples comparação dos picos cromatográficos em ambas não foi prejudicada por pequenas variações nos tempos de retenção encontradas no transcorrer das análises.

Por meio da técnica de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama foi possível identificar, como produtos voláteis de oxidação de amostras de óleo diesel BX e biodiesel puro (B100), os ácidos acético, propanóico e hexanóico. A aplicação da técnica de GC-MS confirmou a identificação destes ácidos carboxílicos em algumas amostras, além da identificação de outros como oxálico, butanóico, pentanóico, 2-metilpropanóico e nonanóico. Essa mesma técnica possibilitou a identificação de compostos de diferentes funções orgânicas como hexanal, 2-butanona, éter dimetílico, propanal e γ -Valerolactona.

A espectrometria de massas foi essencial para identificação de diversos compostos e ao observar a natureza destes, percebe-se que a oxidação forçada do biodiesel ocorreu de forma semelhante ao observado no processo natural, uma vez que os produtos identificados são condizentes com aqueles descritos na literatura. Com isso pode-se afirmar que o biodiesel no Rancimat alcança a etapa de finalização da oxidação.

7. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL

(ANP). **Painel Dinâmico Produtores de Biodiesel**. Brasil, 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL (ANP). **Resolução nº45 de 25 de agosto de 2014**. Brasil, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL (ANP). **Resolução nº860 de 6 de dezembro de 2021**. Brasil, 2021.

AGILENT TECHNOLOGIES. **Catálogo de consumíveis para cromatografia e espectroscopia**. Brasil, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 16041: Etanol combustível - Determinação dos teores de metanol e etanol por cromatografia gasosa**. Rio de Janeiro, 2015b.

ASTM. Standard test method for oxidation stability of middle distillate fuels—rapid small scale oxidation test (RSSOT), ASTM Standard D7545. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM International; 2009.

BESSER, C., PISAROVA, L., FRAUSCHER, M., HUNGER, H., LITZOW, U., ORFANIOTIS, A., DÖRR, N.; Oxidation products of biodiesel in diesel fuel generated by artificial alteration and identified by mass spectrometry. **Fuel**, v. 206, p. 524 - 533, 2017.

CARVALHO, A. L.; CARDOSO, E. A.; ROCHA, G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; PEPE, I. M.; GROSJEAN, D. M.; Carboxylic acid emissions from soybean biodiesel oxidation in the EN14112 (Rancimat) stability test. **Fuel**, v. 173, p. 29-36, 2016.

CLENCH, M. R.; TETLER, L. W.; **Encyclopedia of Separation Science**, p. 488 - 455, 2000.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (CNPE). **Resolução nº4 de 9 de abril de 2021**. Brasil, 2021.

DIN EN 14112: Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl ester (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). German version EN 14112:2016. Deutsches Institut für Normung, Berlin, Alemanha; 2016.

ESTEVEZ, R. A.; PEREIRA, R. G.; Análise sobre a Evolução do Biodiesel no Brasil.

Revista Espacios, v. 37, p. 5 - 23, 2015.

FLITSCH, S.; NEU, P. M.; SCHOBER, S.; KIENZL, N.; ULLMANN, J.; MITTELBACH, M.; Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 5849 - 5856, 2014.

MOURA, N. N.; DUTRA, R. B. C.; SOARES, I. P. Avaliação da estabilidade oxidativa do B100 com o uso de aditivos comerciais e extrativos. III Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroener II gia: Anais.

GODOY, A. T. Monitoramento dos produtos de oxidação do biodiesel por espectrometria de massas ambiente com ionização sonic-spray (EASI-MS) (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2013.

JIN, F.; ZHONG, H.; CAO, J.; CAO, J.; KAWASAKI, K.; KISHITA, A.; MATSUMOTO, T.; TOHJI, K.; ENOMOTO, H.; Oxidation of unsaturated carboxylic acids under hydrothermal conditions. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7624 - 7634, 2010.

KITSON, F. G.; LARSEN, B. S.; MCEWEN, C. N.; **Gas Chromatography and Mass Spectrometry - A Practical Guide**, p 3 - 23, 1996.

MACHADO, Y. L. Avaliação da estabilidade oxidativa e determinação da cinética de oxidação de óleos vegetais, ácido oleico e biodiesel utilizando o método PetroOXY (ASTM D7545) (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2014.

Michalski, R.; Pecyna-Utylska, P.; Kernert, J.; Ion Chromatography and Related Techniques in Carboxylic Acids Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 51, p. 549 - 564, 2020.

MUNIZ, R. O.; MARTINS, S. B.; HONÓRIO, G. G.; DA CUNHA, J. N.; DE SOUZA, C. G.; DE ANDRADE, D. F.; PRADELLE, R. N. C.; TURKOVICS, F.; NETO, R. S.; D'AVILA, L. A.; D'ELIA, E.; Total glycerol analysis in biodiesel samples using solid phase extraction coupled with enzymatic-spectrophotometric determination. **Analytical Methods**, v. 11, p. 767-773, 2019.

MUNIZ, R. O.; Caracterização dos componentes do biodiesel e de seus produtos de oxidação por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas de alta resolução (Exame de Qualificação). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2021.

PARK, J.; KIM, D.; LEE, J.; PARK, S.; KIM, Y.; LEE, J.; Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1196 - 1203, 2008.

PETROBRAS. Óleo diesel informações técnicas. Brasil, 2021.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Decreto nº2455 de 14 de Janeiro de 1998**. Brasil, 1998.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C.; Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. **Química nova na escola**, v. 31, p. 58 - 62, 2009.

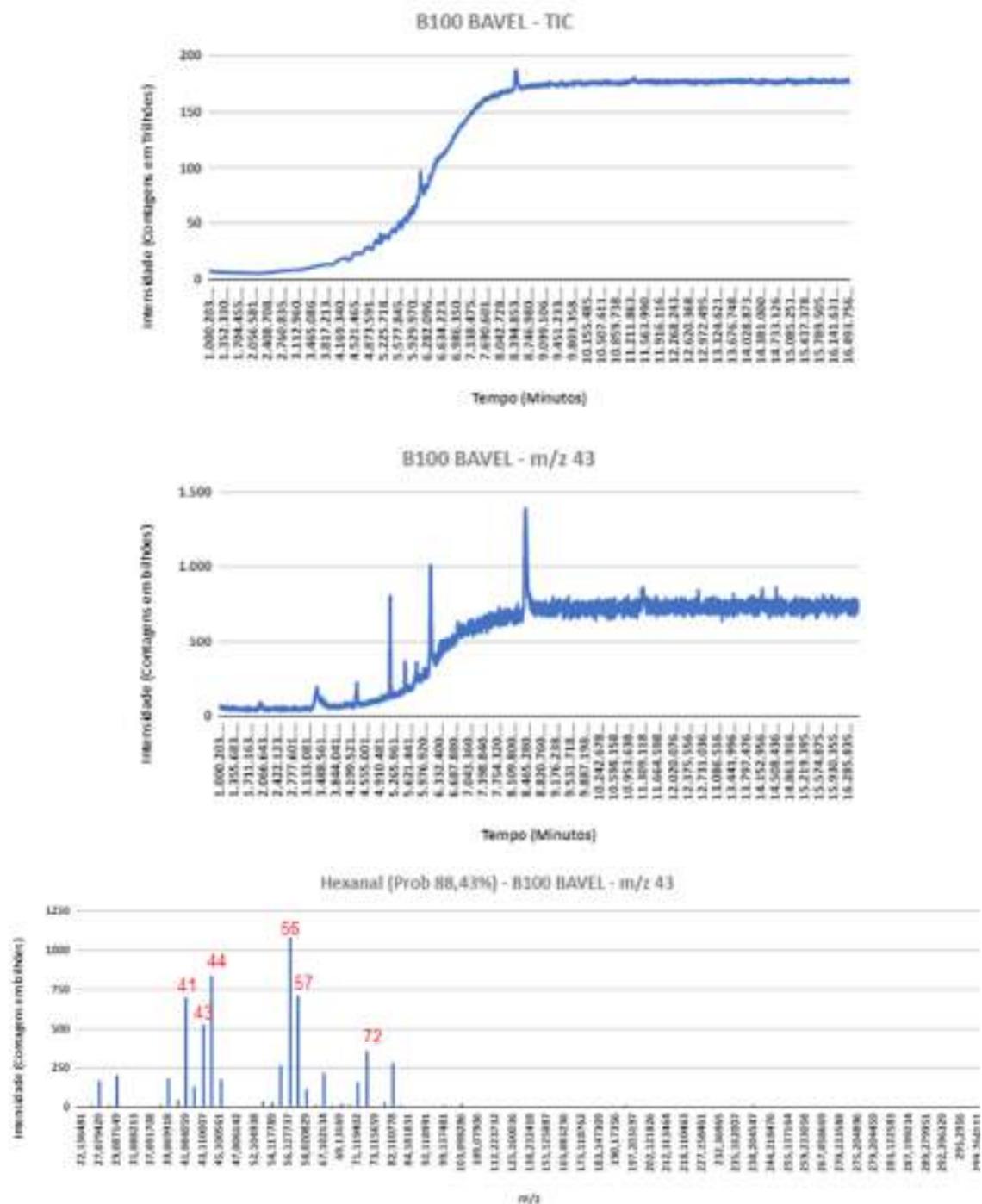
SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7 ed., 2005.

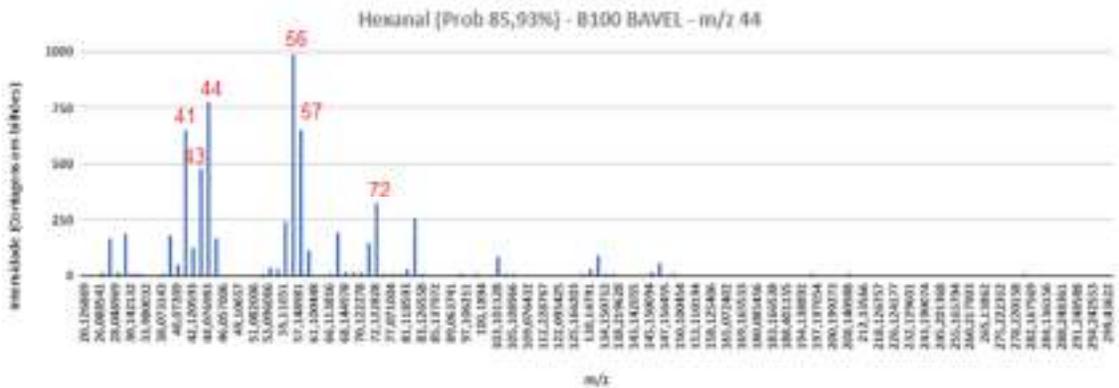
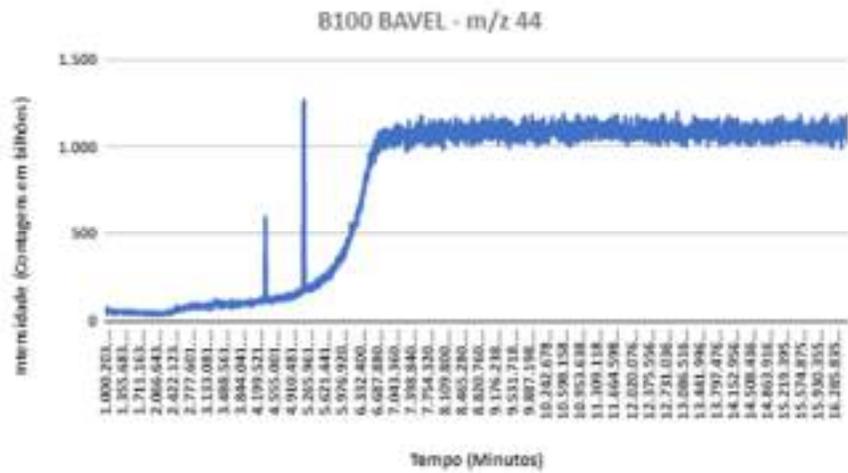
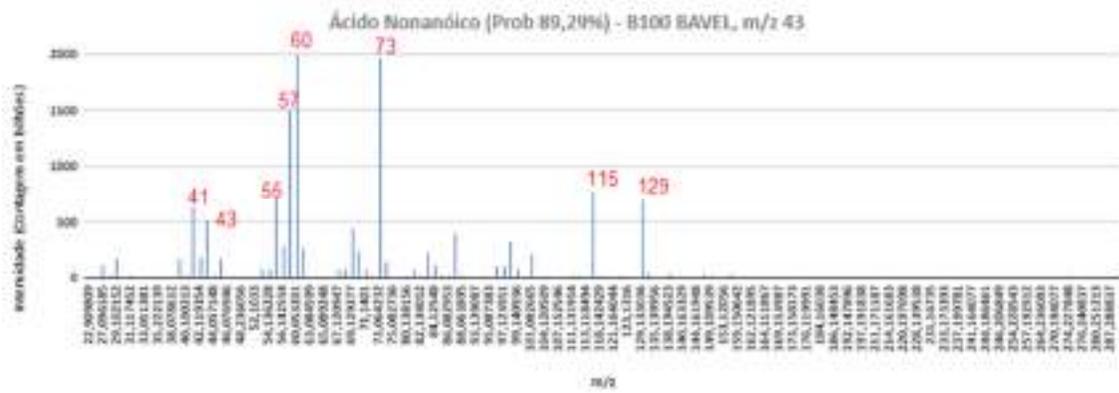
SOUZA, P. T. Estudos sobre a formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta em óleos vegetais e biodieseis durante a oxidação em condições de estocagem e a oxidação induzida dessas amostras (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2013.

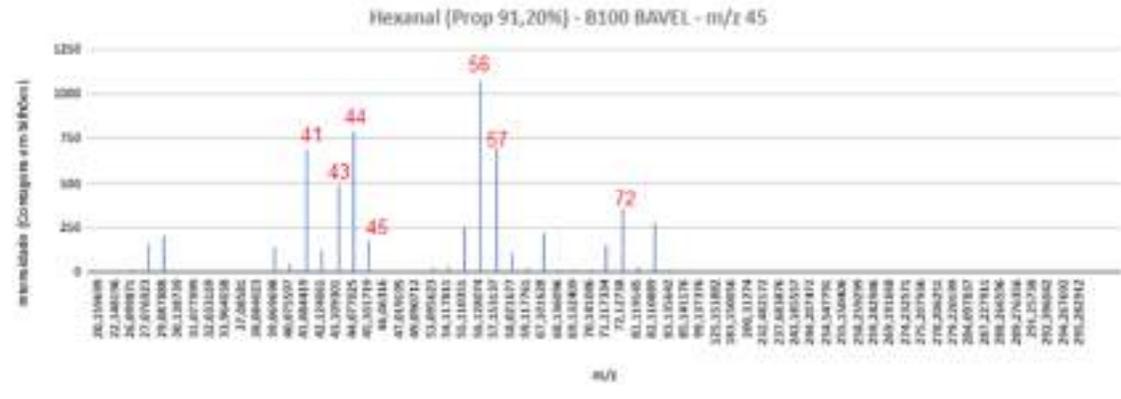
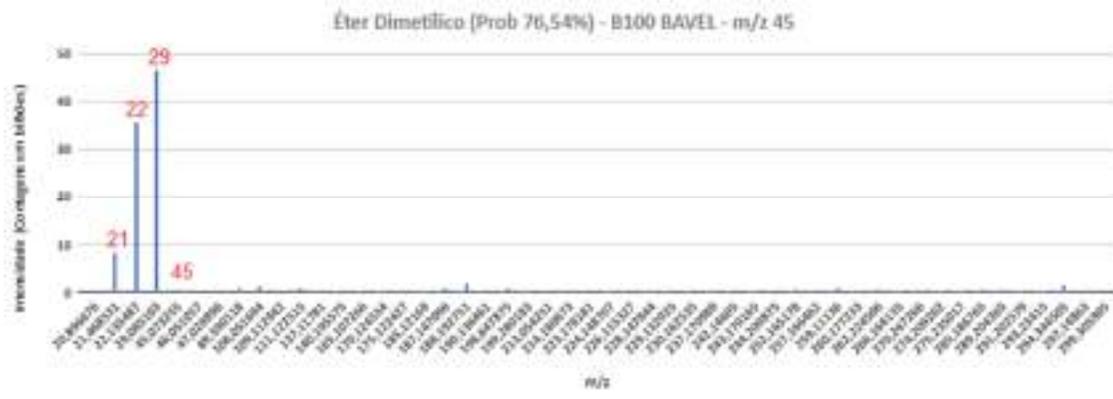
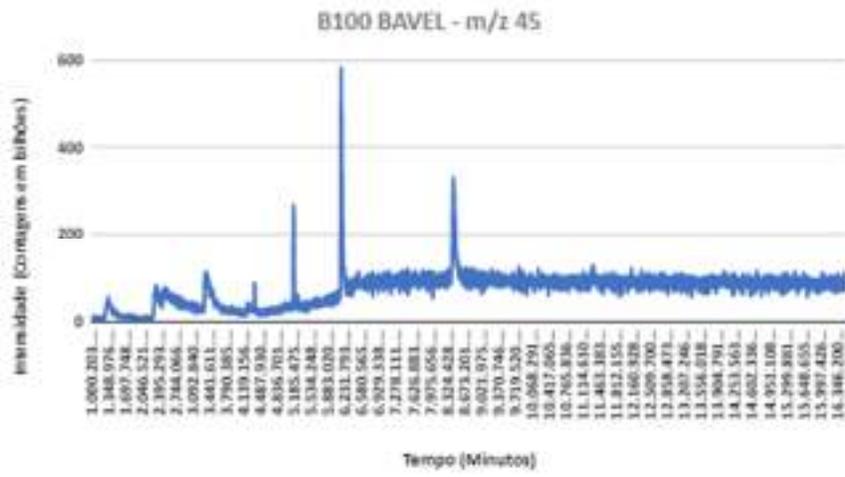
TAMILALAGAN, A., SINGARAM, J.; Oxidation stability of yeast biodiesel using Rancimat analysis: validation using infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry. **Environment Science and Pollution Research**, v. 26 (3), p. 3075 - 3090, 2019.

