

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Ana Clara Lima do Nascimento Ferreira

**AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL POR
CROMATOGRÁFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO E ESPECTROSCÓPIA NO
INFRAVERMELHO**

RIO DE JANEIRO
2025

Ana Clara Lima do Nascimento Ferreira

**AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO BIODIESEL POR
CROMATOGRAPHIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO E ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro como
parte dos requisitos necessários a obtenção
do grau de bacharel em Química - Atribuições
Tecnológicas.

Orientadores: Débora França de Andrade (IQ/UFRJ)
Luiz Antonio d'Avila (EQ/UFRJ)

RIO DE JANEIRO
2025

AGRADECIMENTOS

A Deus, que com imenso amor me trouxe até aqui e traçou para mim uma trajetória incrível com pessoas especiais pelo caminho.

À minha família, que é meu maior presente e privilégio em fazer parte, sempre me apoiando e orientando com carinho.

Aos meus orientadores, Luiz Antonio d'Avila, Débora França de Andrade e Cristiane Gimenes de Souza pela compreensão durante o desenvolvimento do trabalho e apoio excepcional. Honestamente não acredito que poderia ter tido orientação melhor, agradeço de coração.

Aos colegas de laboratório que me deram suporte quando cheguei com tão pouco conhecimento, e dedicaram tempo a me orientar e esclarecer dúvidas, vocês foram essenciais, incluindo os momentos de café no final da tarde.

Às técnicas do Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LABCOM-EQ/UFRJ), especialmente a Gisele Alves, que me auxiliou com as análises no Rancimat e cessão das amostras.

Aos meus amigos do curso de graduação, que me permitiram tantas alegrias no decorrer do curso, mesmo em meio ao desespero. Obrigada Ana Luiza, Julia e Fabiano, amo vocês e os carrego no coração.

Às minhas amigas da vida: Noemi, Natasha, Thainá e Layse. Vocês são as pessoas com quem compartilho preocupações, alegrias e conquistas, e com quem quero ainda compartilhar muito da vida. Amo vocês, meninas!

A todos que, enfim, encontrei nesse longo caminho, deixo meu agradecimento. Cada ajuda direta ou indireta foi essencial. Cada encontro foi uma parte importante na construção de quem eu sou hoje, como pessoa e profissional. Muito obrigada!

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável adicionado obrigatoriamente ao diesel fóssil comercializado no Brasil, e um dos parâmetros que devem ser considerados em seu controle de qualidade é sua estabilidade à oxidação. A norma brasileira define o teste Rancimat (EN 14112) como o método de referência para a determinação da estabilidade do biodiesel à oxidação, a partir da degradação por oxidação acelerada. Porém, o alto tempo de análise requerido se apresenta como uma desvantagem desta técnica.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é acompanhar a degradação do biodiesel por cromatografia de exclusão por tamanho – CET e espectroscopia na região do infravermelho, como técnicas alternativas à avaliação da oxidação. Amostras comerciais de biodiesel foram analisadas pelas duas técnicas, antes e após a oxidação pelo Rancimat. No infravermelho, as amostras foram analisadas na faixa de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, em pastilha de KBr. Na análise por CET, foram injetados $10,00\text{ }\mu\text{L}$ de volume, com duas colunas Ultrastyrigel de $100\text{ }\text{\AA}$ e $50\text{ }\text{\AA}$ em série ($25\text{ cm} \times 0,77\text{ cm}$), tetrahidrofurano (THF) como fase móvel e um detector por índice de refração. O tempo de análise foi de 25 min, a uma vazão de $1,00\text{ mL/min}$.

Na comparação dos espectros de Infravermelho foi possível perceber diferenças na composição após a oxidação. A banda referente à deformação axial C=O teve intensidade aumentada devido à formação de novos compostos que também contém carbonila. Observou-se também aumento e alargamento da banda próxima a 3500 cm^{-1} , referente à ligação de hidrogênio, presente nos álcoois e hidroperóxidos e produzidos no processo oxidativo. Mesmo com as diferenças aparentes, não foi possível encontrar relação clara entre as mudanças espectrais observadas e a estabilidade oxidativa.

A comparação dos perfis cromatográficos também mostrou diferenças na composição do combustível oxidado, provocada pela formação dos produtos de oxidação do biodiesel. No tempo de retenção de aproximadamente 15 min, o pico intenso do éster perde a intensidade após a oxidação, dando lugar a novos compostos, majoritariamente com maior massa molecular em comparação com o biodiesel, indicando a degradação do biocombustível (que é uma mistura de ésteres de ácidos graxos). Esta técnica forneceu uma razão entre as áreas de produto de oxidação e biodiesel que se relaciona diretamente com a estabilidade oxidativa da amostra.

Palavras-chave: biodiesel, cromatografia de exclusão por tamanho, espectroscopia na região do infravermelho.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel that is mandatorily blended with fossil diesel sold in Brazil, and one of the parameters that must be considered in its quality control is its oxidative stability. The Brazilian standard defines the Rancimat test (EN 14112) as the reference method for determining biodiesel's oxidation stability through accelerated oxidative degradation. However, the long analysis time required is a disadvantage of this technique.

In this context, the objective of this study is to monitor biodiesel degradation using size-exclusion chromatography (SEC) and infrared spectroscopy as alternative techniques for oxidation assessment. Commercial biodiesel samples were analyzed by both techniques, before and after oxidation via the Rancimat method. In the infrared analysis, samples were examined in the 4000–400 cm^{-1} range using KBr pellets. In the SEC analysis, 10,00 μL of sample was injected, using two Ultrastyrigel columns (100 Å and 50 Å) in series (25 cm \times 0.77 cm), with tetrahydrofuran (THF) as the mobile phase and a refractive index detector. The analysis time was 25 minutes, with a flow rate of 1.00 mL/min.

Comparing the infrared spectra revealed differences in composition after oxidation. The band corresponding to the C=O axial deformation increased in intensity due to the formation of new compounds that also contain carbonyl. An increase and broadening of the band near 3500 cm^{-1} , corresponding to hydrogen bonding, present in alcohols and hydroperoxides and produced in the oxidative process, was also observed. Despite these apparent differences, no clear relationship could be found between the observed spectral changes and oxidative stability.

Comparing the chromatographic profiles also revealed differences in the composition of the oxidized fuel, caused by the formation of biodiesel oxidation products. At a retention time of approximately 15 min, the intense ester peak lost intensity after oxidation, giving way to new compounds, mostly with higher molecular weights compared to biodiesel, indicating degradation of the biofuel (which is a mixture of fatty acid esters). This technique provided a ratio between the oxidation product and biodiesel areas that directly relates to the oxidative stability of the sample.

Keywords: biodiesel, size-exclusion chromatography, infrared spectroscopy.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolução do teor de biodiesel adicionado ao diesel fóssil no Brasil.....	14
Figura 2. Equação geral da reação de transesterificação de um triacilglicerol.....	15
Figura 3. Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerol.....	15
Figura 4. Mecanismo simplificado da oxidação de hidrocarbonetos insaturados.	19
Figura 5. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra de óleo de soja.....	21
Figura 6. Representação esquemática do equipamento Rancimat, segundo o método EN 14112.	22
Figura 7. Auto-oxidação de ácidos graxos poliinsaturados em função do tempo, com as diferentes etapas da reação.	23
Figura 8. Definição de período de indução pelo método PetroOxy.	24
Figura 9. Evolução da estabilidade oxidativa avaliada pelo método PetroOxy do biodiesel de girassol em função do tempo.	25
Figura 10. (a) Gráfico do período de indução pelo método PetroOxy versus temperatura para amostras de biodiesel estabilizadas com 500 ppm dos agentes antioxidantes BHA - butilhidroxianisol, BHT - butilhidroxitolueno, TBHQ - terc-butil-hidroquinona, PY - pirogalol e PG - galato de propila, e (b) da vida útil do biodiesel obtida pelo método de extrapolação.....	26
Figura 11. Curva típica de uma análise por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), com período de indução de 32,45 min.....	27
Figura 12. Curvas obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) não-isotérmicas do B0 (S10), B7 (S10), B20 (S10) e B100.	27
Figura 13. Curvas obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) dinâmico das amostras de biodiesel de algodão submetida a estocagem a 60°C por 13 dias.	28
Figura 14. Curvas termogravimétricas de biodiesel metílico de milho sob diferentes atmosferas (verde – ar; vermelho – N2).....	29

Figura 15. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do biodiesel metílico na razão de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar.	29
Figura 16. Espectros de absorção no UV/VIS do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), durante armazenamento prolongado (em azul, 1 mês e em vermelho, 15 meses).	31
Figura 17. Espectros de absorção no UV/VIS do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), após tratamento térmico à 150 °C, durante 1h, 2h e 6h.	31
Figura 18. Regiões aproximadas em que vários tipos comuns de ligação absorvem.	32
Figura 19. Espectro de infravermelho do óleo de mamona e do biodiesel metílico, onde: (1) 3450 cm ⁻¹ - deformação axial da ligação O-H da hidroxila, sendo característica do óleo de mamona, (2) 2928-2853 cm ⁻¹ - deformação axial da ligação H-C (saturado), (3) 1745 cm ⁻¹ - deformação axial da ligação dupla C=O, (4) 1460 cm ⁻¹ - deformação angular do grupo CH ₂ , (5) 1220 cm ⁻¹ - deformação angular de C-C(=O)-O e (6) 754 cm ⁻¹ - deformações fora do plano do grupo CH ₂	34
Figura 20. Espectros infravermelho de biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado por 1 mês (vermelho) e 15 meses (preto).	34
Figura 21. Espectros infravermelho de biodiesel de milho após tratamento térmico a 150°C por 1 hora (preto) e 2 horas (vermelho).	35
Figura 22. Separação por CET de mistura com duas moléculas: (1) mistura antes de entrar na coluna; (2) mistura no topo na coluna; (3) início da separação por tamanho; (4) eluição completa.	36
Figura 23. Cromatograma, obtido por cromatografia de exclusão por tamanho, de amostras de biodiesel de soja envelhecido a 90°C com aeração, durante 43 dias.	37
Figura 24. Cromatogramas CET de amostras de biodiesel de soja não envelhecidas e envelhecidas a diferentes temperaturas.	38
Figura 25. Cromatogramas de exclusão por tamanho de alta performance de amostras de linoleato de metila coletadas em 0 dias (A), 3 dias (B), 6 dias (C) e 11 dias (D) durante oxidação a 25 °C. Picos na ordem de aumento do tempo de retenção: 13,1 min, polímeros; 13,6 min, dímeros; 14,6 min, monômeros oxidados e 15,0 min, substrato não oxidado.	39