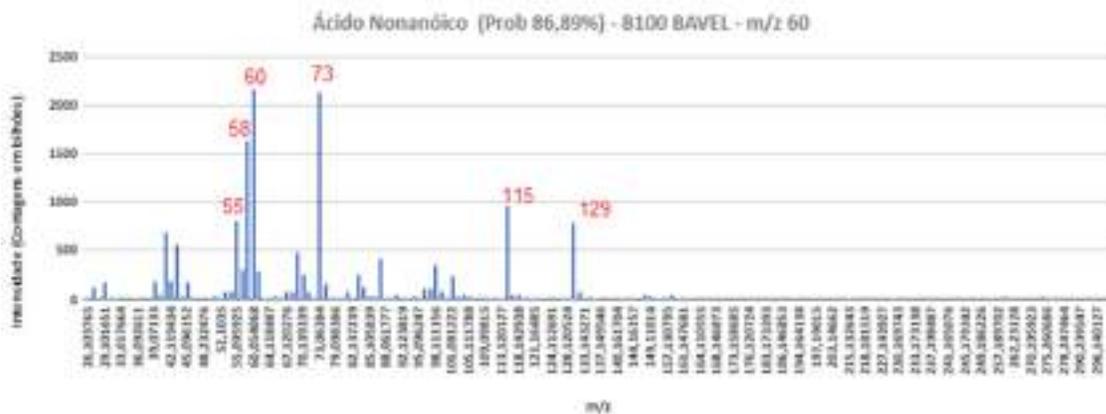
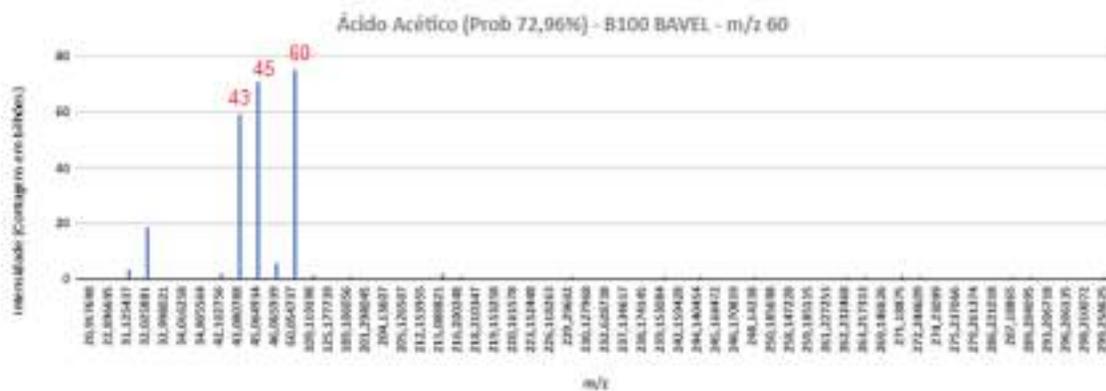
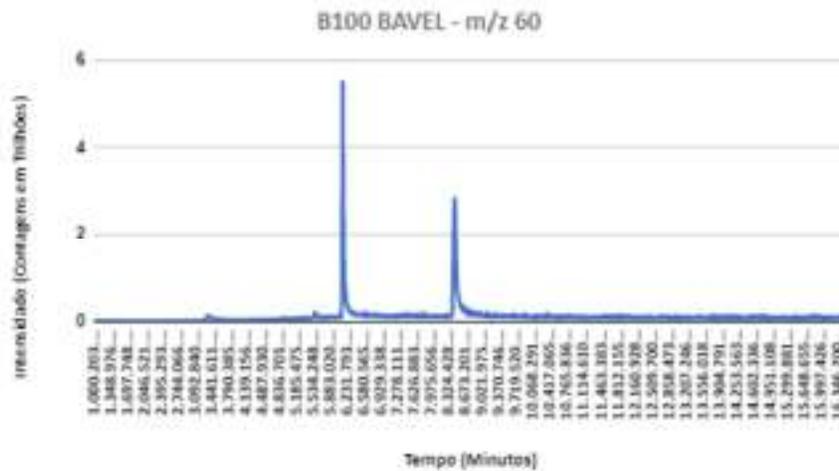
8. Apêndices

8.1. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra B100 BAVEL:

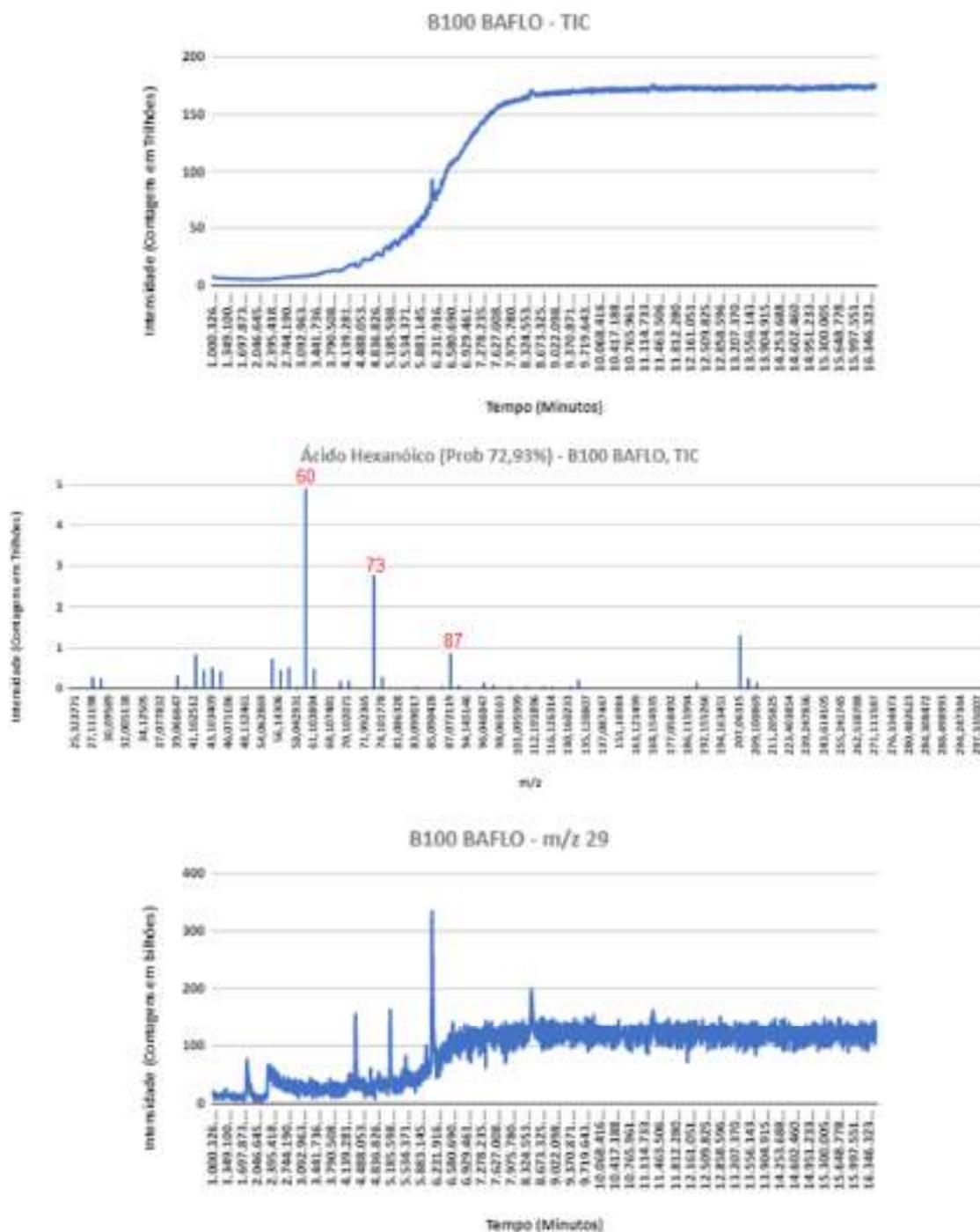


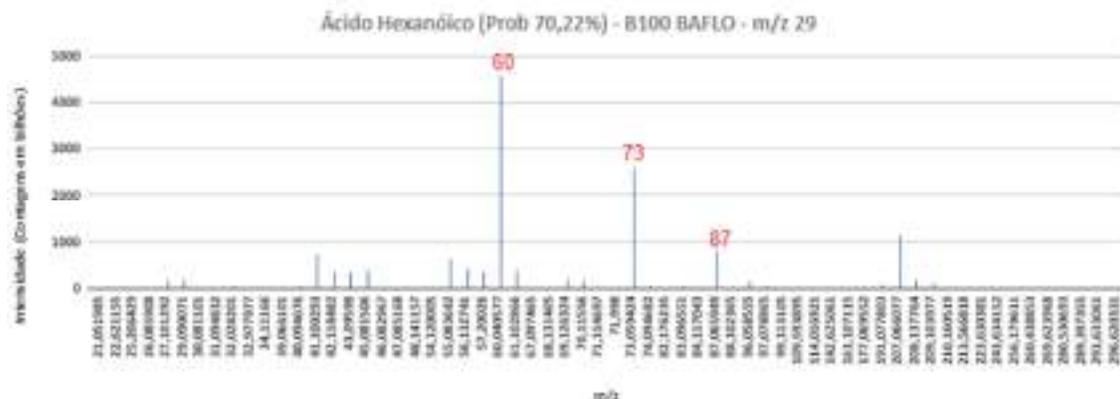
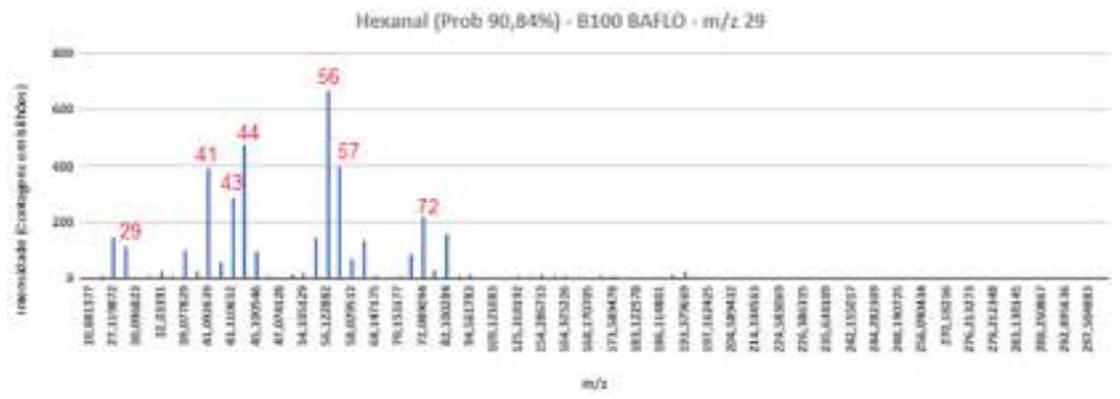
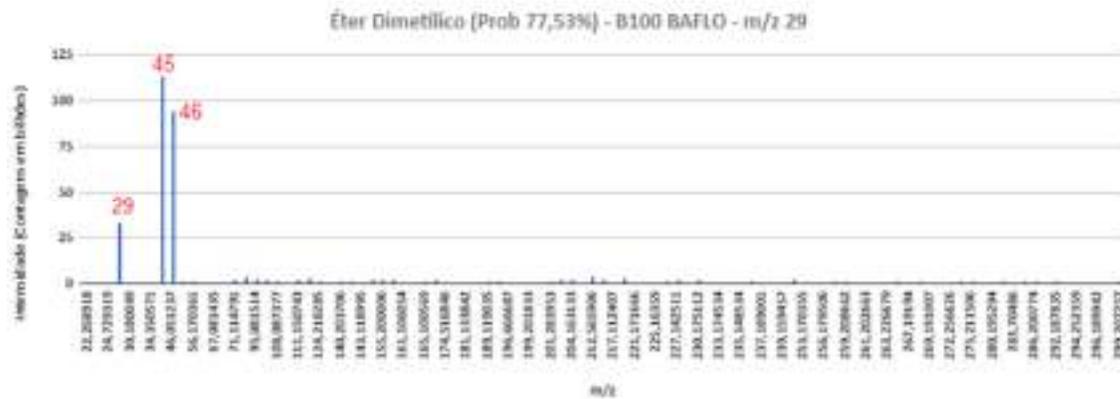
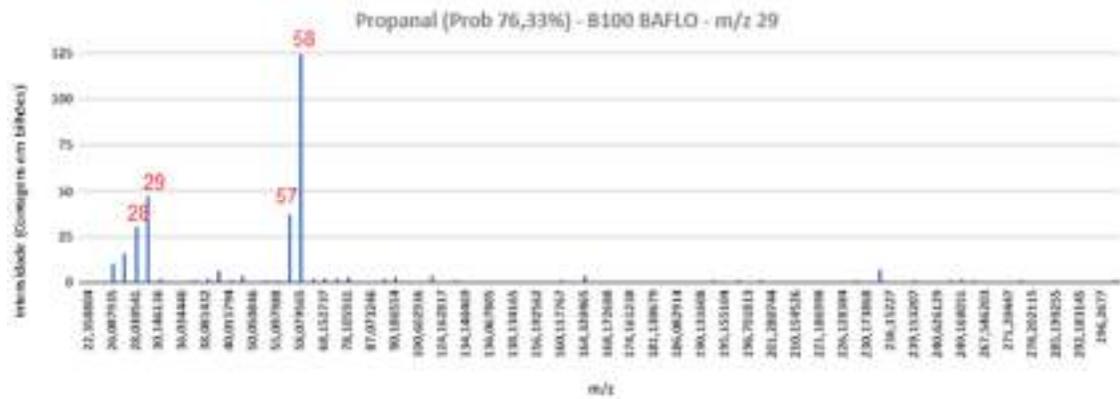


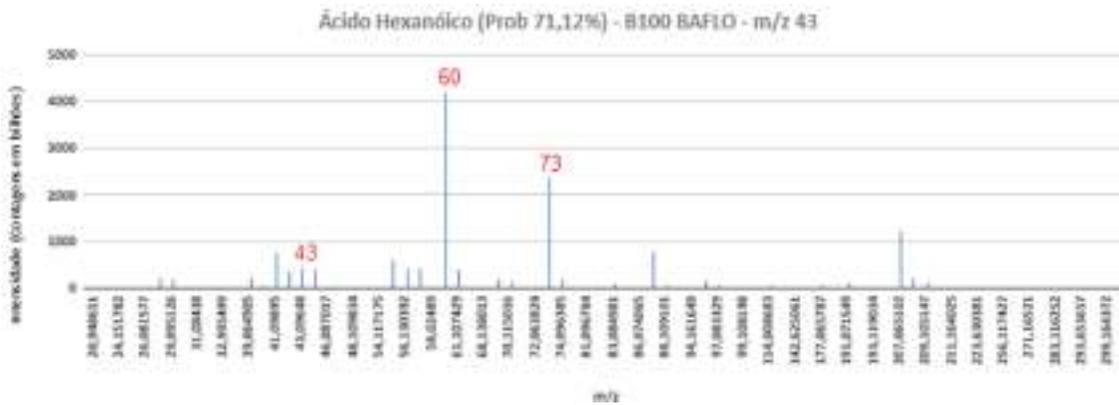
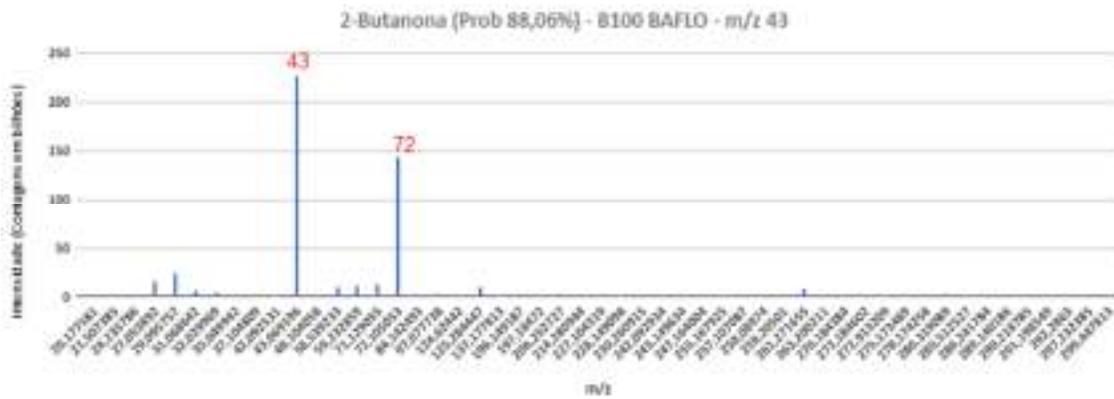
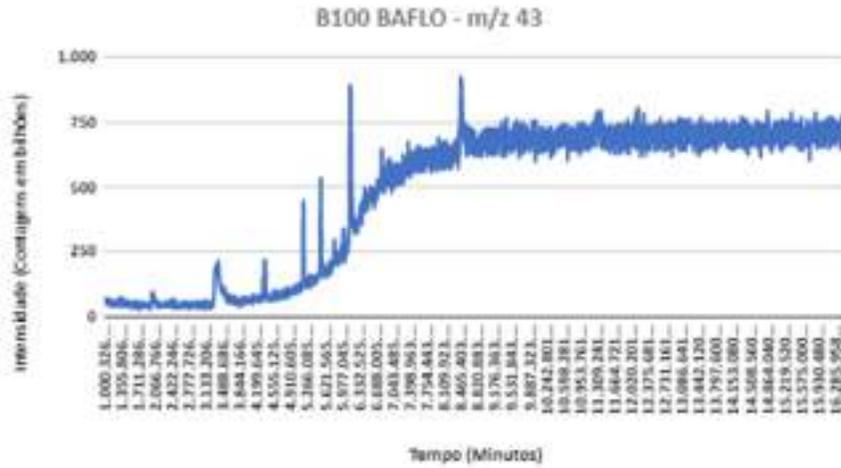


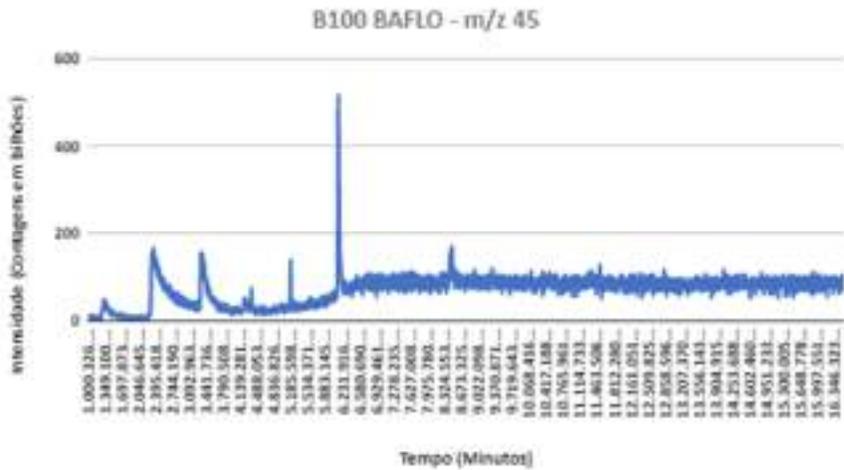
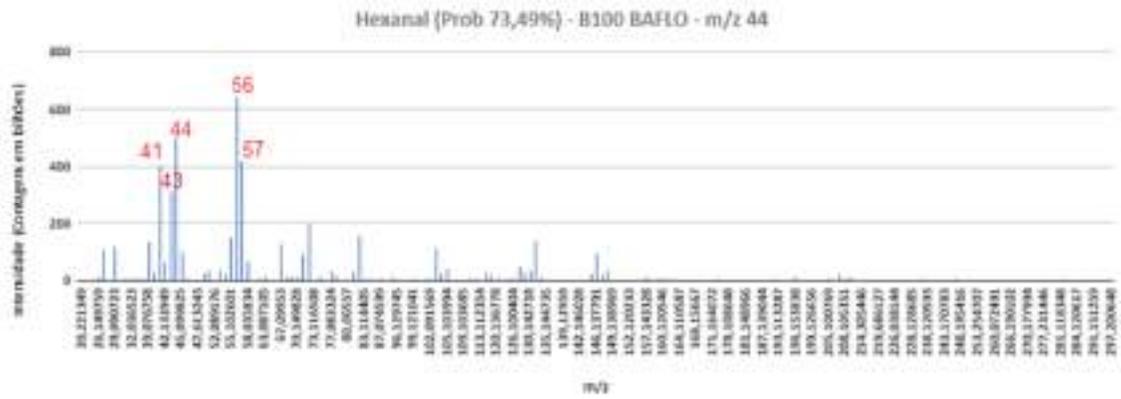
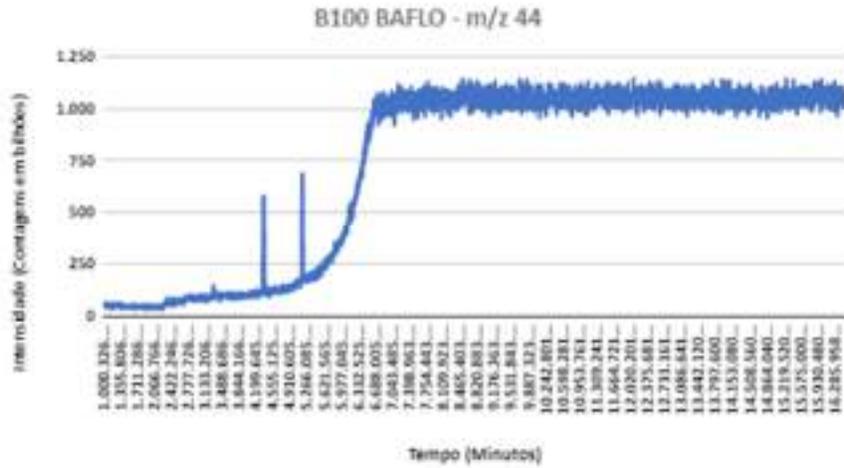


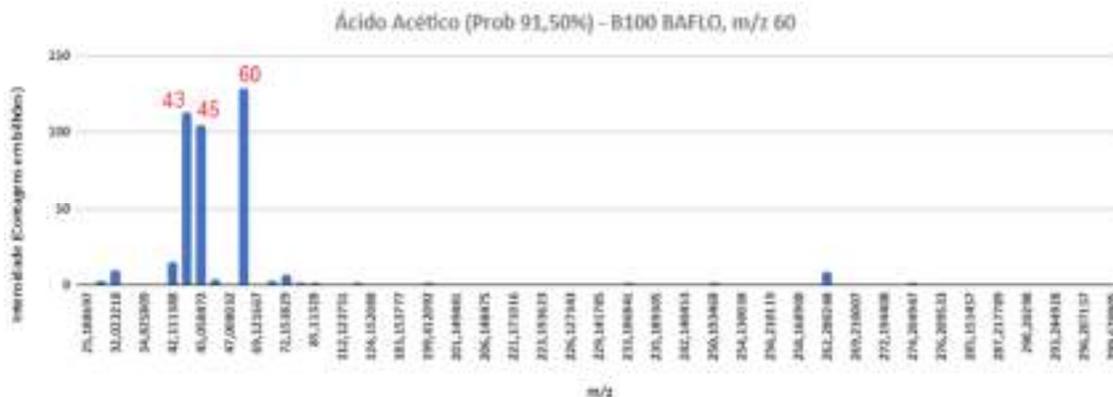
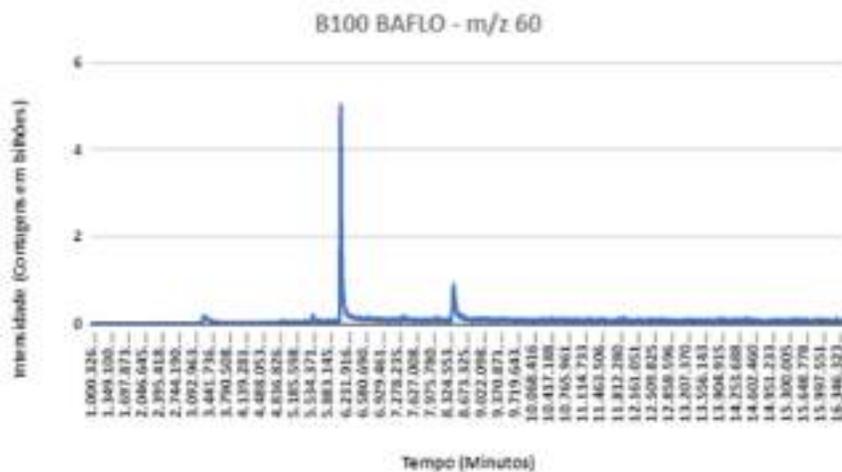
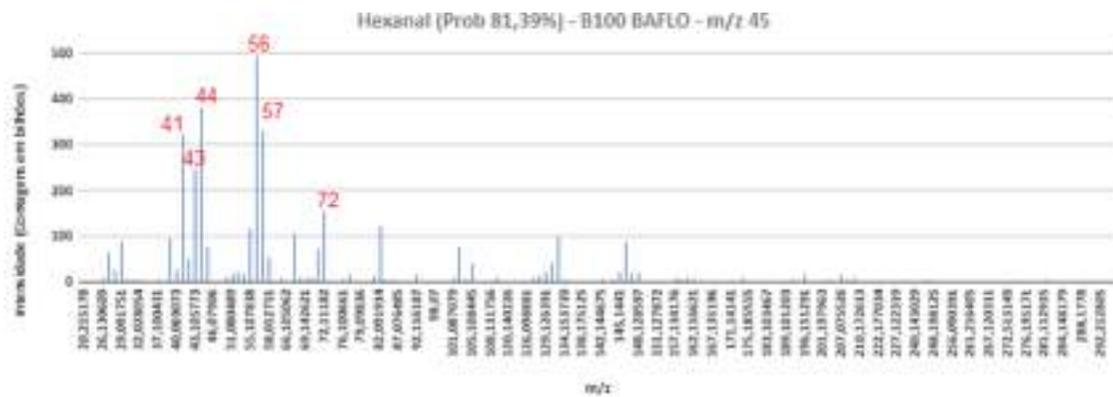
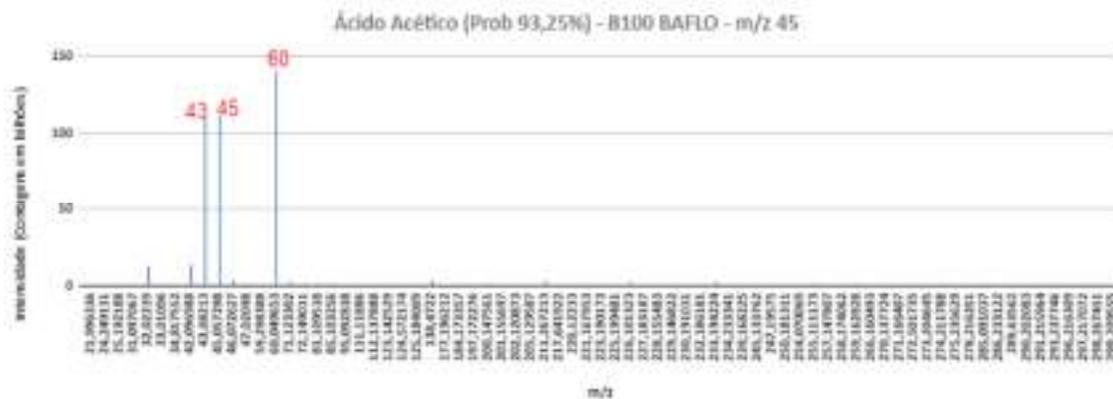
8.2. Cromatogramas e espectros de massas da amostra B100 BAFLO:

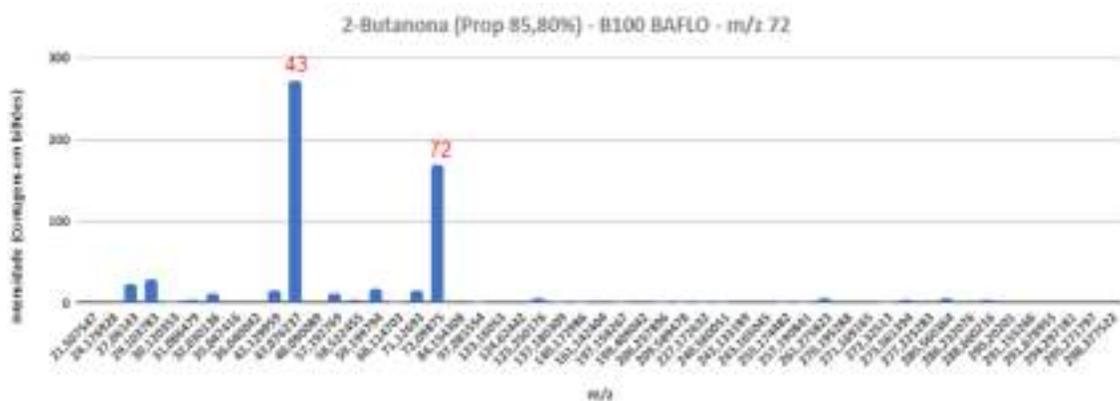
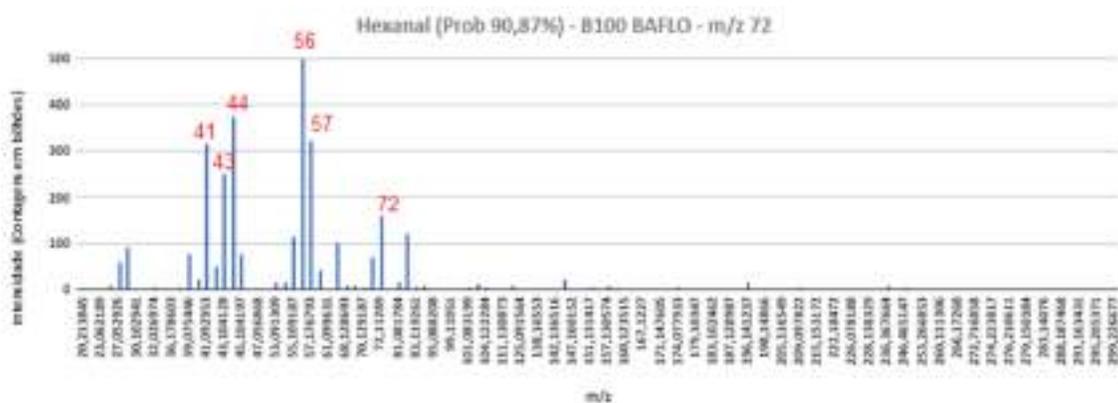
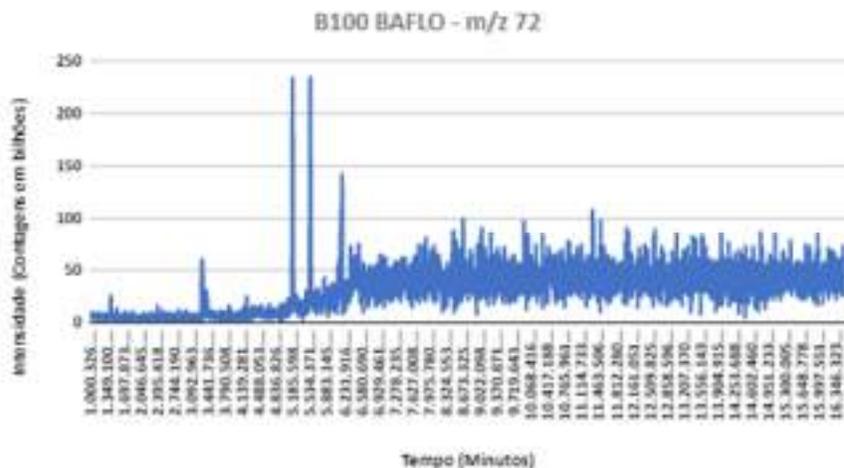