Figura 26. Equipamento Rancimat.	41
Figura 27. Equipamento Nicolet 6700, FT-IR.....	42
Figura 28. Representação esquemática do equipamento HPLC Ultimate 3000 da Thermo Scientific e Detector IR - Refractive Index Detector RefractoMax ULTRA.....	42
Figura 29. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra A.	43
Figura 30. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra B.	44
Figura 31. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra C.	44
Figura 32. Espectro de infravermelho da amostra teste de biodiesel, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	46
Figura 33. Espectro de infravermelho da amostra A, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	47
Figura 34. Espectro de infravermelho da amostra B, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	47
Figura 35. Espectro de infravermelho da amostra C, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	48
Figura 36. Espectros de infravermelho de biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado por 1 mês (vermelho) e 15 meses (preto).	49
Figura 37. Espectros de infravermelho de biodiesel de milho após tratamento térmico a 150°C por 1 hora (preto) e 2 horas (vermelho).	50
Figura 38. Recorte de espectro de infravermelho da amostra oxidada pelo método Rancimat, em diferentes tempos de análise.....	51
Figura 39. Cromatograma, obtido por CET, da amostra A, antes (azul claro) e após (azul escuro) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	52

Figura 40. Cromatograma, obtido por CET, da amostra B, antes (verde claro) e após (verde escuro) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	53
Figura 41. Cromatograma, obtido por CET, da amostra C, antes (amarelo) e após (marrom) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	53
Figura 42. Cromatogramas das amostras B, A e C, respectivamente, antes (cor clara) e após (cor escura) oxidação acelerada pelo método Rancimat.	54
Figura 43. Cromatograma, obtido por CET, de ésteres metílicos de colza, e suas amostras finais oxidadas a 90 °C (cinza) e 150 °C (preto), por 360 h.	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Especificação do biodiesel, segundo a resolução ANP nº 920, de 04 de abril de 2023.....	17
Tabela 2. Perdas de massa após a decomposição térmica do biodiesel de mamona, em diferentes razões de aquecimento.	30
Tabela 3. Estabilidade oxidativa, em horas, das amostras de biodiesel A, B e C.	43
Tabela 4. Resultados da estabilidade oxidativa das amostras A, B e C, em ordem crescente de estabilidade e o teor percentual de biodiesel e produto de oxidação.	56
Tabela 5. Resultados da estabilidade oxidativa das amostras A, B e C, em ordem crescente de estabilidade e a relação entre a área do pico dos produtos de oxidação e a área do pico do biodiesel (amostra não oxidada).....	56

SUMÁRIO

1	Introdução.....	12
2	Revisão Bibliográfica	
2.1	O biodiesel	13
2.2	A estabilidade oxidativa do biodiesel	18
2.3	Os métodos para avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel	20
2.3.1	O método de referência: EN 14112 – Rancimat.....	20
2.3.2	Os métodos alternativos	22
2.3.2.1	Métodos de oxidação acelerada	23
2.3.2.1.1	ASTM D7545 – PetroOxy.....	24
2.3.2.1.2	ASTM D6186 – Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)	26
2.3.2.2	Termogravimetria (TGA).....	28
2.3.2.3	A espectrometria na região do UV-Vis.....	30
2.3.2.4	A espectrometria na região do infravermelho	32
2.3.2.5	A cromatografia de exclusão por tamanho	35
3	Objetivos	
3.1	Objetivo geral	39
3.2	Objetivos específicos	40
4	Metodologia	
4.1	A aquisição das amostras	40
4.2	A oxidação acelerada das amostras pelo método de referência (Rancimat).....	40
4.3	A análise das amostras por espectroscopia na região do infravermelho	41
4.4	A análise das amostras por cromatografia de exclusão por tamanho	42
5	Resultados e discussão	
5.1	A oxidação acelerada das amostras pelo método de referência (Rancimat).....	43
5.2	As análises das amostras por espectroscopia na região do infravermelho	45
5.3	A análise das amostras por cromatografia de exclusão por tamanho	52
6	Conclusões.....	57
7	Perspectivas.....	58
8	Referências.....	58

1 INTRODUÇÃO

As descobertas energéticas representaram grande impacto ambiental, embora essenciais para o avanço industrial e tecnológico, com degradação de ecossistemas e emissões de gases poluentes. Atualmente, a maior parte da energia consumida no mundo é gerada a partir de combustíveis fósseis, e o setor de transporte contribui significativamente com as emissões (COSTA, 2022).

Para mitigar os impactos ambientais desses avanços, a utilização de energia renovável se destaca como opção para contribuir com o desenvolvimento sustentável. O Brasil se destaca nesse sentido em relação à média mundial. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), em 2022 a matriz energética mundial era aproximadamente 14% renovável, enquanto a brasileira totalizava 47%. Em 2023 este número aumentou, de modo que as fontes renováveis do Brasil já totalizavam 49% da nossa matriz energética, segundo dados do Balanço Energético Nacional (BEN) (EPE, 2023; IEA, 2024).

Este destaque é fruto de pesquisa e empenho do país há bastante tempo. A exemplo, temos a inserção de biocombustíveis na matriz energética brasileira em 1975 com o programa pró-álcool, e em 2005 com a implementação da adição de biodiesel ao diesel fóssil. O diferencial do Brasil está na diversidade do país, que permite que diferentes fontes de energia sejam estudadas para a produção de combustíveis renováveis, como o álcool, o biodiesel e o HVO (*Hydrotreated Vegetable Oil*, ou Diesel Verde Renovável) (CARVALHO, 2014; COSTA, 2022; GOV, 2024).

O biodiesel é um biocombustível biodegradável, sendo constituído por uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, obtidos pela transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal. Ele apresenta vantagem em relação ao óleo diesel, por ter menor emissão de fumaça, particulados, NO_x e CO, além de ser de fonte renovável. Apesar de ter menor potência que o óleo diesel, promove melhor lubrificação (CARVALHO, 2012).

Mesmo sendo uma excelente alternativa ao uso de combustíveis fósseis, o biodiesel apresenta desafios quando se trata de sua estabilidade oxidativa, que é um fator crítico que impacta na sua qualidade. A oxidação desta mistura de ésteres pode ocorrer por presença de umidade, exposição à luz ou altas temperaturas, por exemplo, levando à formação de produtos que comprometem o bom desempenho desse combustível, como compostos

insolúveis, que podem causar entupimento nas linhas de injeção e corrosão no motor (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Devido aos problemas causados pela baixa estabilidade oxidativa do biodiesel, este é um parâmetro importante que deve ser avaliado no seu controle de qualidade, tornando essencial o desenvolvimento de técnicas analíticas que permitam a avaliação dos seus produtos de oxidação de forma satisfatória. Dentre estas técnicas, a cromatografia de exclusão por tamanho (CET) recebe destaque pela eficiência na separação e identificação de compostos com pesos moleculares distintos ao do biodiesel. Neste contexto, o presente projeto tem por objetivo empregar técnicas rápidas e de fácil acesso - cromatografia de exclusão por tamanho e espectroscopia na região do infravermelho - para acompanhar o processo de degradação oxidativa do biodiesel

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O BIODIESEL

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), define o biodiesel como sendo um combustível composto por uma mistura de alquil ésteres de ácidos carboxílicos, produto da reação de transesterificação de materiais graxos de origem vegetal ou animal, e que atende à especificação contida na resolução ANP nº 920, de 04 de abril de 2023 (ANP, 2023).

Desde janeiro de 2008 a mistura do biodiesel ao diesel fóssil é obrigatória, como parte da política pró-biodiesel no Brasil, na proporção de 2% volumétrica. A adição foi implementada segundo o artigo 2º da Lei nº 11.097, de 2005, responsável por introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira e definir sua adição mínima obrigatória a todo óleo diesel comercializado no país (BRASIL, 2005).

A figura 1 mostra a evolução do teor de biodiesel adicionado ao diesel fóssil no Brasil. Estão destacados em cor azul mais escuro os anos de 2025 e 2026, indicando a previsão de teores planejados pelo Conselho Nacional de Política Energética - CNPE. Atualmente, o teor obrigatório adicionado é de 14% volumétrica, maior do que os 13% volumétrica estimados para o ano de 2024, na resolução de 2023 (Resolução CNPE nº 3/2023).

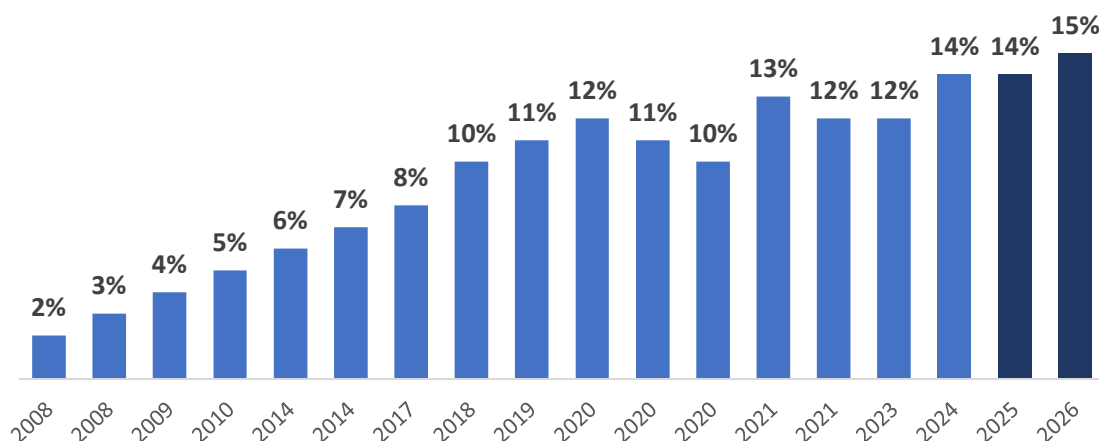


Figura 1. Evolução do teor de biodiesel adicionado ao diesel fóssil no Brasil.

Fonte: ANP, 2024.

Desde a sua implementação na matriz energética, a quantidade de biodiesel adicionado ao óleo diesel teve projeção de aumento, tendência que foi abalada entre 2020 e 2021 devido à pandemia de COVID-19. O aumento do interesse pela utilização deste combustível ocorreu devido às vantagens que apresenta em relação ao diesel fóssil. Além de ser biodegradável e atóxico, pode ser obtido de diferentes fontes, facilitando sua produção de acordo com a matéria-prima disponível. A presença de oxigênio na sua estrutura permite sua combustão completa. Possui maior ponto de fulgor, favorecendo a segurança no seu armazenamento e transporte e, devido à maior viscosidade, tem excelente lubrificidade, prolongando a vida útil do motor. Independente da gordura animal ou óleo vegetal utilizado na produção do biodiesel, ele apresentará maior viscosidade, densidade, número de cetano e menor volatilidade em relação ao diesel fóssil (CARVALHO, 2012; CANDEIA, 2009).

O biodiesel é produzido principalmente a partir de uma reação de transesterificação de triacilgliceróis (TAG), onde há a conversão de um éster em outro pela troca do radical RO⁻ por um grupo proveniente de um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Esta reação dá origem a glicerol e uma mistura de ésteres, que chamamos de biodiesel (DABDOUB, 2009; COSTA, 2022).

A reação global da produção de biodiesel envolve o consumo de uma molécula de triacilglicerol a cada 3 moléculas de álcool, levando à formação de 3 moléculas de ésteres

alquílicos de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, como mostra a figura 2. Para que a reação se complete, o álcool é adicionado em excesso, fazendo com que a reação se desloque no sentido de formação dos produtos (COSTA, 2022).

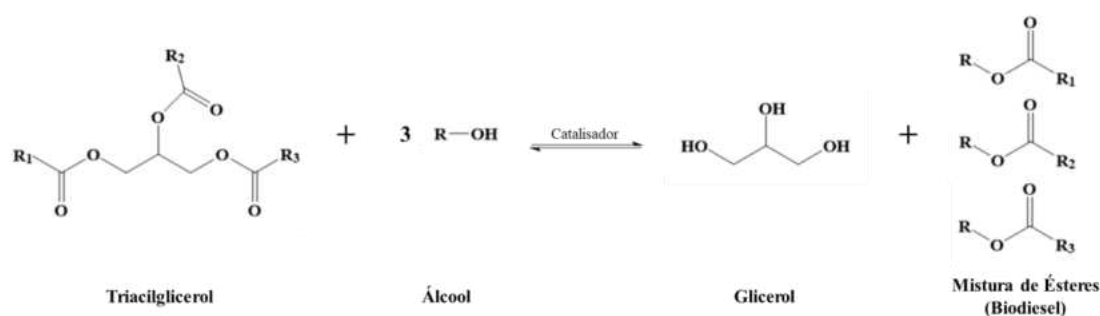


Figura 2. Equação geral da reação de transesterificação de um triacilglicerol.

Fonte: MUNIZ, 2016.

A reação de transesterificação ocorre em 3 etapas consecutivas, levando à formação de um éster alquílico de ácido graxo a cada etapa. Na primeira etapa da reação, o triacilglicerol reage com uma molécula de álcool, dando origem a uma molécula de éster e uma de diacilglicerol. Na segunda etapa, o diacilglicerol é convertido a monoacilglicerol e mais uma molécula de éster é formada. Na terceira e última etapa, o monoacilglicerol reage com o álcool e é convertido a glicerol, gerando outra molécula de éster, como mostra a figura 3.

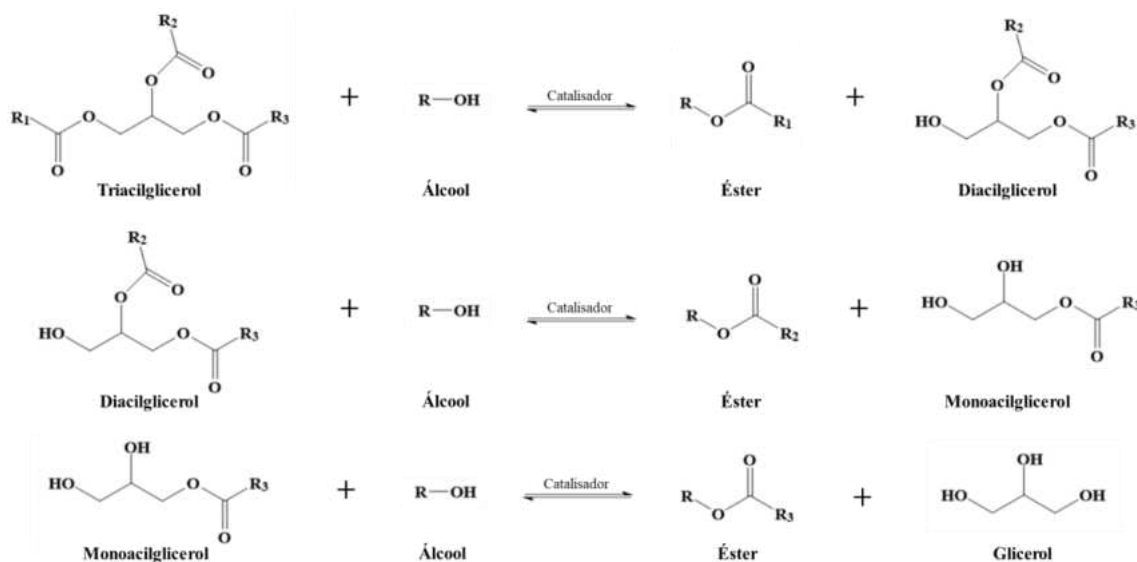


Figura 3. Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerol.

Fonte: MUNIZ, 2016.

Há alguns aspectos que impactam na eficiência da reação de transesterificação, como o catalisador e o álcool utilizado, a temperatura de reação e o teor de ácidos graxos livres na matéria prima utilizada, por exemplo.

Para esta reação são preferidos os álcoois de baixa massa molar, como o metanol e o etanol. Dentre estes, o metanol é o mais utilizado devido ao menor custo. Além disso, seu uso permite a separação simultânea do glicerol, facilitando sua purificação. Porém, sua toxicidade se apresenta como um ponto de atenção. O etanol, no entanto, é mais ambientalmente vantajoso por ser renovável e não-derivado de petróleo, porém tem umidade superior ao metanol, de modo que a separação ao final do processo pode ser dificultada (SCHUCHARDT, 1998; COSTA, 2022).

A utilização de catalisadores ácidos resulta em reações mais lentas, que requerem temperaturas mais altas para a conversão completa. Por outro lado, catalisadores básicos são preferidos industrialmente por serem menos corrosivos e reduzirem o tempo de reação. Caso o óleo ou gordura utilizado seja rico em ácidos graxos livres, não é ideal o uso de um catalisador básico, já que este será consumido na neutralização dos ácidos graxos, podendo levar à formação de sabão. A emulsão formada se apresentará como empecilho para a purificação do biodiesel produzido (SCHUCHARDT, 1998; MENEGHETTI, 2013).

Após a reação completa, se faz necessário uma etapa de purificação do biodiesel, para remoção de excesso de álcool, catalisador, sabão e glicerol livre, por exemplo. A presença destes contaminantes influencia no desempenho do combustível produzido, levando a um produto de má qualidade que poderá criar depósitos, superaquecimento e dificuldade de injeção (COSTA, 2022).

Considerando os diversos aspectos relacionados à produção de biodiesel e as diferentes técnicas a partir das quais ele pode ser produzido, é necessário que haja regulação da comercialização deste produto. A ANP é o órgão brasileiro responsável por estabelecer e garantir a conformidade do biodiesel, definindo os parâmetros de qualidade, distribuição e comercialização (ANDRADE, 2011).

A resolução ANP nº 920, de 04 de abril de 2023 define a especificação que o biodiesel comercializado deve seguir. Os limites estabelecidos consideram diversos aspectos, incluindo análises químicas e físico-químicas, e permitem que haja homogeneidade no biodiesel brasileiro. A tabela 1 apresenta a especificação do biodiesel no Brasil, de acordo com a resolução vigente.

Tabela 1. Especificação do biodiesel, segundo a resolução ANP nº 920, de 04 de abril de 2023.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	-	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 5,0	10441	445 7042	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Teste de filtração por imersão a frio (TFIF), máx.	S	anotar	-	7501	-
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	2,5	15553	-	EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	2,5	15553	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	3,0	15553	-	EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	Anotar	-	613 6890 7668 8183	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16715 EN 17155
Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), máx.	°C	-	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15908	6584	EN 14105
Glicerol total, máx.	% massa	0,20	15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,50	15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15908	6584	EN 14105
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	13	-	-	EN 14112 EN 15751

Fonte: ANP, 2023.

Todos os parâmetros listados e avaliados na conformidade do produto são importantes para atestar a sua qualidade. Destes, daremos maior enfoque a estabilidade à oxidação, característica do biodiesel que será abordada no presente trabalho.

2.2 A ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

A estabilidade dos combustíveis é definida pela sua resistência a processos de degradação, que formam compostos indesejados, sendo capazes de alterar suas propriedades. Alguns combustíveis são mais suscetíveis à estas alterações, como o biodiesel (PULLEN, 2012).

A umidade e o armazenamento prolongado favorecem os processos de degradação dos combustíveis, especialmente do biodiesel. Estas são condições comuns as quais o biodiesel pode ser submetido, devido ao armazenamento envolvido no transporte e distribuição, por exemplo.

O oxigênio do ar atmosférico é outro fator que pode levar à alteração de propriedades de um combustível. Chamamos de estabilidade à oxidação a capacidade de resistir às alterações quando em contato com oxigênio. Por ter muitas variáveis no processo de produção do biodiesel (como natureza do triacilglicerol, tipo de catalisador, álcool utilizado, condições de armazenamento e aditivação, por exemplo), a estabilidade à oxidação poderá ser distinta para diferentes produtos (PULLEN, 2012).