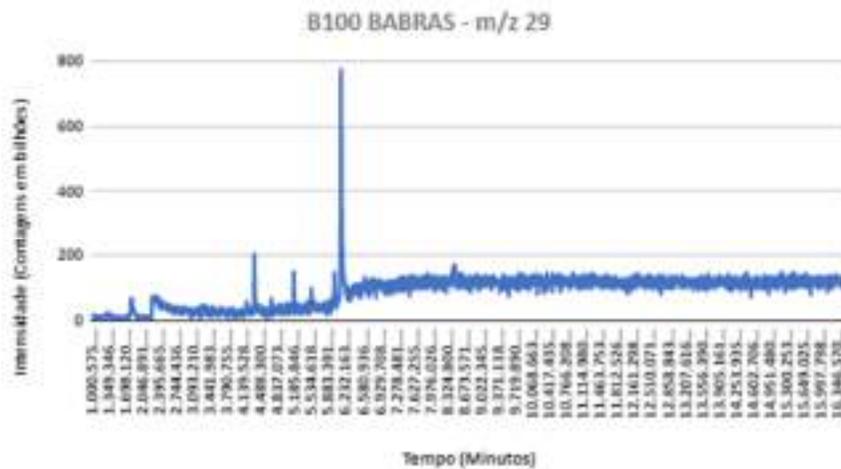
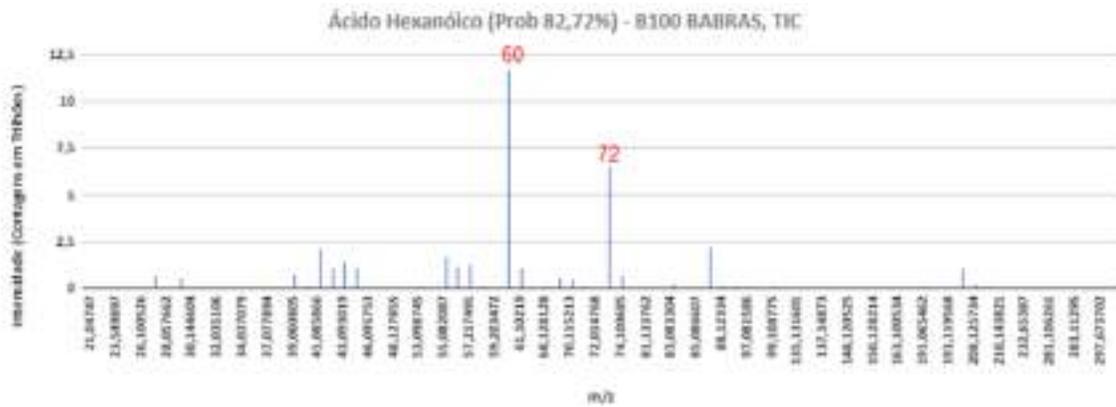
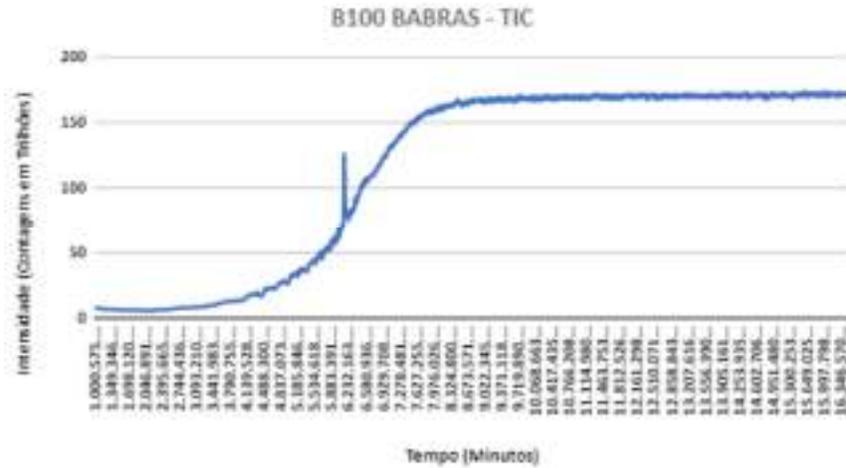


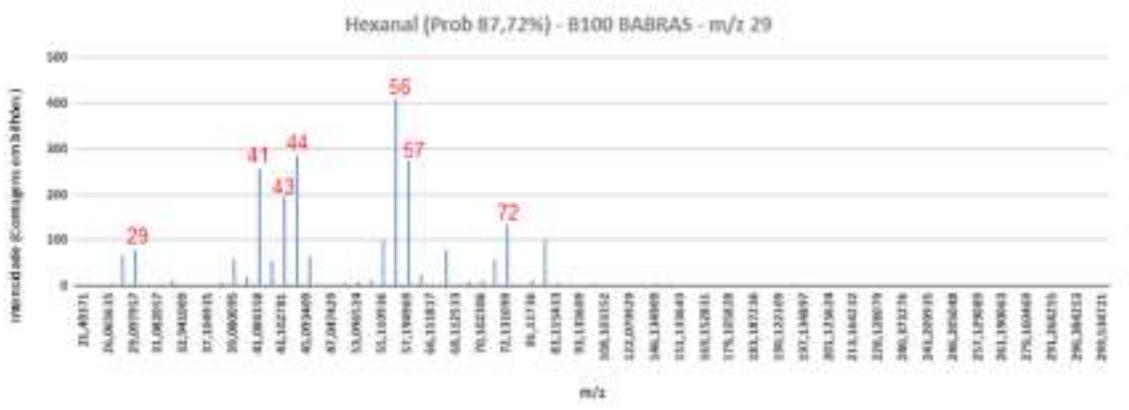
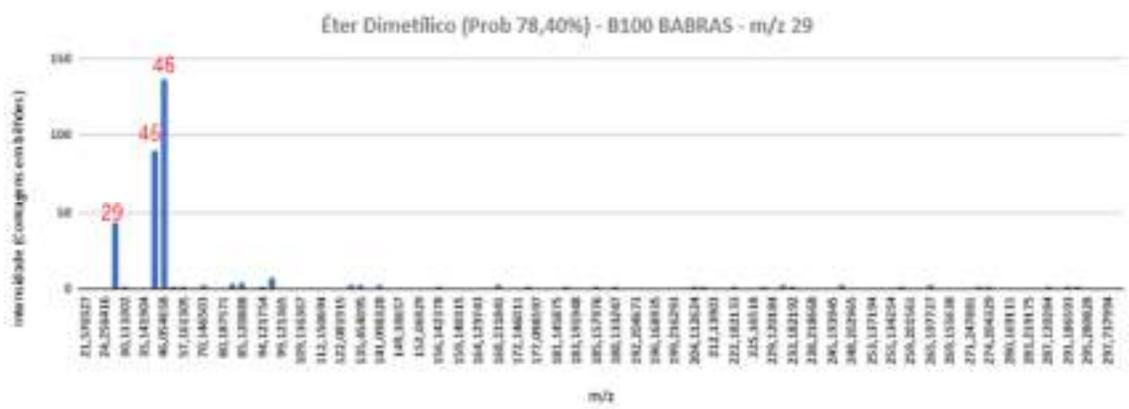
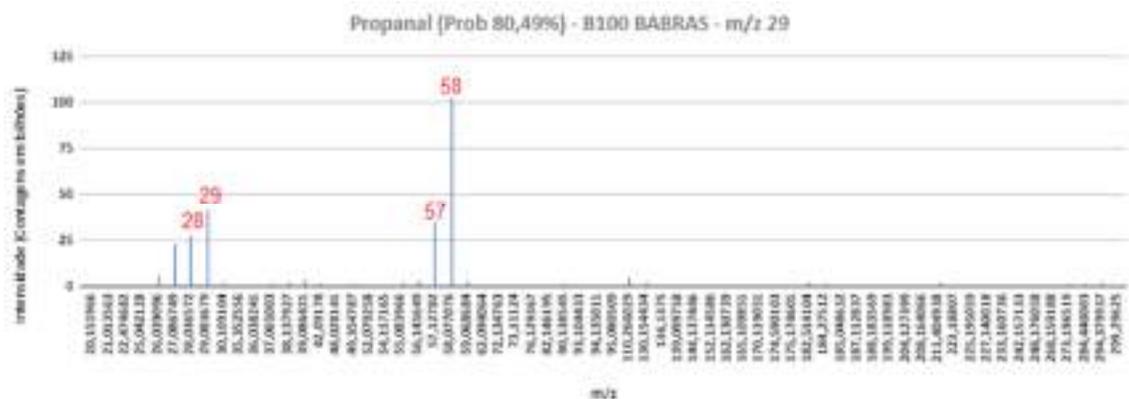


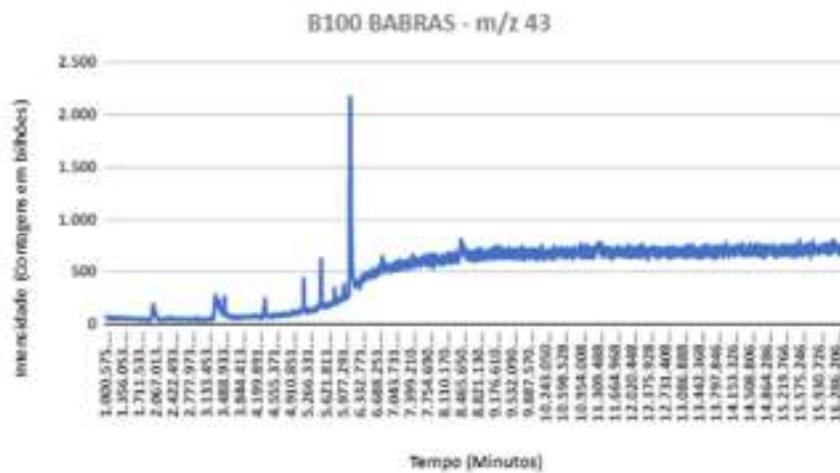
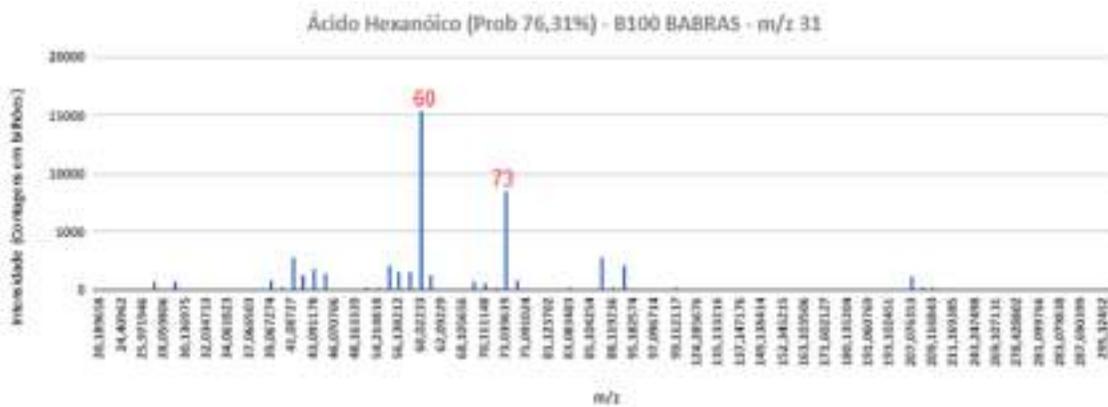
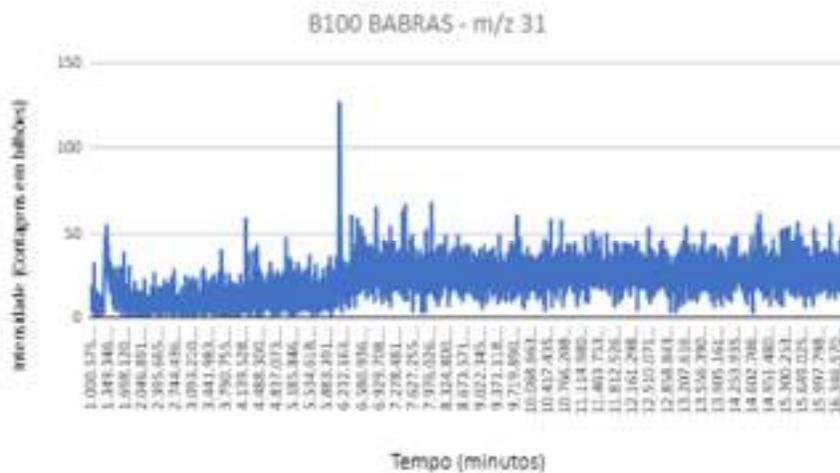


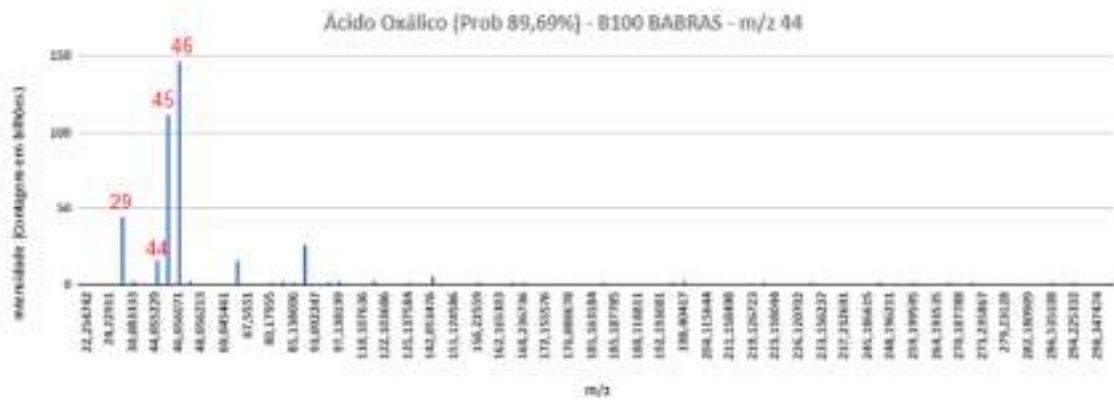
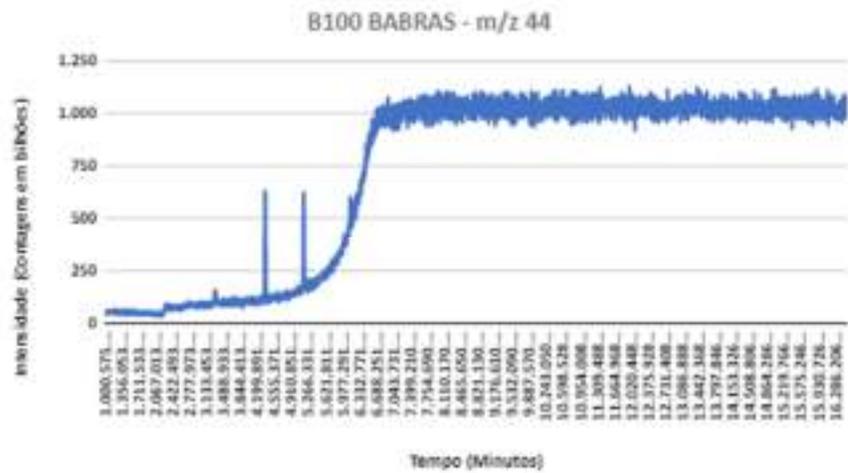
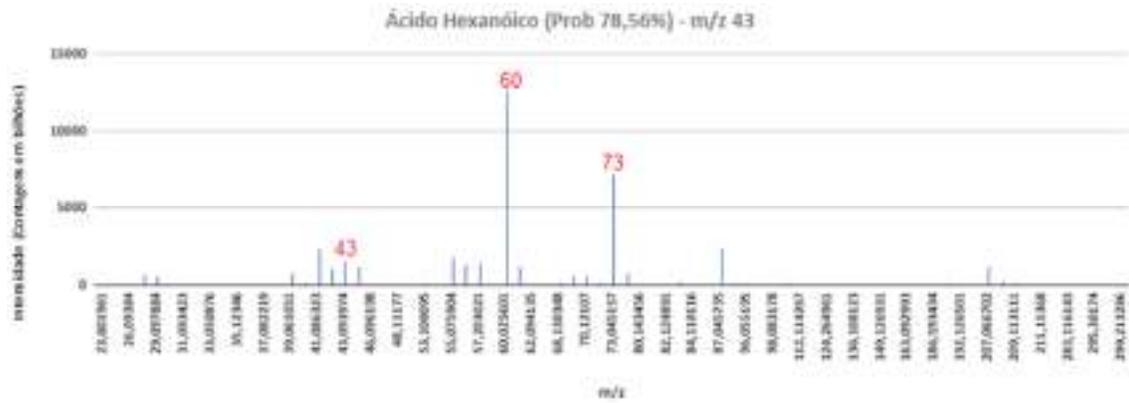