Os ésteres que compõem o biodiesel e contaminantes influenciam na sua qualidade. Estes contaminantes podem ser provenientes da matéria prima, resíduos do processo de produção ou produtos de degradação. A combinação destes com efeitos de temperatura, exposição ao ar, umidade elevada e/ou exposição à luz faz com que a estabilidade seja ainda mais afetada. Esta instabilidade à oxidação se apresenta como uma desvantagem do biodiesel em relação à combustíveis fósseis, já que ele é mais propenso a sofrer oxidação (MUNIZ, 2021).

O perfil dos triacilgliceróis dos óleos e gorduras dá origem a alquilésteres relacionados, de modo que a quantidade de insaturações e posições das duplas estão diretamente associadas à estabilidade oxidativa do biodiesel. Quanto mais ésteres insaturados neste

biocombustível, mais instável ele será, sendo, conseqüentemente, mais suscetível à oxidação (LÔBO *et al.*, 2009).

O mecanismo de oxidação (Figura 4) se dá por reações radicalares e ocorre em cadeia, se desenvolvendo em 3 etapas principais (iniciação, propagação e terminação).

Iniciação		
	$RH \text{ (iniciador)} \rightarrow R \cdot$	(R1a)
	$ROOH \rightarrow RO \cdot + HO \cdot$	(R1b)
	$2 ROOH \rightarrow RO_2 \cdot + RO \cdot + H_2O$	(R1c)
Propagação		
	$R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \cdot$	(R2)
	$RO_2 \cdot + RH \xrightarrow{\text{Subtração}} ROOH + R \cdot \text{ (Hidroperóxidos)}$	(R3a)
	$RO_2 \cdot + RH \xrightarrow{\text{Adição}} ROOR + H \cdot \text{ (Poliperóxidos)}$	(R3b)
Decomposição dos hidroperóxidos		
	$ROOH \xrightarrow{\text{Decomposição}} \text{Álcoois, Carbonilados (aldeídos, cetonas, ácidos), Epóxidos, Alcanos, Olefinas, Radicais}$	(R4)
Terminação		
	$R \cdot + R \cdot \rightarrow \text{Produtos}$	(R5)
	$R \cdot + RO_2 \cdot \rightarrow \text{Produtos}$	(R6)
	$RO_2 \cdot + RO_2 \cdot \rightarrow \text{Produtos}$	(R7)

Figura 4. Mecanismo simplificado da oxidação de hidrocarbonetos insaturados.

Fonte: Adaptado de MUNIZ, 2021.

A primeira etapa, iniciação, é caracterizada pela formação dos primeiros radicais livres do ácido graxo, ocorrendo com a remoção de um átomo de hidrogênio. Esta etapa (R1a) pode ocorrer por incidência de calor, luz ou algum constituinte que funcione como iniciador químico, como os produtos da decomposição dos hidroperóxidos (R1b e R1c). Na segunda etapa, propagação (R2, R3a e R3b), há o ataque do oxigênio aos radicais formados anteriormente, formando novos radicais que levam à formação dos produtos primários de oxidação, hidroperóxidos e poliperóxidos. Este processo é autocatalisado pelos próprios produtos. Os hidroperóxidos continuam a se decompor pela ação do oxigênio (R4), levando aos produtos secundários de oxidação (no geral hidroxilados e carboxilados). A terceira e última etapa é a terminação, onde há alteração de odor, cor e viscosidade. Nela, dois radicais no biodiesel se combinam para formar produtos estáveis, como aldeídos, cetonas, outros

hidrocarbonetos e produtos de dimerização e polimerização (R5, R6, R7) (MUNIZ, 2021; ALMEIDA, 2007; GALVÃO, 2007).

Ao final do processo de oxidação, as reações de polimerização podem levar ao aumento da viscosidade do combustível, formação de depósitos e incrustações, corrosão de partes metálicas, entupimento de filtros, assim como alteração das propriedades do biodiesel (FU *et al.*, 2016).

Como o uso e desempenho do biodiesel podem ser comprometidos pelos processos oxidativos, a adição de agentes oxidantes é obrigatória, tendo sido introduzida pela resolução ANP Nº 798, de 01/08/2019. Os antioxidantes atuam como inibidores de oxidação, por meio da inativação ou remoção de radicais livres por doação de átomos de hidrogênio, antes que as reações radicalares se propaguem. Estes compostos fazem parte da carga de aditivação do biocombustível, prolongando sua estabilidade.

2.3 OS MÉTODOS PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

Para garantir a qualidade do biodiesel e a estabilidade do produto acabado, a ANP inclui a estabilidade à oxidação na especificação do combustível, sendo um parâmetro determinante para atestar sua conformidade (ANP, 2023).

A avaliação da estabilidade se baseia na observação da alteração da composição do meio, utilizando alguma técnica analítica. Existem diversos ensaios descritos na literatura, contudo, no Brasil, o método de referência para a determinação da estabilidade do biodiesel é o EN 14112, onde o combustível é levado à oxidação forçada por aquecimento e fluxo de ar, devendo resistir aos processos oxidativos por um tempo mínimo.

2.3.1 O método de referência: EN 14112 – Rancimat

A ANP somente aceita para atestação da qualidade do biodiesel a norma EN 14112, que descreve o teste de oxidação acelerado, feito com o aparelho conhecido como Rancimat. Este método utiliza condições aceleradas de oxidação para avaliar o período de indução do biodiesel. O período de indução é o tempo que o combustível leva para sofrer uma variação súbita na corrente lida pelo equipamento, indicando aumento do grau de oxidação.

A norma indica que o teste deve ser feito com 3,0 g de amostra, que receberá ar em um fluxo de 10 L/h, aquecido a 110 °C. Um tubo flexível é conectado do topo da célula contendo a amostra até o fundo de outra célula, que contém água destilada com condutividade monitorada continuamente por um eletrodo (EN 14112, 2003).

As condições de alta temperatura e contato com oxigênio promovem a oxidação do biodiesel, levando à formação de compostos orgânicos voláteis, especialmente ácidos carboxílicos. Estes compostos são carregados pelo tubo flexível até a outra célula, sendo borbulhados na água destilada (solução de medição), onde a condutividade é registrada continuamente. A solubilização destes compostos na célula de medida promove alteração na medida de condutividade elétrica, causando um aumento abrupto na condutividade. Este aumento indica que houve oxidação do combustível, sendo indicativo da dissociação dos ácidos carboxílicos voláteis produzidos no processo de oxidação e absorvidos pela água. O tempo decorrido entre o início do teste e a ocorrência destes produtos (causando o pico de condutividade) é conhecido como tempo de indução (EN 14112, 2003; MUNIZ, 2021; METROHM, 2023).

A figura 5 apresenta o exemplo de um teste que submeteu óleo de soja à análise pelo Rancimat. A linha vertical indica o período de indução da amostra (7,97 h).

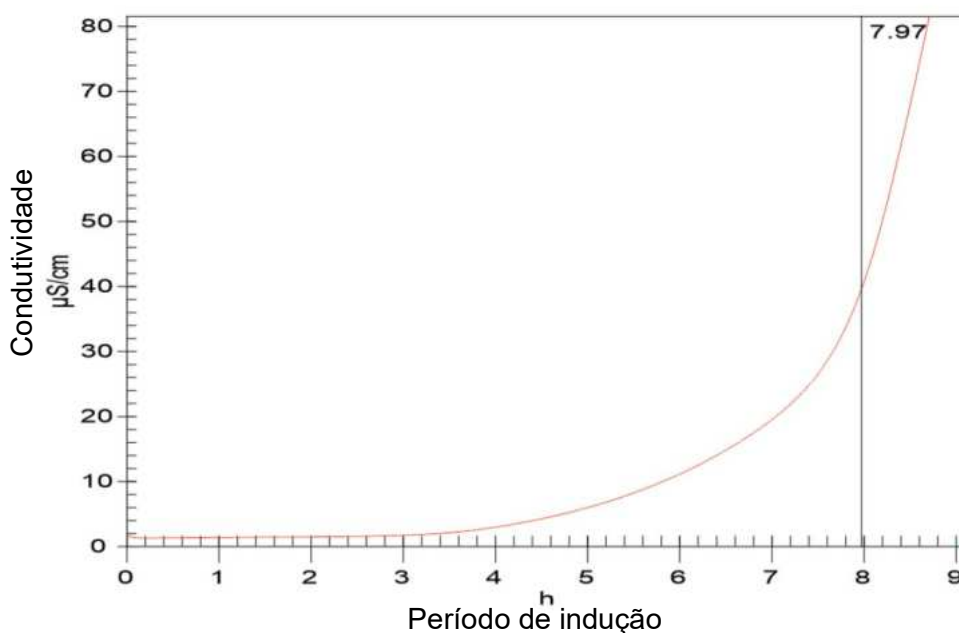


Figura 5. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra de óleo de soja.

Fonte: Adaptada de EMBRAPA, 2019.

A figura 6 mostra um esquema representativo do equipamento conhecido como Rancimat.

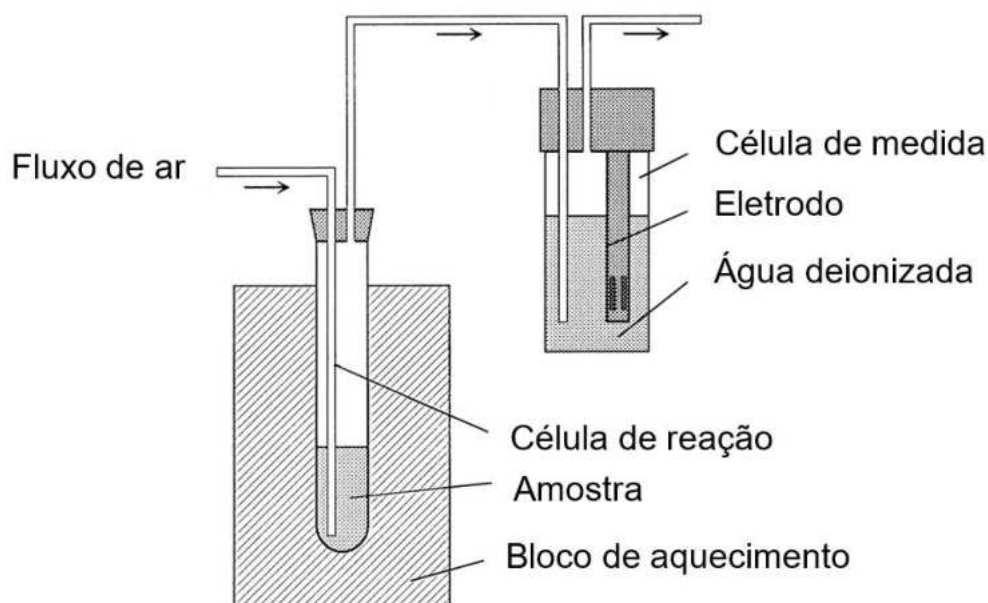


Figura 6. Representação esquemática do equipamento Rancimat, segundo o método EN 14112.

Fonte: Adaptada do método EN 14112, 2003.

Este método permite fazer uma correlação direta entre o tempo de indução da amostra e sua estabilidade. Isto porque, caso o óleo já tenha iniciado o processo de oxidação, o meio já terá produtos de degradação, de modo que o tempo de indução será menor. Um alto tempo de indução indica estabilidade da amostra, que se relaciona com seu estado de degradação (ALMEIDA, 2007).

Segundo a especificação, o biodiesel precisa ter um tempo de indução mínimo de 13 h, o que significa que ele deve suportar as condições de alta temperatura e aeração, sem sofrer oxidação, por pelo menos 13 horas para estar em conformidade. A alta estabilidade à oxidação é uma vantagem para este biocombustível, porém, o longo tempo requerido para a conclusão da análise se apresenta como uma inconveniência do método (ANP, 2023).

2.3.2 Os métodos alternativos

Apesar do método EN 14112 ser referência para a atestação da qualidade, existem métodos alternativos que permitem a avaliação do grau de oxidação do combustível, alguns dos quais serão tratados neste tópico. Nestes métodos, os processos oxidativos

frequentemente se dão de formas diferentes, de modo que seus resultados não são equivalentes, mas podem ser considerados para efeitos de comparação e avaliação do perfil de uma amostra.

2.3.2.1 Métodos de oxidação acelerada

Dentre as possibilidades de avaliação da estabilidade do combustível, destacam-se os métodos de oxidação acelerada. Um deles é o Rancimat, discutido anteriormente neste trabalho. Além deste, há ainda o PetroOxy e o PDSC (*Pressure Differential Scanning Calorimetry* - Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada). A figura 7 apresenta um comparativo entre os 3 métodos, indicando em que parte do processo oxidativo o teste é finalizado.

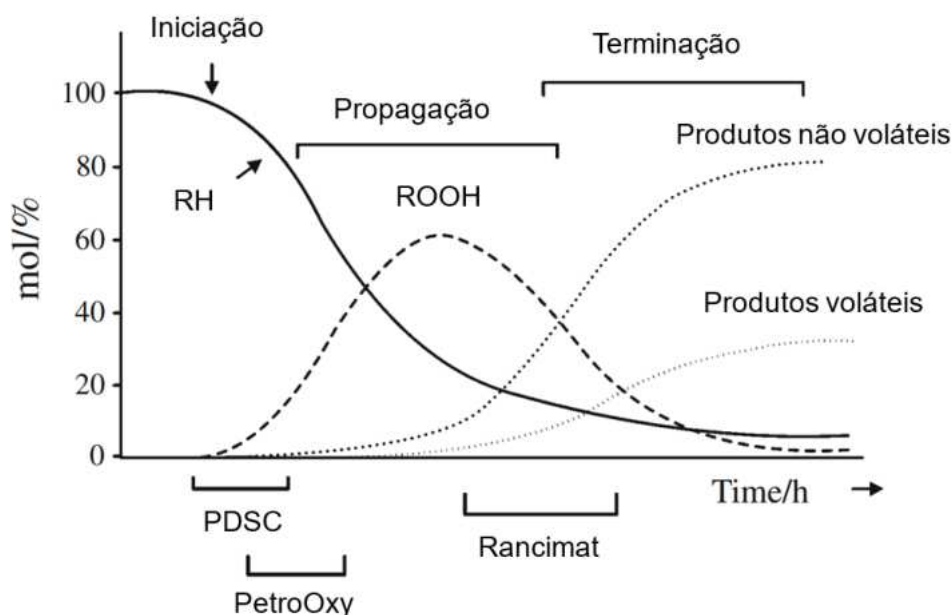


Figura 7. Auto-oxidação de ácidos graxos poliinsaturados em função do tempo, com as diferentes etapas da reação.

Fonte: Adaptado de RAMALHO, 2011.

Devido aos diferentes indicadores medidos em cada técnica, pode não ser possível correlacionar os resultados obtidos em cada um deles para a mesma amostra. No caso do PDSC, são observados eventos exotérmicos, relacionados ao início da etapa de propagação; no Rancimat é avaliada a condutividade de produtos voláteis de oxidação secundária, que se relaciona com a etapa de terminação; já o PetroOxy considera a redução da pressão na câmara de análise, atribuída à etapa de propagação. Assim, diferentes técnicas refletem diferentes etapas do mecanismo de oxidação, de modo que a

correspondência entre técnicas nem sempre é possível, já que depende da natureza da amostra. Apesar da não correlação, todos estes métodos são eficientes na determinação da estabilidade oxidativa de uma amostra, podendo ser usados com confiabilidade (RAMALHO, 2011).

2.3.2.1.1 ASTM D7545 – PetroOxy

O PetroOxy é o principal método alternativo para a análise de estabilidade oxidativa, baseado na norma americana ASTM D7545, que apresenta a vantagem de boa repetibilidade e reprodutibilidade entre análises. Neste método, o monitoramento da oxidação é feito por avaliação do consumo de oxigênio e variação da pressão na célula de medida. O teste é realizado inserindo uma quantidade de amostra em uma câmara aquecida a 140 °C e pressurizada com gás oxigênio, a 700 kPa. Durante o processo de degradação, o oxigênio é consumido e a pressão na câmara diminui. A detecção do fim do período de indução é feita quando é detectada uma queda de 10% na pressão, indicando que houve oxidação da amostra. O tempo decorrido até que haja essa queda de pressão é o período de indução, como representado na figura 8 (MUNIZ, 2021; ARAÚJO, 2011).

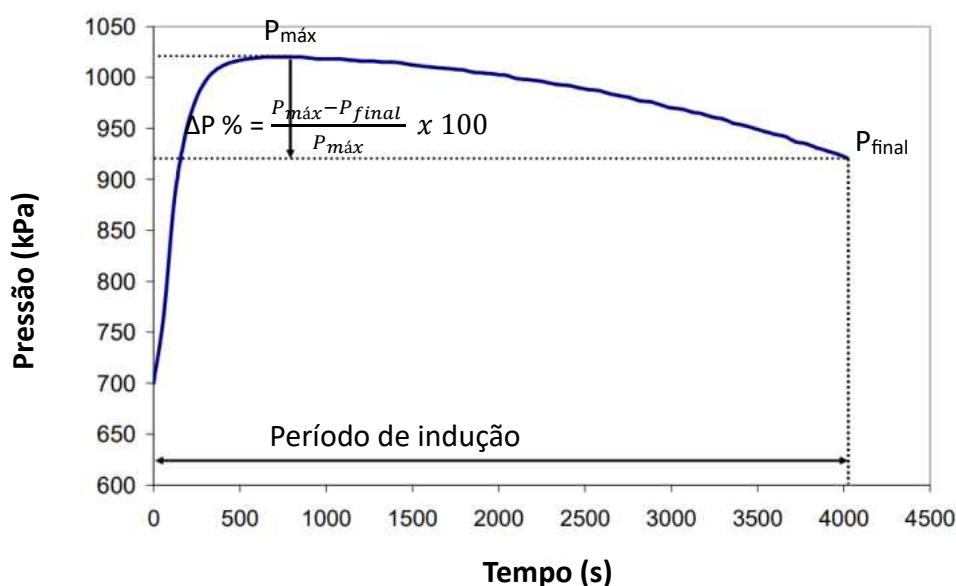


Figura 8. Definição de período de indução pelo método PetroOxy.

Fonte: adaptada de SICARD, 2013.

Em 2014, Botella estudou a estabilidade do biodiesel de óleo de girassol por um período de mais de 150 dias, sendo o primeiro teste realizado pelo método PetroOxy imediatamente após a produção da amostra, obtendo 12 min de tempo de indução. O tempo total de envelhecimento do biodiesel foi de 170 dias, conforme mostra a figura 9. Ao final do experimento, o tempo de indução da amostra foi de 8,6 min, menor que o observado para a amostra analisada logo após a produção (12 min), indicando que o armazenamento prolongado levou à sua degradação.

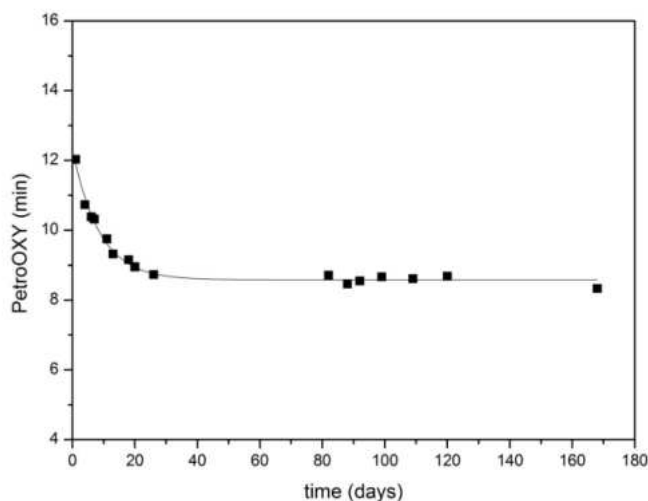


Figura 9. Evolução da estabilidade oxidativa avaliada pelo método PetroOxy do biodiesel de girassol em função do tempo.