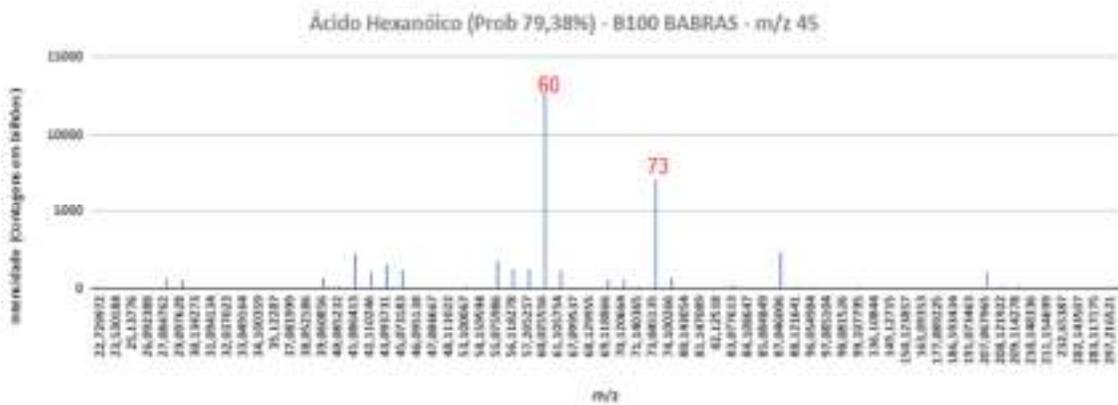
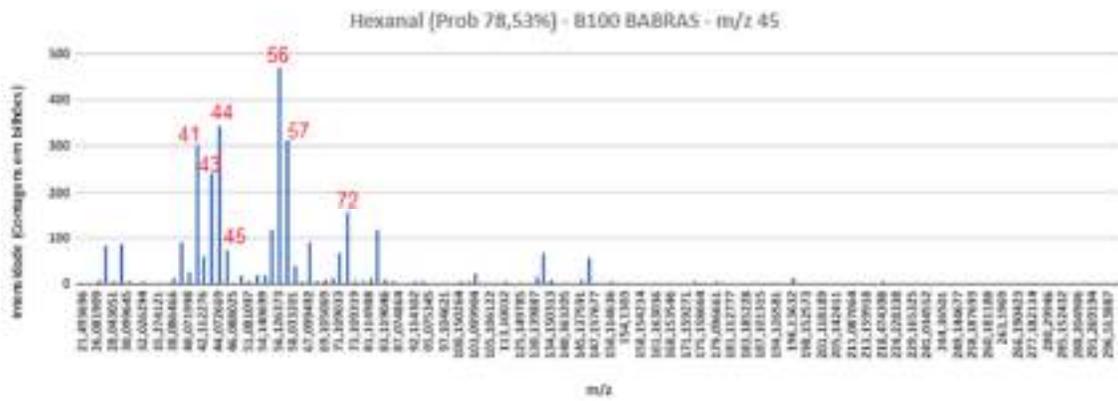
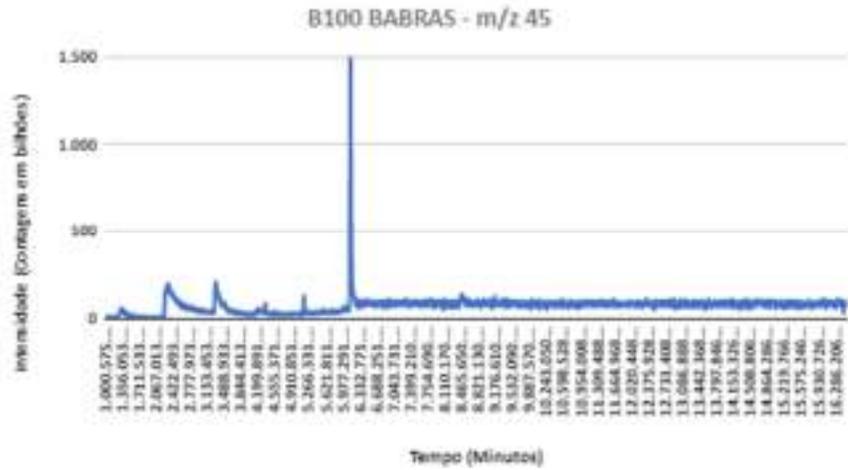
8.3. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra B100 BABRAS:

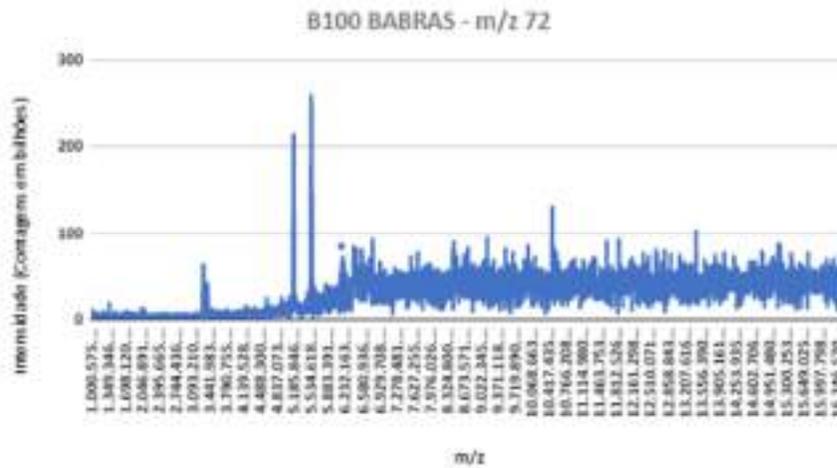
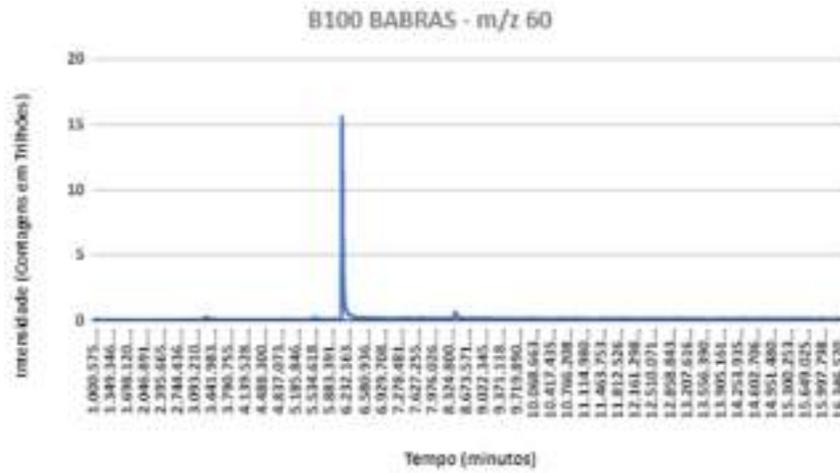


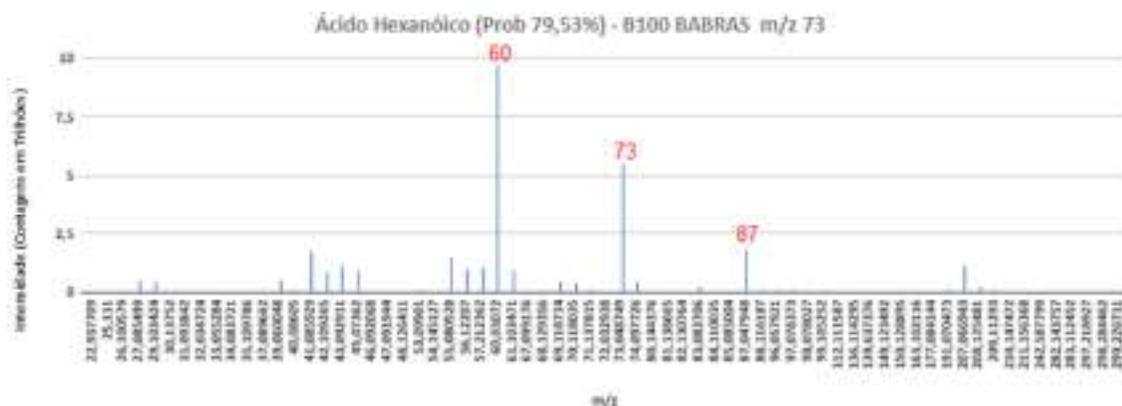
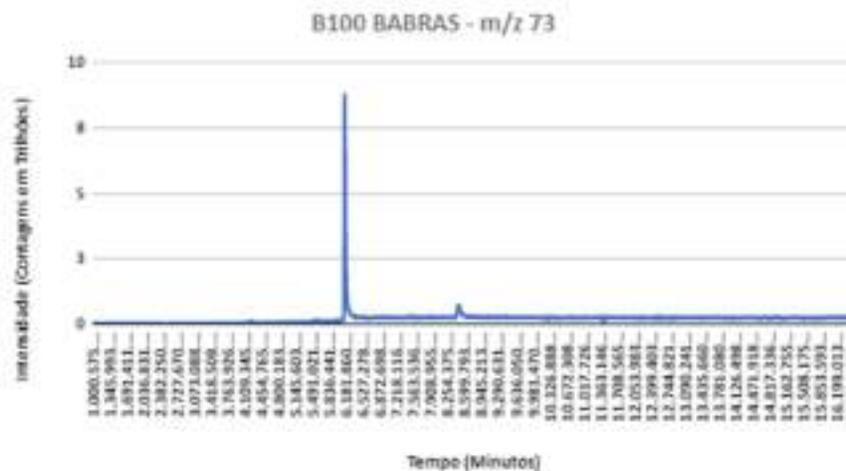
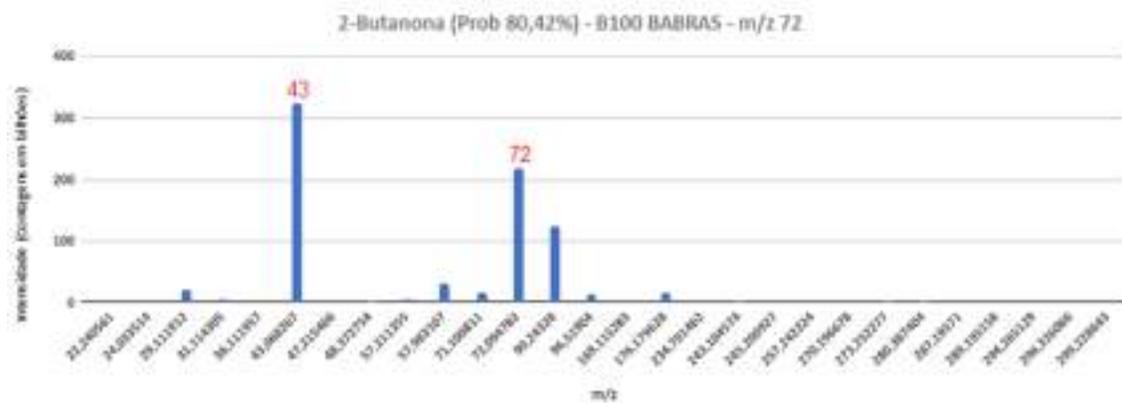






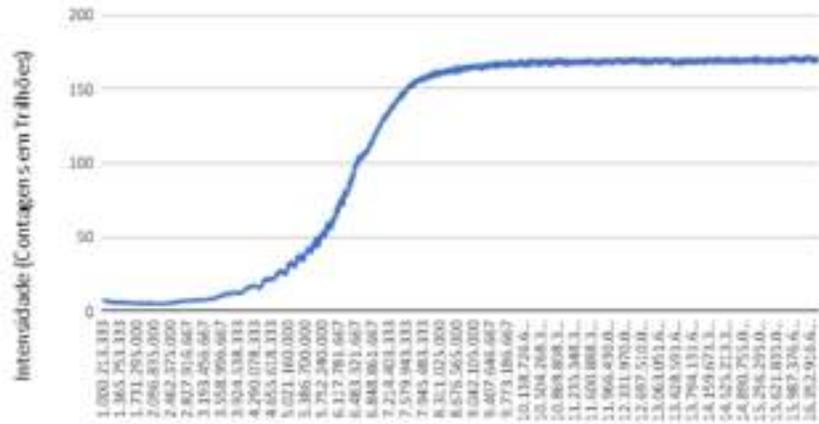




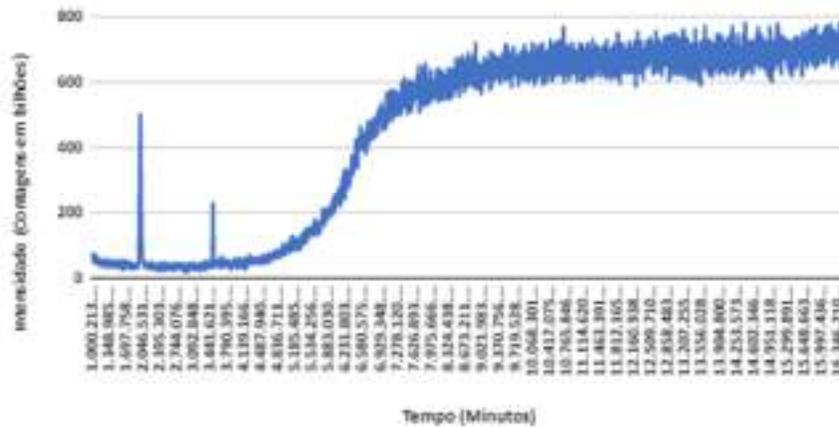


8.4. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra BX 501730:

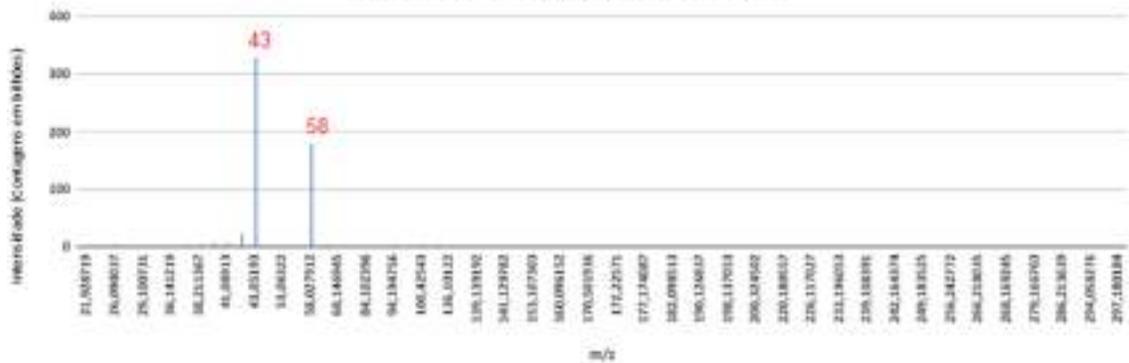
S10 501730 - TIC

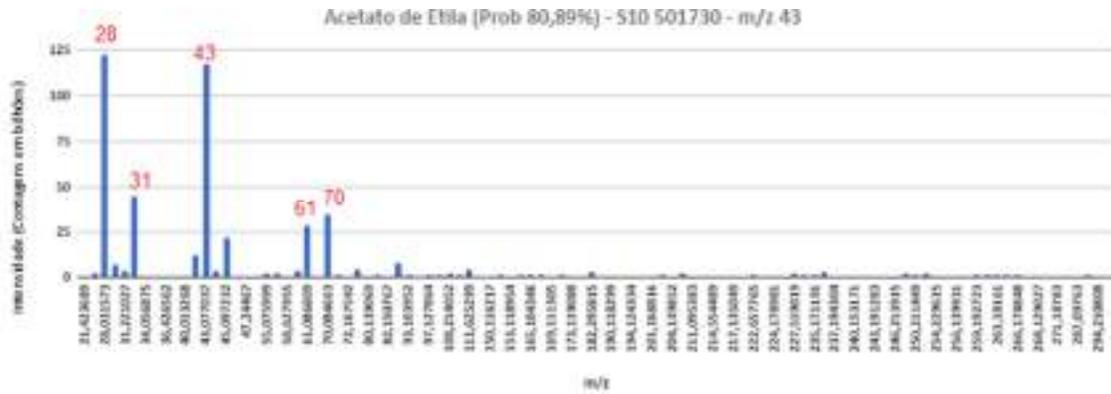


S10 501730 - m/z 43

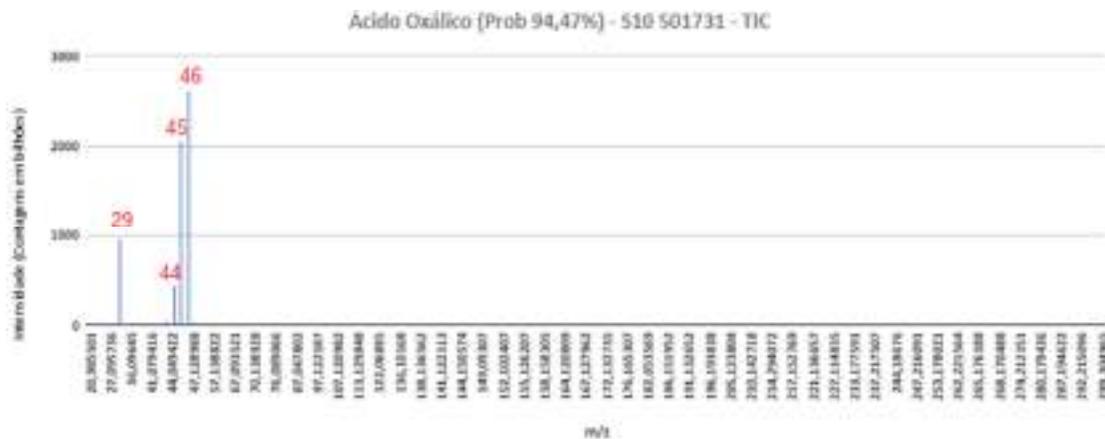
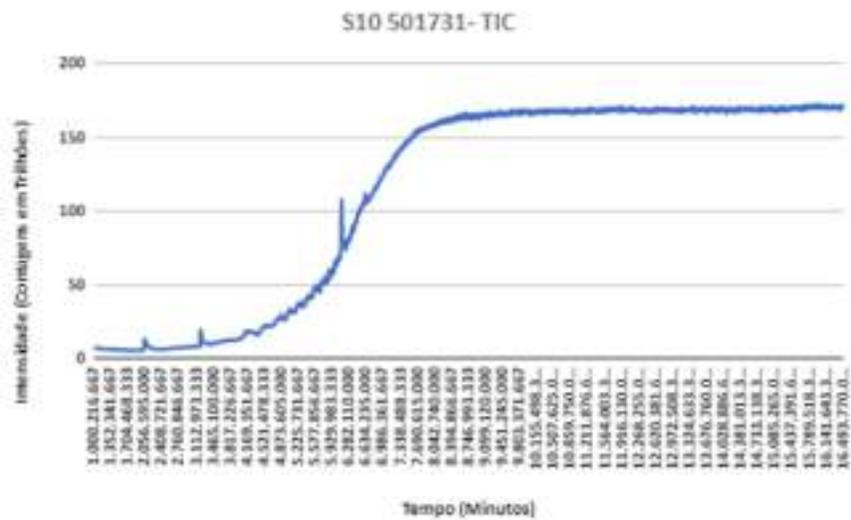


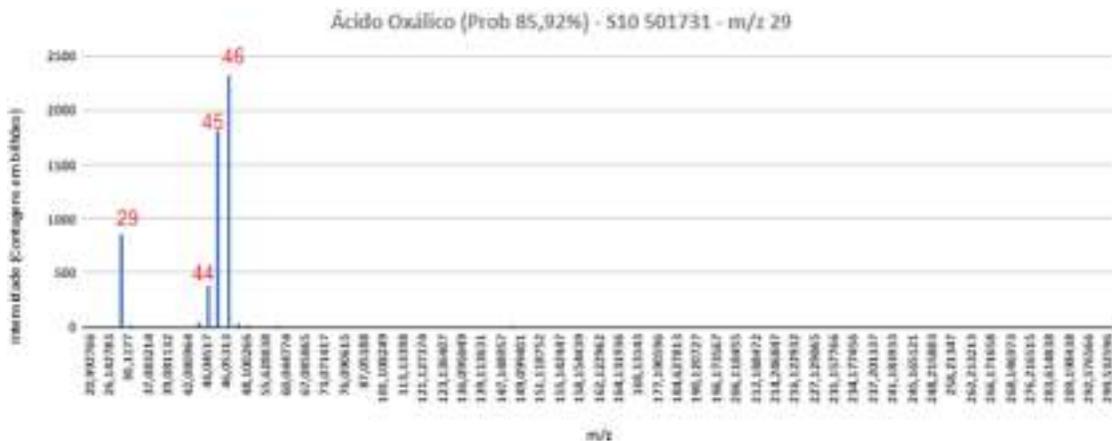
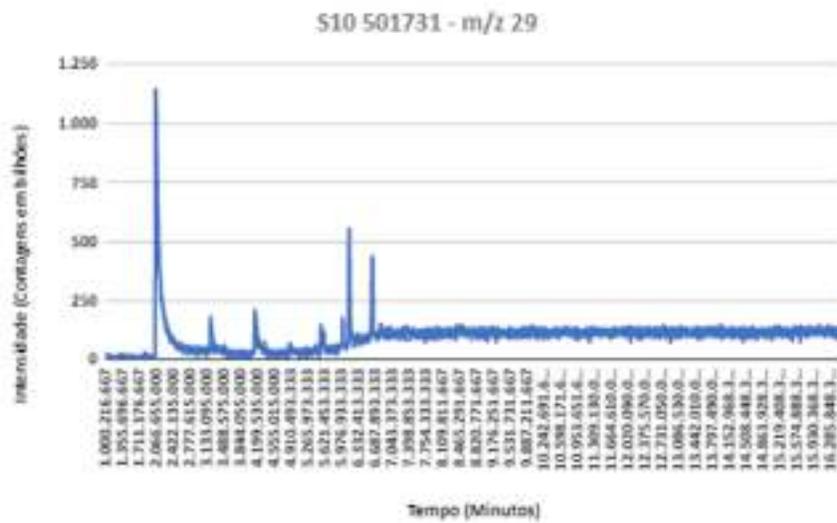
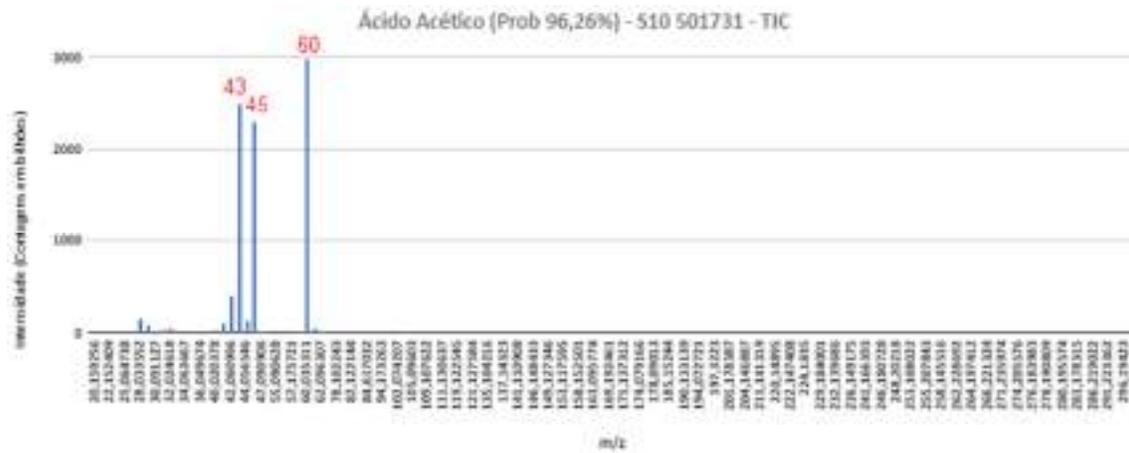
Acetona (Prob 92,65%) - S10 501730 - m/z 43



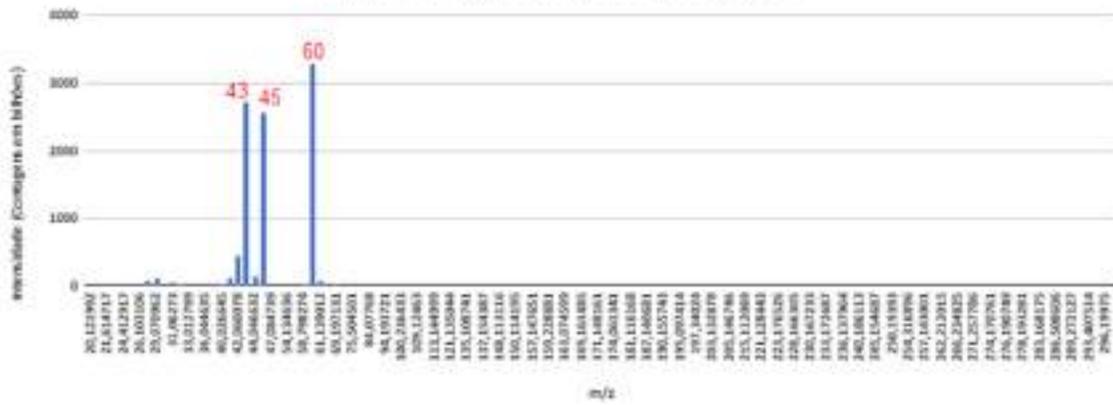


8.5. Cromatogramas e Espectros de Massas da Amostra BX 501731:

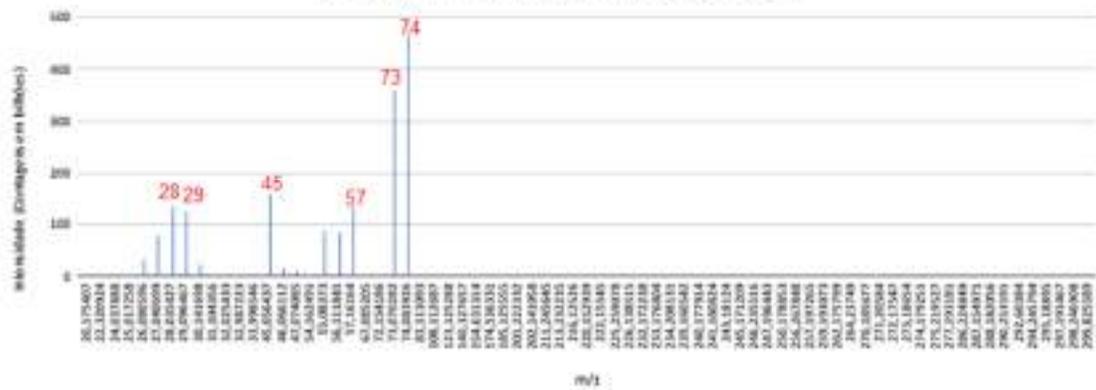




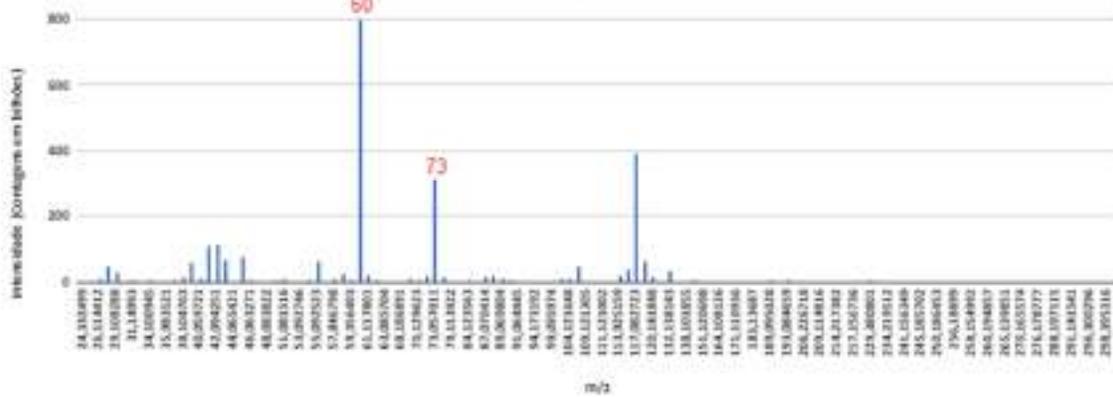
Ácido Acético (Prob 96,99%) - S10 501731 - m/z 29

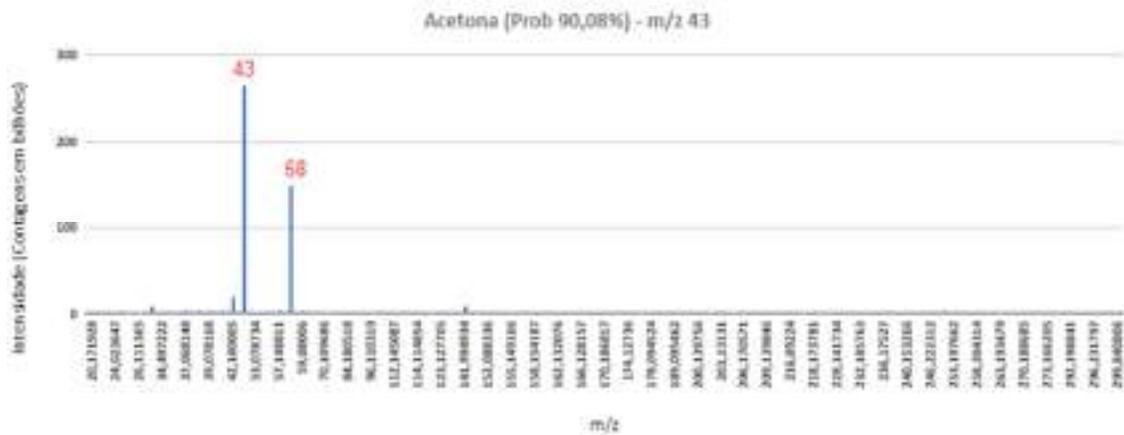
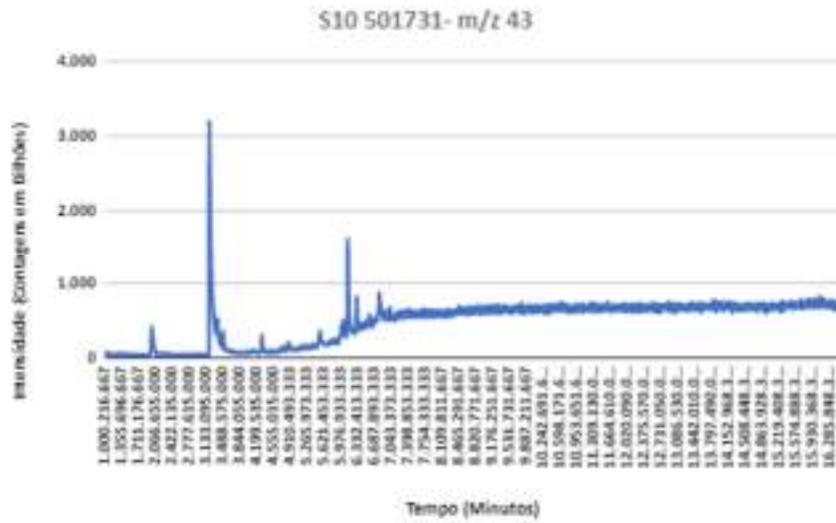
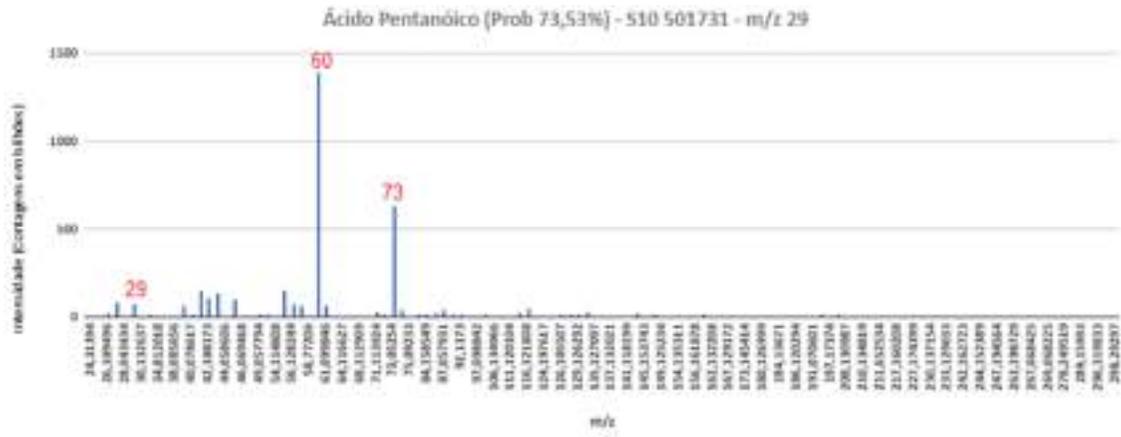