Fonte: BOTELLA, 2014.

Zhou, em 2016, realizou estudos de estabilidade oxidativa do biodiesel com diferentes antioxidantes utilizando o método PetroOxy. Foi observada diferença na atividade antioxidante de cada um deles, além do pronunciado efeito da temperatura de reação no período de indução. A partir dos resultados, os autores chegaram à possibilidade de prever a vida útil do biodiesel a temperatura ambiente pelo método de extrapolação, obtendo 25,72 dias como prazo de validade para o combustível sem adição de antioxidantes, além da sensibilidade à temperatura de cada antioxidante, o que é possível ver na figura 10.

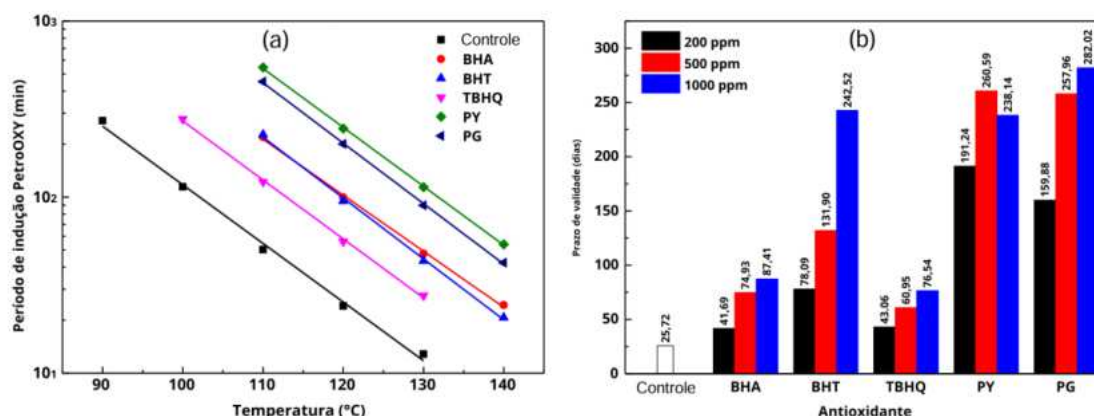


Figura 10. (a) Gráfico do período de indução pelo método PetroOxy versus temperatura para amostras de biodiesel estabilizadas com 500 ppm dos agentes antioxidantes BHA - butilhidroxianisol, BHT - butilhidroxitolueno, TBHQ - terc-butil-hidroquinona, PY - pirogallol e PG - galato de propila, e (b) da vida útil do biodiesel obtida pelo método de extrapolação.

Fonte: ZHOU, 2016.

2.3.2.1.2 ASTM D6186 – Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)

Na PDSC, Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada, mede-se a variação de fluxo de calor trocado durante a reação, que ocorre sob ação de alta pressão e temperatura. Este método avalia a liberação de energia que provém da reação de oxidação, não considerando um produto ou grupo de produtos resultantes do processo, pois a análise é conduzida diretamente na amostra (SANTOS, 2014).

Nesta técnica termoanalítica, a medição pode ser feita em função do tempo (temperatura constante, onde se determina o tempo de indução) ou da temperatura (com uma rampa de aquecimento, onde se determina a temperatura de oxidação). É possível, com este método, acompanhar cada alteração física e química do biodiesel, associando-a a ação do calor. A figura 11 apresenta um exemplo de curva obtida por PDSC, em uma amostra de óleo (ALMEIDA, 2007).

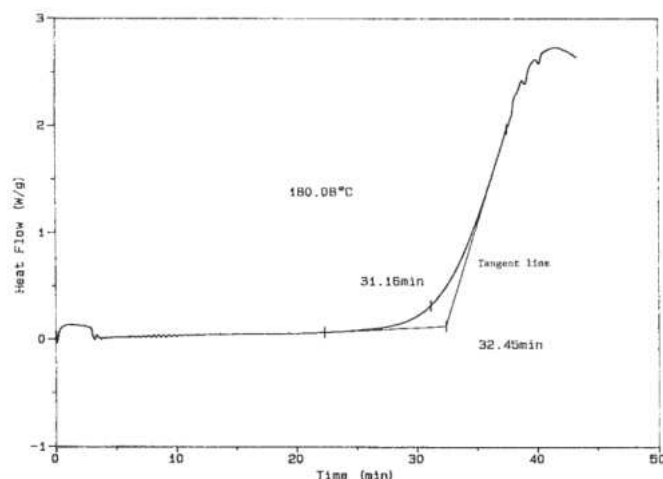


Figura 11. Curva típica de uma análise por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC), com período de indução de 32,45 min.

Fonte: Adaptada de ASTM D6186.

Santos, em 2014, realizou avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas com diesel S10 utilizando a técnica PDSC. O autor observou que o aumento do teor de biodiesel no óleo diesel levou à redução do período de indução, indicando menor estabilidade oxidativa para misturas com maior teor de biodiesel. Os resultados estão apresentados na figura 12.

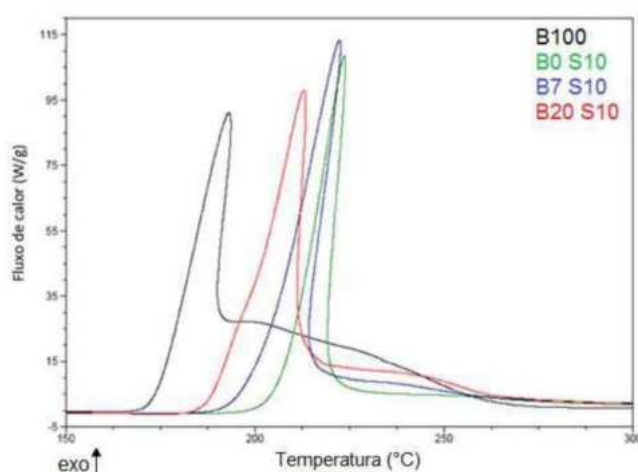


Figura 12. Curvas obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) não-isotérmicas do B0 (S10), B7 (S10), B20 (S10) e B100.

Fonte: SANTOS, 2014.

Batista, em 2016, utilizou a PDSC para avaliar o efeito do armazenamento prolongado na estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão. Para amostras estocadas por mais tempo, a temperatura de oxidação foi menor, indicando ocorrência do processo oxidativo, como mostra a figura 13.

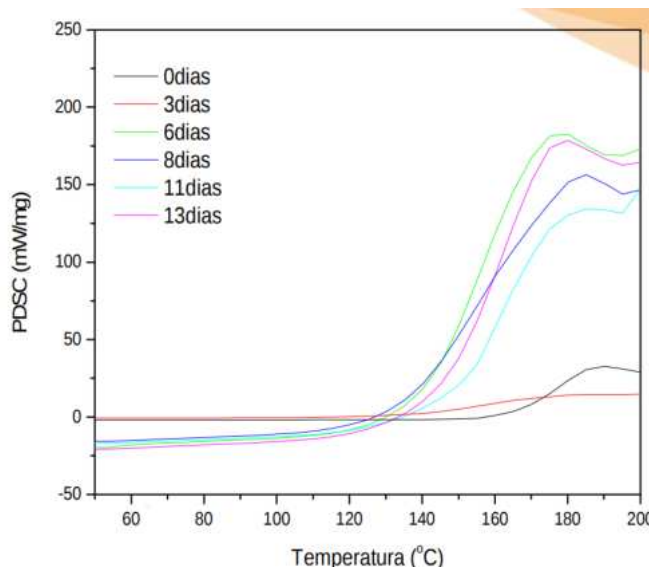


Figura 13. Curvas obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) dinâmico das amostras de biodiesel de algodão submetida a estocagem a 60°C por 13 dias.

Fonte: BATISTA, 2016.

2.3.2.2 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica analisa a perda de massa em função da temperatura ou tempo. A amostra é colocada em uma célula com balança, iniciando-se um aquecimento constante em atmosfera controlada, com observação da perda de massa ao longo do tempo. O sensor registra as perdas de massa e plota uma curva de decomposição térmica, que permite correlacionar as reações de decomposição às temperaturas em que elas ocorreram.

Dantas, em 2006, realizou estudo termoanalítico do biodiesel de milho, obtido por diferentes rotas. A caracterização do biodiesel produzido incluiu análise térmica, sob atmosfera oxidante e não-oxidante. A figura 14 indica um deslocamento no perfil termogravimétrico para menores temperaturas quando em atmosfera oxidante (ar sintético), o que ocorre devido ao favorecimento do processo de decomposição na presença de oxigênio.

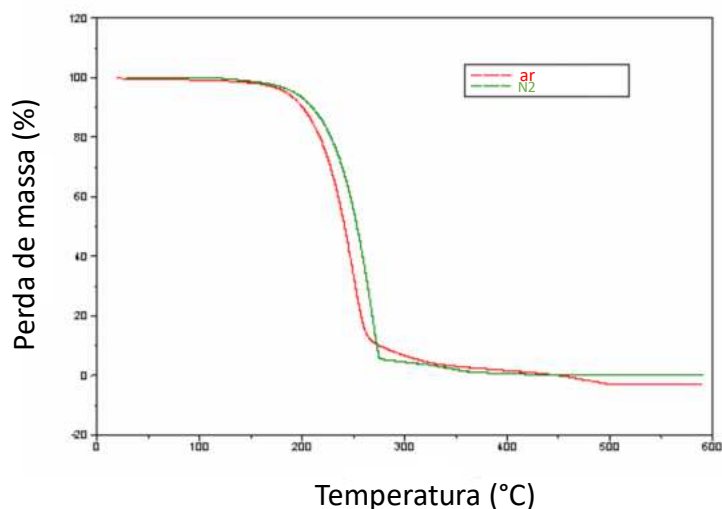


Figura 14. Curvas termogravimétricas de biodiesel metílico de milho sob diferentes atmosferas (verde – ar; vermelho – N2).

Fonte: DANTAS, 2006.

Galvão, em 2007, realizou a análise termogravimétrica de biodiesel metílico de mamona em diferentes razões de aquecimento, observando uma etapa principal de perda de massa no processo, que pode ser vista na figura 15. O aumento da razão de aquecimento provocou maior perda de massa, como mostra a tabela 2. Nas amostras analisadas, a etapa registrada indica a decomposição térmica, que pode ser decorrente da decomposição ou volatilização dos ésteres metílicos.

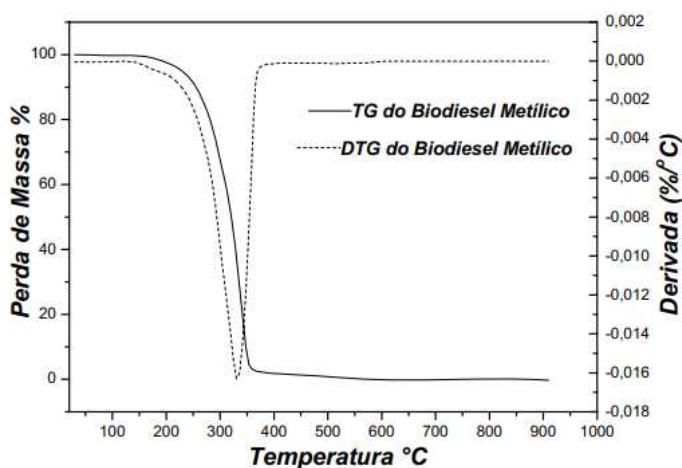


Figura 15. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do biodiesel metílico na razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar.

Fonte: GALVÃO, 2007.

Tabela 2. Perdas de massa após a decomposição térmica do biodiesel de mamona, em diferentes razões de aquecimento.

Razão de aquecimento	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
5 °C.min ⁻¹	100-380	96,68	3,32
10 °C.min ⁻¹	105-410	97,16	2,84
20 °C.min ⁻¹	115-410	98,00	2,00

Fonte: GALVÃO, 2007.

2.3.2.3 A espectrometria na região do UV-Vis

A capacidade de absorção de energia eletromagnética é inerente a todos os compostos orgânicos, pois estes têm elétrons de valência que podem ser excitados. Na espectrometria no UV-Vis, um feixe de radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta e visível é incidido sobre a amostra, com o foco em estudar a emissão ou absorção de luz pelos seus componentes. O comprimento de onda em que ocorre cada absorção está relacionado com as transições eletrônicas, o que possibilita a quantificação das moléculas absorventes (SKOOG *et al*, 2002).

A formação de novos compostos durante o processo oxidativo leva à modificação do espectro de uma amostra. Dentre os compostos produzidos, estão os dienos e os trienos. Sua formação e a conjugação das insaturações levam ao aumento da absorvância do biodiesel analisado, devido aos deslocamentos nas posições das duplas ligações. Esta alteração nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ é refletida em uma maior absorvância (ALMEIDA, 2007).

Almeida, em 2007, analisou por espectroscopia de absorção eletrônica no UV-Vis, o biodiesel de milho, fazendo análises durante sua oxidação forçada, mediante armazenamento prolongado e tratamento térmico, como mostram as figuras 16 e 17.

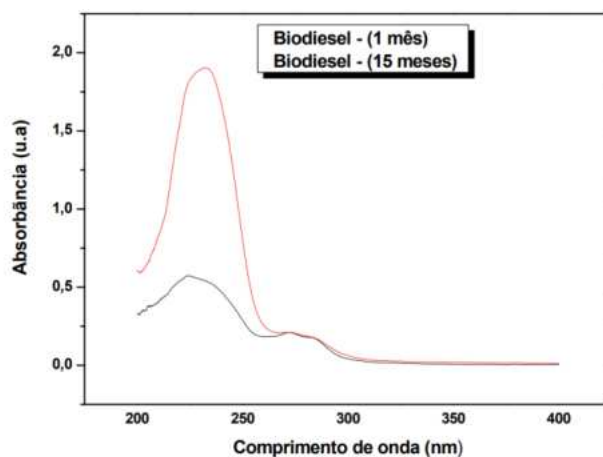


Figura 16. Espectros de absorção no UV/VIS do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), durante armazenamento prolongado (em azul, 1 mês e em vermelho, 15 meses).

Fonte: ALMEIDA, 2007.

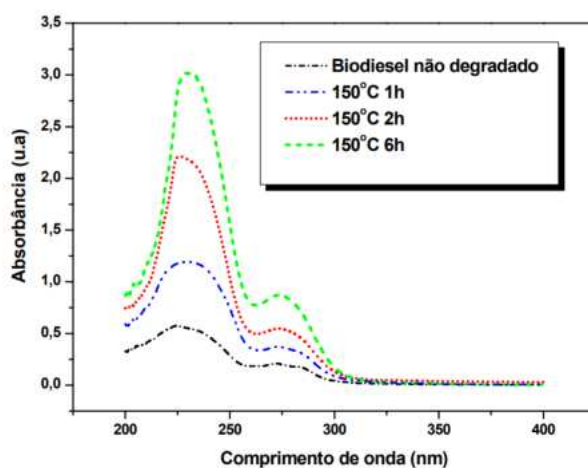


Figura 17. Espectros de absorção no UV/VIS do biodiesel etílico de milho em diclorometano 1:1000 (v/v), após tratamento térmico à 150 °C, durante 1h, 2h e 6h.

Fonte: ALMEIDA, 2007.

É possível observar um aumento na absorvância proporcional ao tempo de degradação forçada, mediante armazenamento prolongado e tratamento térmico, indicando quantidade cada vez maior dos produtos de oxidação.

2.3.2.4 A espectrometria na região do Infravermelho

Outra técnica que permite avaliação do processo oxidativo é a espectroscopia na região do infravermelho, pela comparação da intensidade das bandas referentes à cada tipo de ligação química nas moléculas do biodiesel. A banda de absorção da carbonila está presente nos ésteres, de modo que pode ser considerada para a análise dos seus produtos de oxidação.

O infravermelho é a região do espectro luminoso compreendida entre 10 cm^{-1} e 12800 cm^{-1} . A radiação nesta faixa interage com as moléculas que possuem variação no momento dipolar (rotação ou vibração), por meio do campo elétrico gerado (PAVIA, 2010).

A absorção de radiação no infravermelho é um processo quantizado, de modo que só se dá em frequências determinadas. Como cada ligação química tem sua própria frequência natural de vibração, de modo que os padrões de absorção serão diferentes entre si, permitindo que um espectro infravermelho funcione como a identidade de uma molécula. Além disso, é possível obter informações sobre a estrutura química de uma amostra desconhecida e os tipos de ligação nela presentes. A figura 18 mostra as regiões típicas em que são encontrados os tipos comuns de ligação.

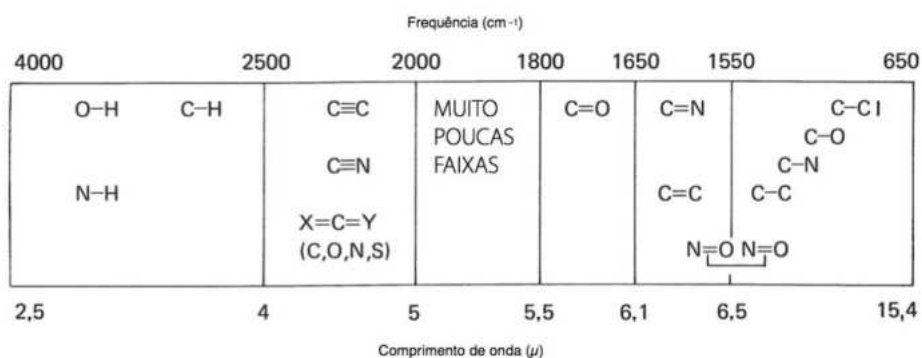


Figura 18. Regiões aproximadas em que vários tipos comuns de ligação absorvem.

Fonte: PAVIA, 2010

Dentre as aplicações possíveis desta técnica, estão a identificação e caracterização de sólidos, termografia (detecção de radiação na faixa do infravermelho emitida por um objeto estudado) e sensoriamento remoto (aquisição e processamento de dados que considera energia emitida/refletida por corpos) (MARIN, 2013).

No caso do estudo do biodiesel, seu espectro infravermelho apresenta bandas importantes, que são características de ésteres. Estas absorções são referentes aos estiramentos de ligações C-O e C=O. O grupo carbonila (C=O) apresenta absorção na região entre 1750 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} , sendo uma banda bastante intensa. A intensidade desta banda é aumentada pelo efeito indutivo causado pelo átomo de oxigênio vizinho. O estiramento C-O é produto do acoplamento de duas outras vibrações assimétricas: O-C-C e C-C(=O)-O, que ocorrem na região entre 1300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} (SOUZA, 2014).

A banda correspondente à primeira vibração, O-C-C, pode sofrer um deslocamento dependendo do álcool utilizado na síntese do éster. Para ésteres de álcoois primários, será observada uma banda em $1164\text{--}1031\text{ cm}^{-1}$, que aparece em 1100 cm^{-1} no caso de álcoois secundários. Ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa ainda apresentam um padrão de 3 bandas, que aparecem em 1250 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} e 1175 cm^{-1} , sendo esta última a mais intensa (SOUZA, 2014; SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

Já a segunda vibração (C-C(=O)-O), que é a mais importante, aparece intensamente na região entre 1210 cm^{-1} e 1163 cm^{-1} para ésteres saturados, podendo ser mais larga e intensa que a banda referente à absorção C=O. Para ésteres de ácidos α,β -insaturados, há múltiplas bandas ocorrendo em $1300\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$, enquanto os derivados de ácidos aromáticos absorvem intensamente em $1310\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

Há também os estiramentos gerados pelas ligações C-H, que tipicamente estão na região entre 3000 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} . O grupo CH_3 , metil, tem absorções em 2962 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} e $1439\text{--}1399\text{ cm}^{-1}$, que correspondem respectivamente ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico, torção assimétrica, torção simétrica e tesoura. O grupo CH_2 , metileno, gera bandas em 2926 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 720 cm^{-1} e $1350\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, correspondentes ao seu estiramento assimétrico, estiramento simétrico, tesoura, de balanço, e torção e balanço. O grupo C=C-C=C também absorve, levando à duas bandas em 1650 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , assim como a ligação não conjugada C=C, absorvendo em 1667 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

Galvão, em 2007, estudou a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de mamona, por espectroscopia no infravermelho. A figura 19 mostra o perfil das bandas observado e suas identificações.