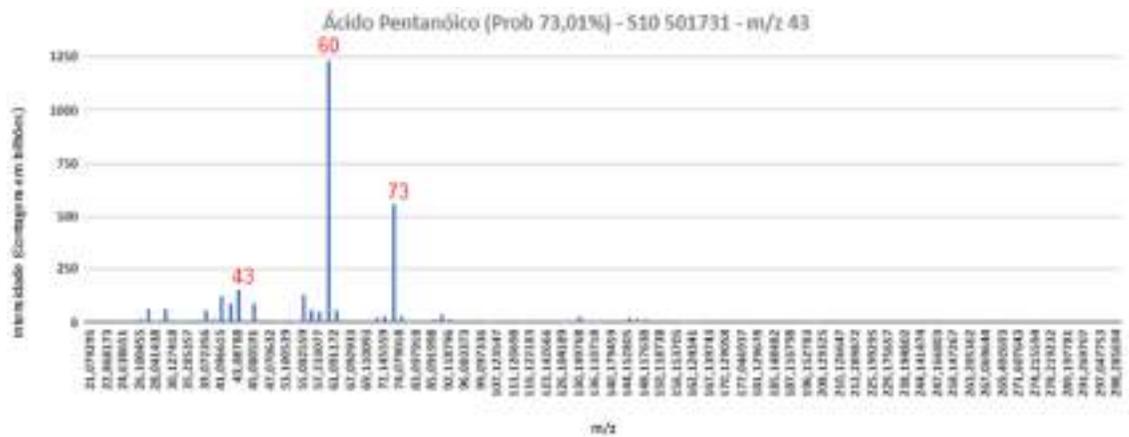
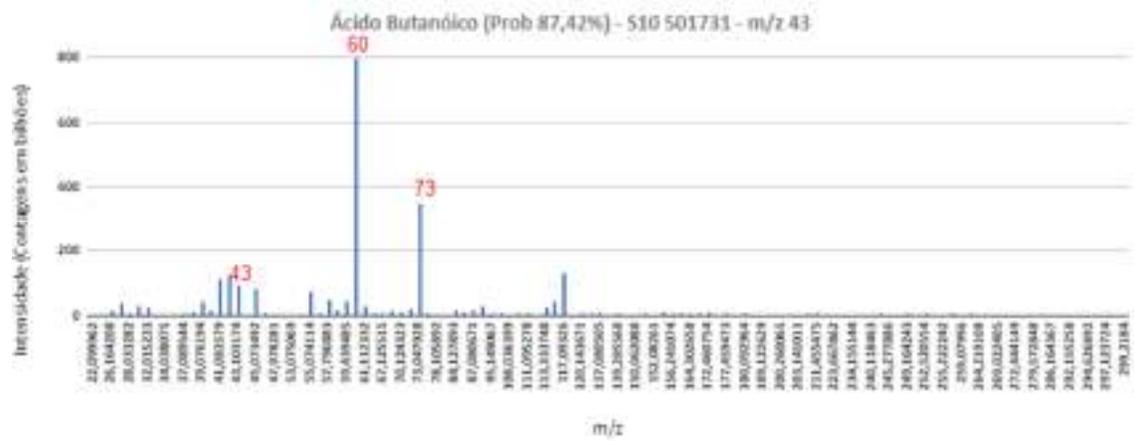
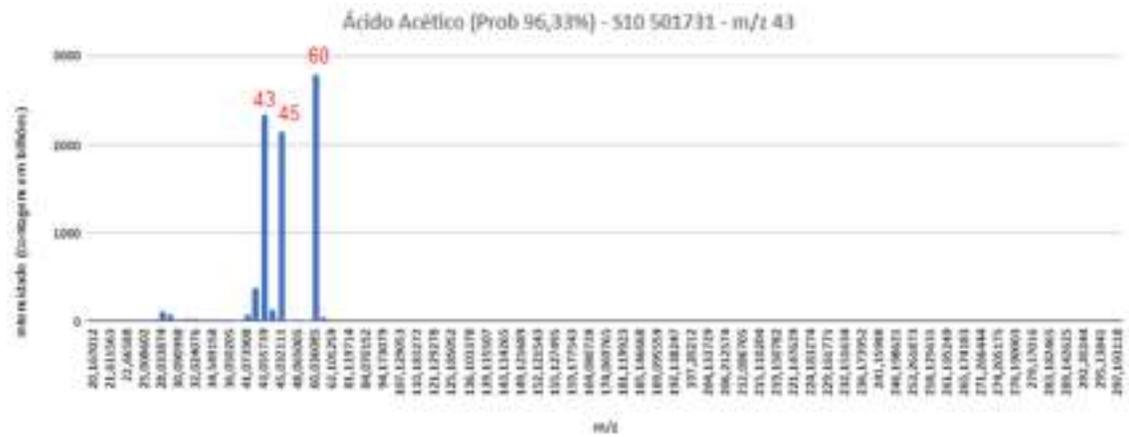
Ácido Propanóico (Prob 97,75%) - S10 501731 - m/z 29

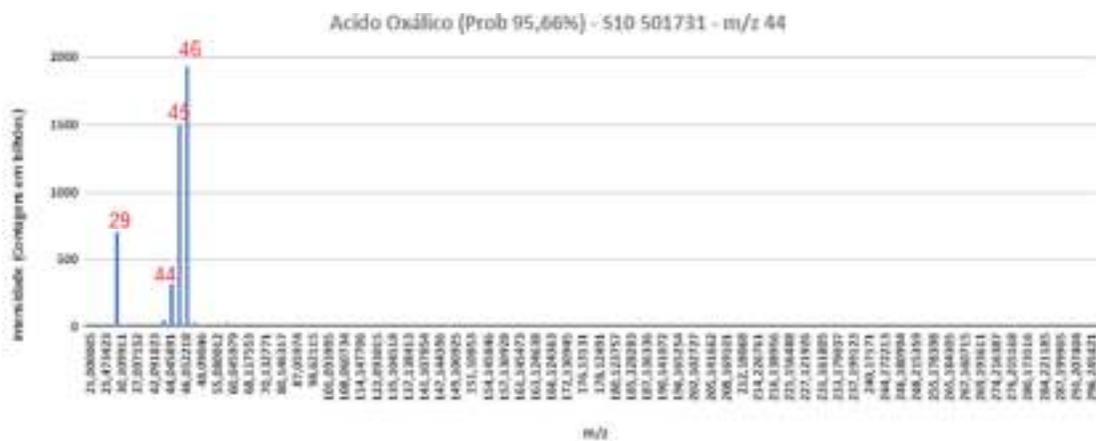
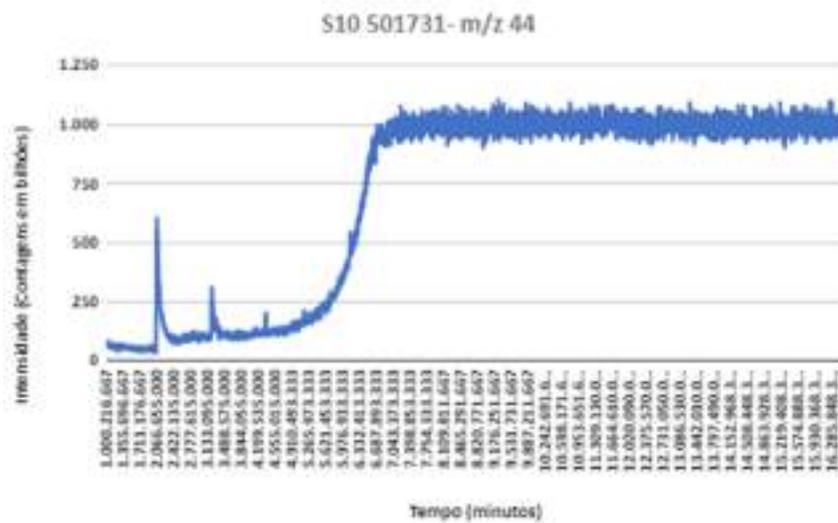
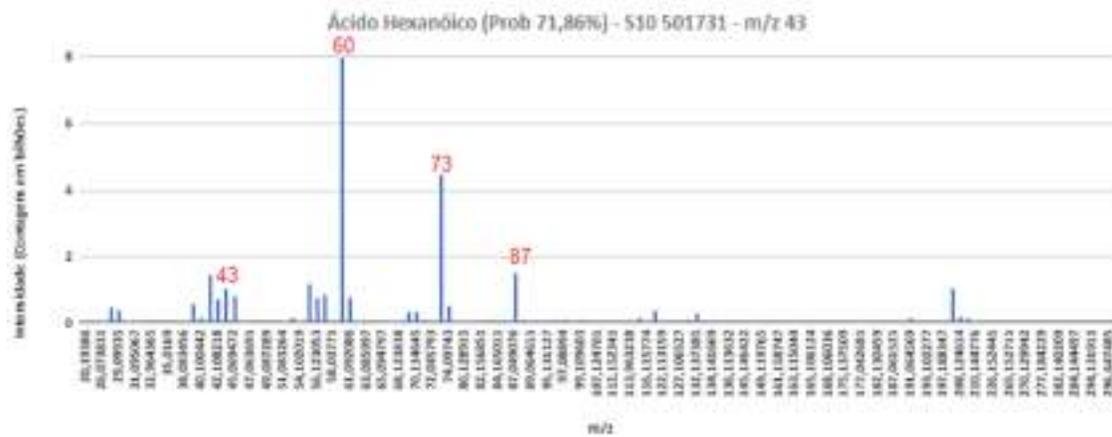


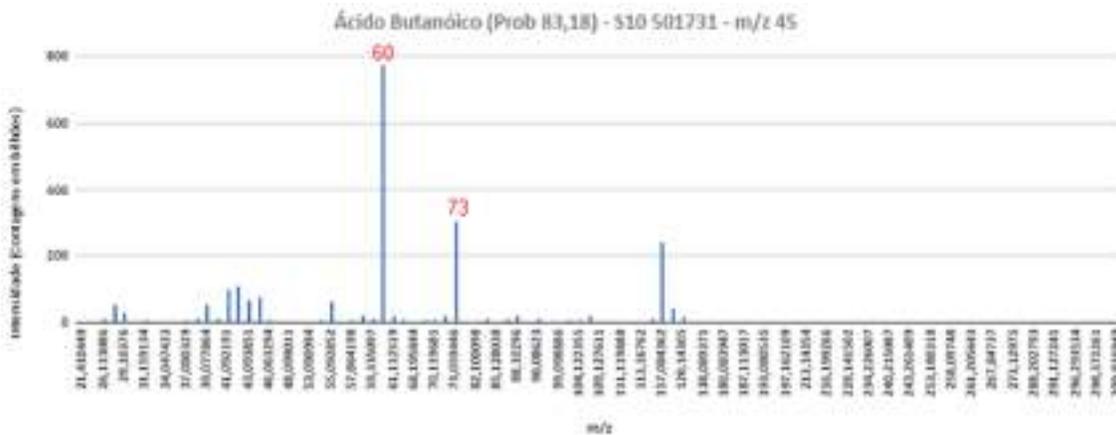
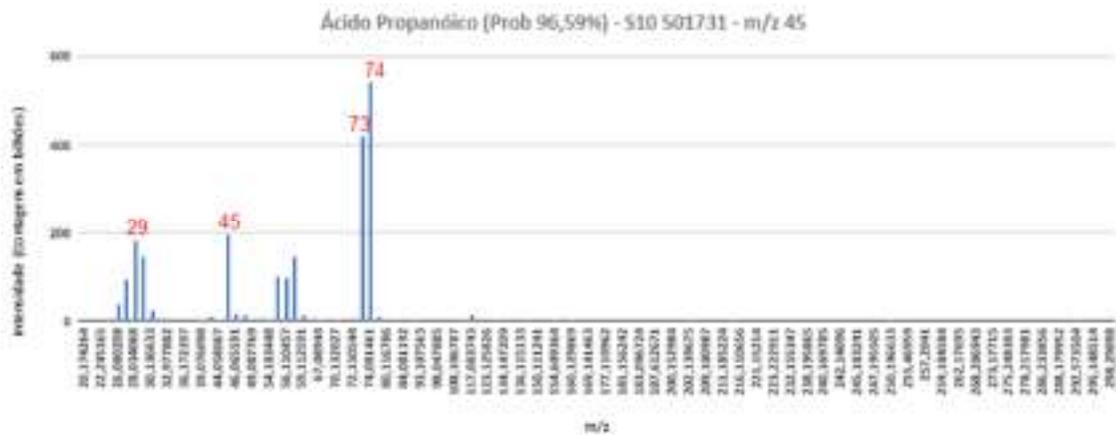
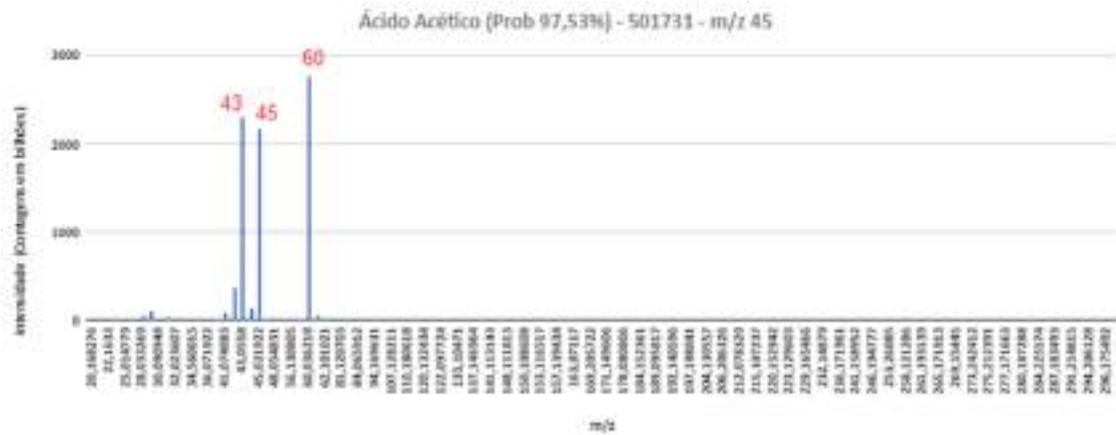
Ácido Butanóico (Prob 76,25%) - S10 501731 - m/z 29

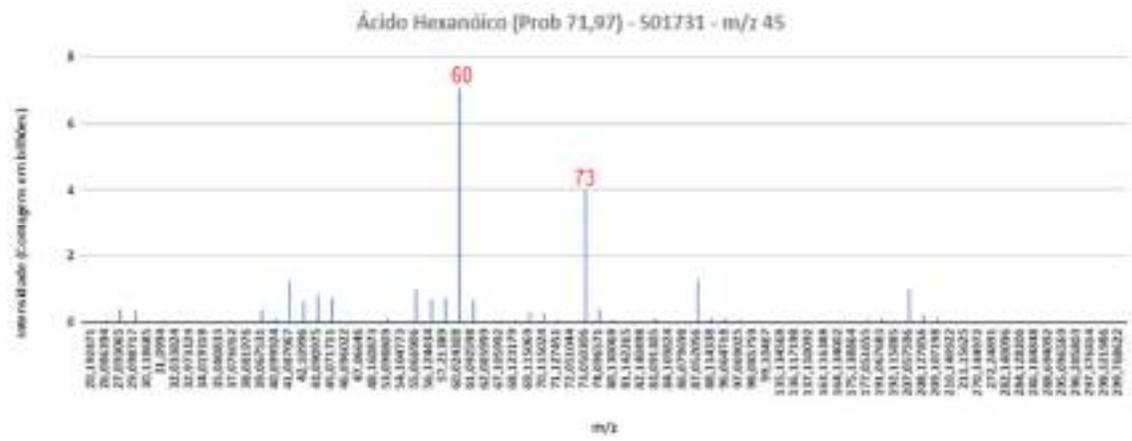
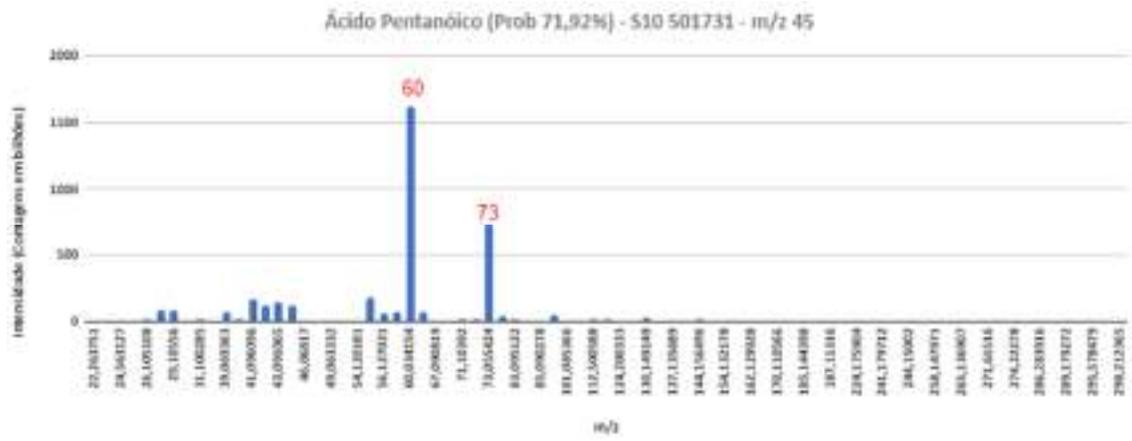