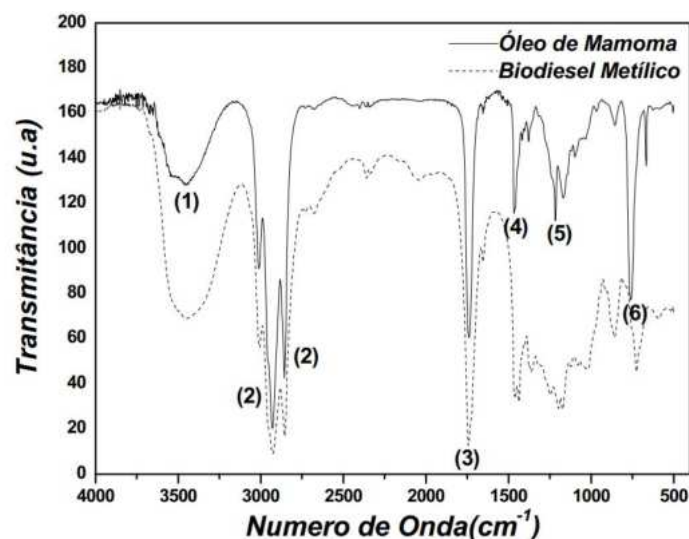


Figura 19. Espectro de infravermelho do óleo de mamona e do biodiesel metílico, onde: (1) 3450 cm^{-1} - deformação axial da ligação O-H da hidroxila, sendo característica do óleo de mamona, (2) $2928\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ - deformação axial da ligação H-C (saturado), (3) 1745 cm^{-1} - deformação axial da ligação dupla C=O, (4) 1460 cm^{-1} - deformação angular do grupo CH_2 , (5) 1220 cm^{-1} - deformação angular de C-C(=O)-O e (6) 754 cm^{-1} - deformações fora do plano do grupo CH_2 .

Fonte: GALVÃO, 2007.

Almeida, em 2007, investigou pela espectroscopia na região do infravermelho, os compostos formados durante o processo de oxidação do biodiesel, avaliando efeitos de armazenamento prolongado e tratamento térmico no biodiesel etílico de milho, como mostram as figuras 20 e 21.

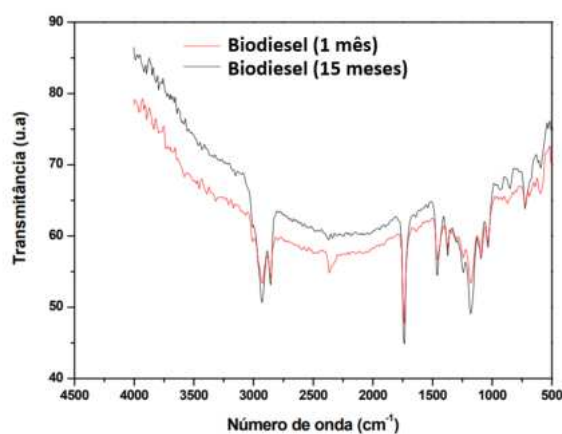


Figura 20. Espectros infravermelho de biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado por 1 mês (vermelho) e 15 meses (preto).

Fonte: ALMEIDA, 2007.

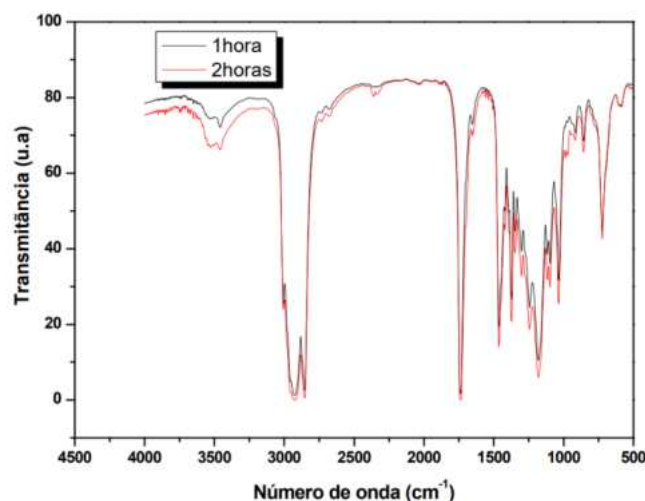


Figura 21. Espectros infravermelho de biodiesel de milho após tratamento térmico a 150°C por 1 hora (preto) e 2 horas (vermelho).

Fonte: ALMEIDA, 2007.

A mudança nos perfis das amostras, indica que o processo oxidativo impacta no espectro infravermelho devido à degradação dos ésteres e formação de novos compostos, de modo que este método pode ajudar na avaliação do perfil oxidativo de amostras de biodiesel.

2.3.2.5 A cromatografia de exclusão por tamanho

A cromatografia de exclusão por tamanho (CET) é a técnica de cromatografia líquida que promove separação de moléculas pelo seu tamanho. É frequentemente usada como sinônimo de cromatografia de permeação em gel (CPG, ou GPC – *Gel Permeation Chromatography*) e cromatografia de filtração em gel (CFG), onde o termo “gel” normalmente se refere a fases estacionárias orgânicas semirrígidas ou não-rígidas. Por outro lado, na CET pode-se usar um suporte inorgânico rígido. Na CFG, utiliza-se fase móvel aquosa, sendo utilizada principalmente na separação de biomacromoléculas. Já a CPG, utiliza fase móvel orgânica, sendo aplicada na caracterização de massas moleculares de polímeros sintéticos (MALAWER, 1995; COSTA, 2022).

As partículas componentes da fase estacionária apresentam porosidade com dimensões de poro controladas. Durante a passagem pela coluna, as moléculas de menor tamanho conseguem penetrar nesses poros, enquanto as de maior tamanho não são capazes, permanecendo assim nos espaços entre as partículas. As moléculas menores são retidas de forma temporária, avançando pela coluna ao encontrarem novos poros da fase estacionária. Em contraste, as moléculas maiores deslocam-se mais rapidamente ao longo da coluna, pois são incapazes de se alojar nos poros. Então, os tamanhos de partícula são separados em picos cromatográficos diferentes e um detector localizado no final da coluna gera um sinal para cada banda que passa por ele, de modo que o tamanho do pico é proporcional à concentração. A figura 22 mostra o esquema de funcionamento da CET (MALAWER, 1995).

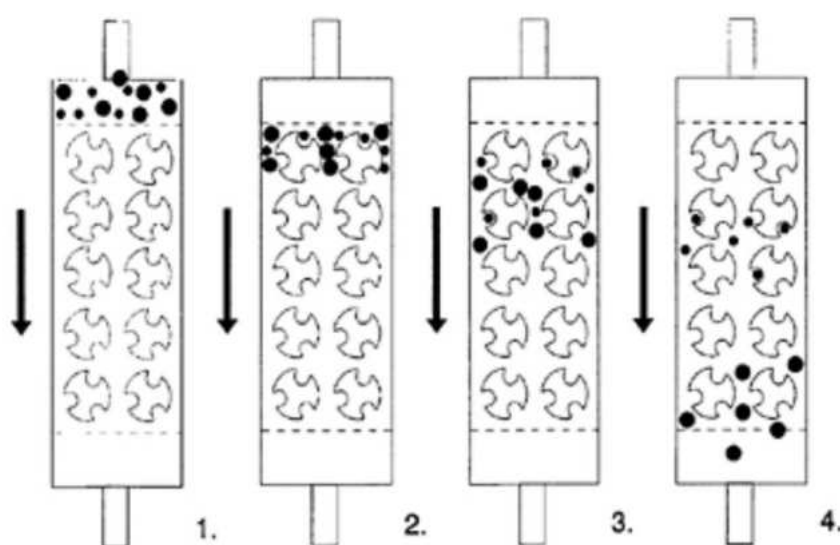


Figura 22. Separação por CET de mistura com duas moléculas: (1) mistura antes de entrar na coluna; (2) mistura no topo na coluna; (3) início da separação por tamanho; (4) eluição completa.

Fonte: MALAWER, 1995.

Devido à natureza da separação, componentes de mesmo peso molecular aparecem no cromatograma como um único pico. As moléculas maiores ficam menos tempo na coluna e são eluídas primeiro, sendo as que possuem os menores tempos de retenção. Por outro lado, as moléculas menores penetram nos poros da fase estacionária, levando mais tempo para sair da coluna e tendo maior tempo de retenção. Kumar *et al*, em 2019, descreve a utilização desta técnica para a avaliação dos produtos de transesterificação e separação dos ácidos graxos e gliceróis do biodiesel.

Considerando a degradação deste biocombustível, muitos produtos diferentes são formados no seu processo oxidativo, como peróxidos, hidroperóxidos e produtos de oxidação secundária, levando a compostos de diferentes pesos moleculares, tamanho de cadeia e funções orgânicas. Como exemplo, podem ser citados os compostos orgânicos voláteis, de baixo peso molecular; compostos orgânicos oxigenados, com tamanho curto e médio de cadeia; produtos de polimerização, de alto peso molecular e insolúveis, como dímeros e oligômeros (MUNIZ, 2021). É possível a utilização desta técnica não só para a avaliação dos produtos de oxidação do biodiesel, como também para o acompanhamento de seu estado de oxidação.

Ball, em 2018, estudou a oxidação e polimerização de biodiesel de soja, oxidando a amostra a 90°C por 43 dias, retirando uma alíquota a cada dia do envelhecimento para analisar por cromatografia de exclusão por tamanho, tendo THF (tetrahidrofurano) como fase móvel. A figura 23 mostra os cromatogramas das amostras coletadas durante o período do teste. É possível observar o aumento do peso molecular com o passar do tempo, mostrado pela eluição em um menor tempo de retenção. Isto ocorre pela formação de compostos com maior peso molecular, indicando a polimerização devido ao processo de degradação do combustível. Ao mesmo tempo, o pico referente à mistura de ésteres (em torno de 36 mL) é reduzido.