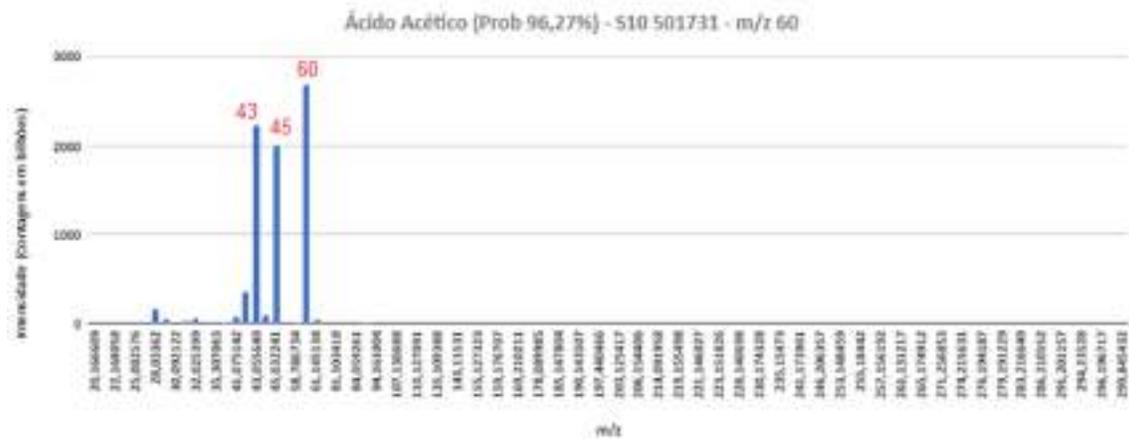
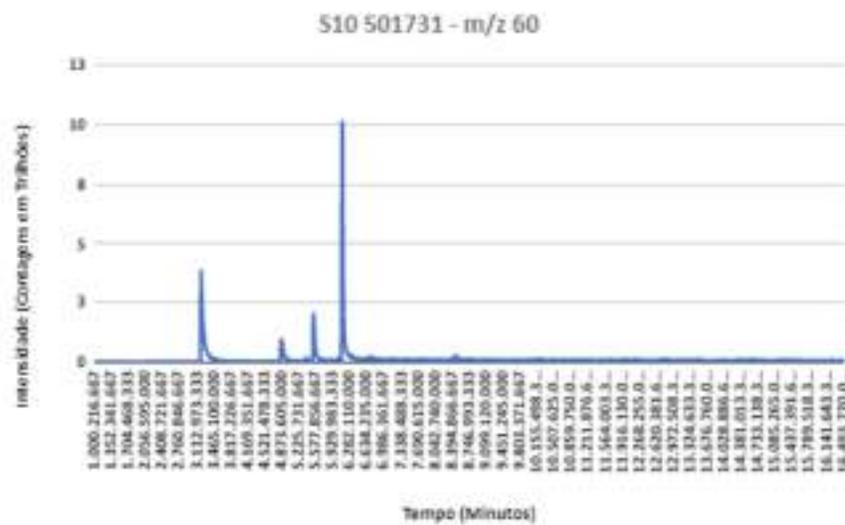


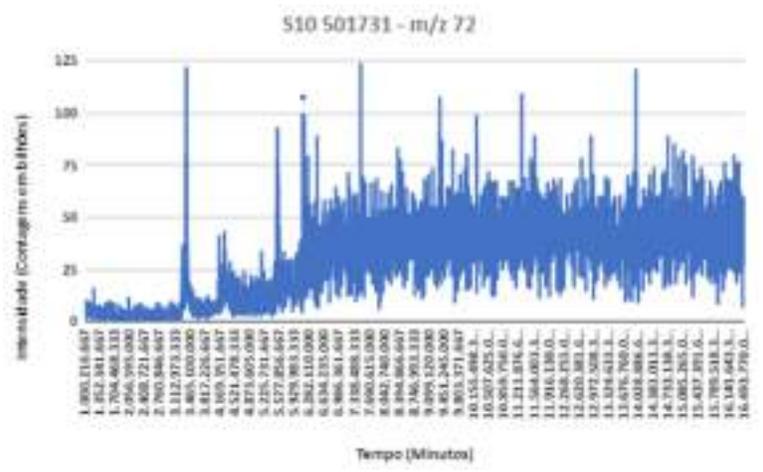
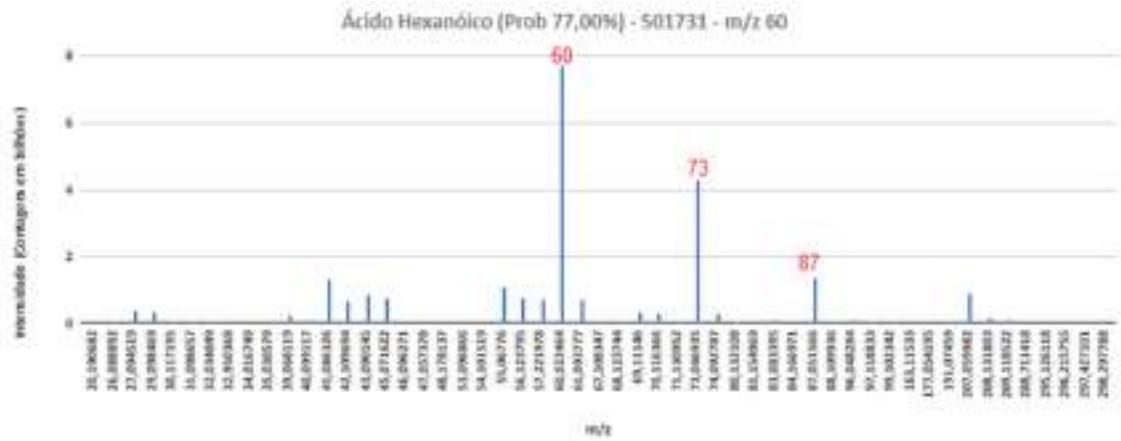




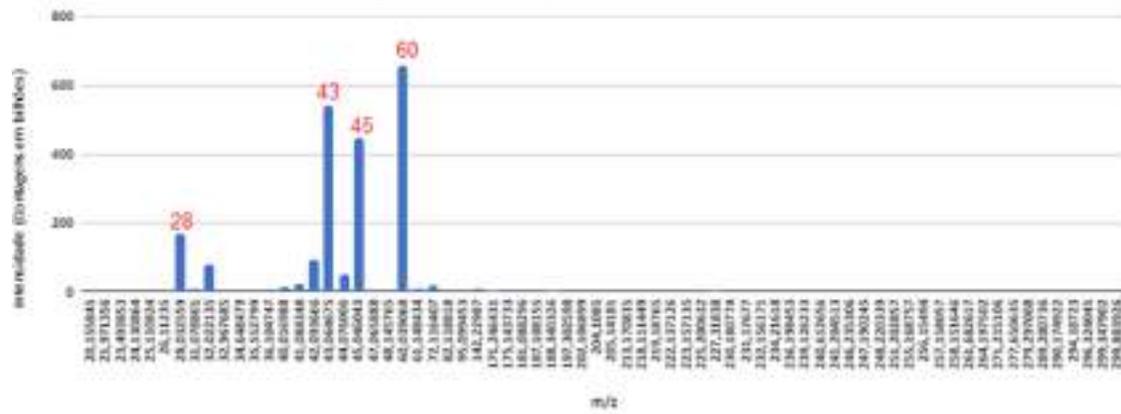




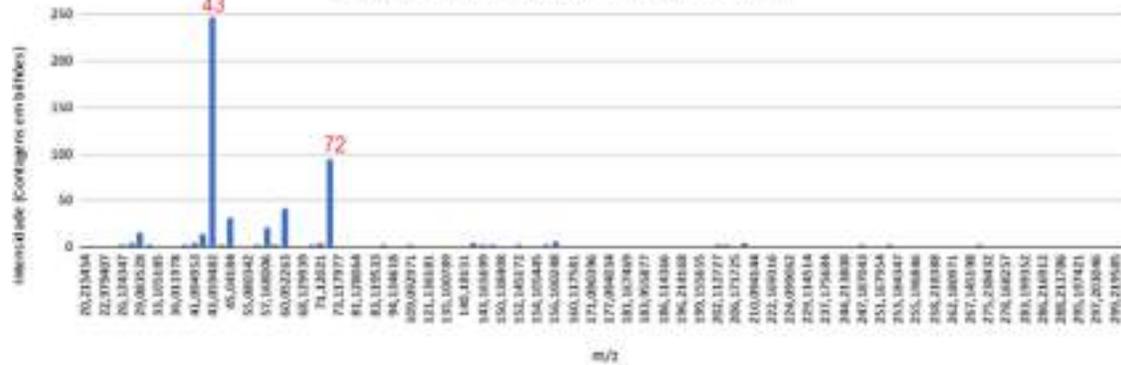




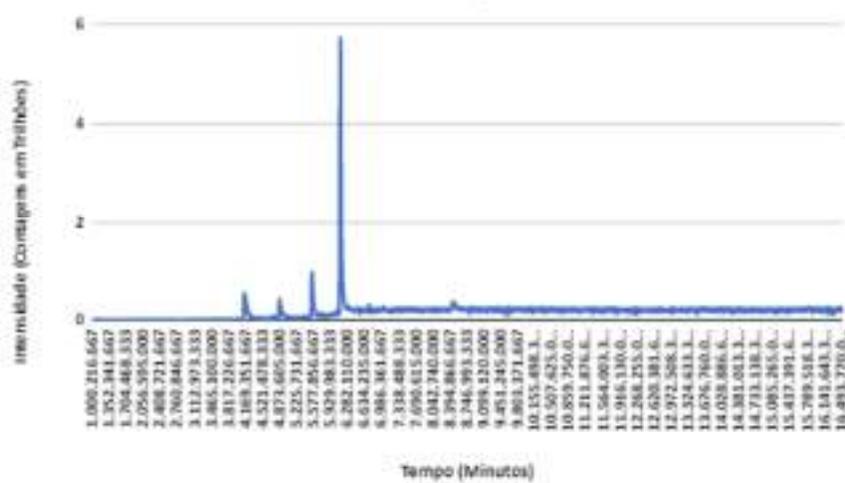
Ácido Acético (Prob 86,65%) - S10 501731 - m/z 72

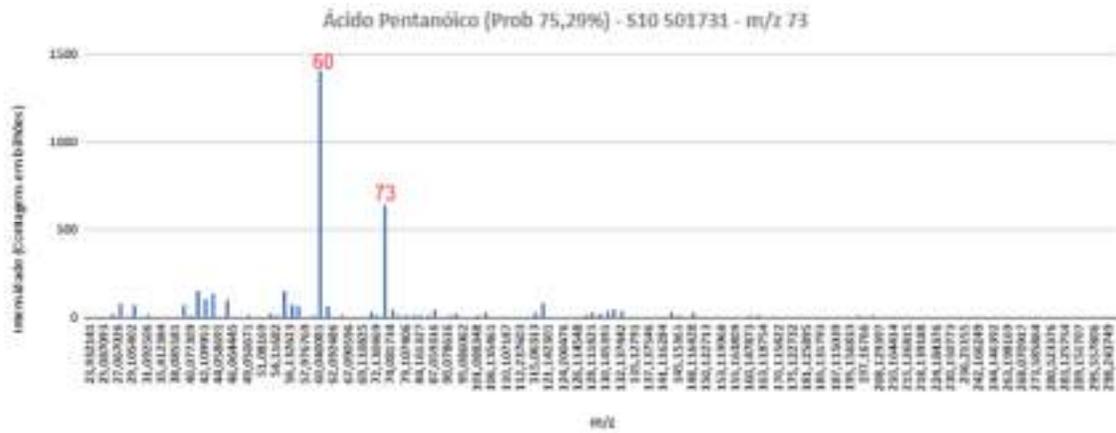
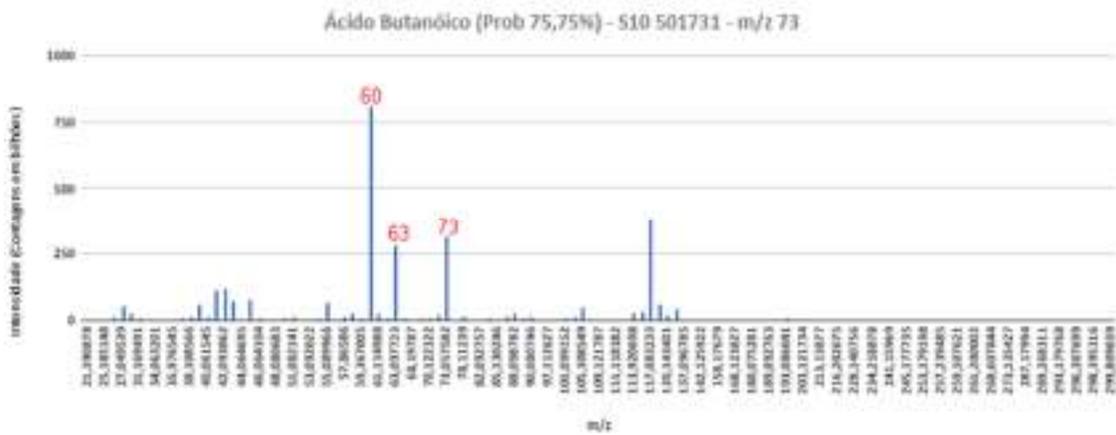
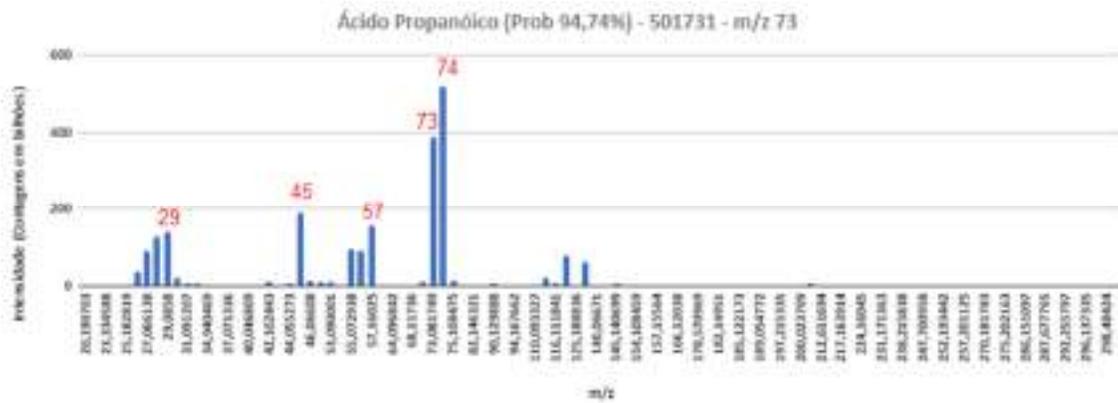


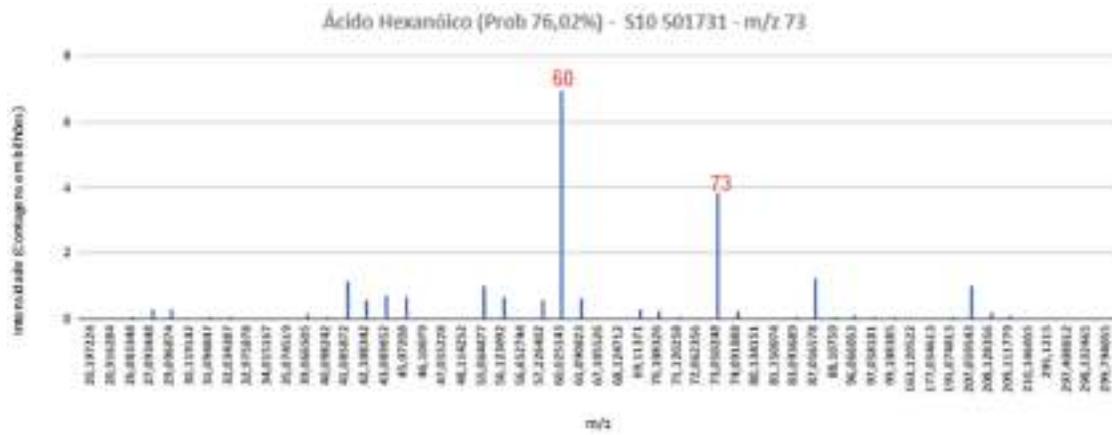
2-Butanona (Prob 74,82%) - S10 501731 - m/z 72



S10 501731 - m/z 73







8.6. Cromatograma mostrando impureza de água deionizada (branco) obtido por GC-FID:

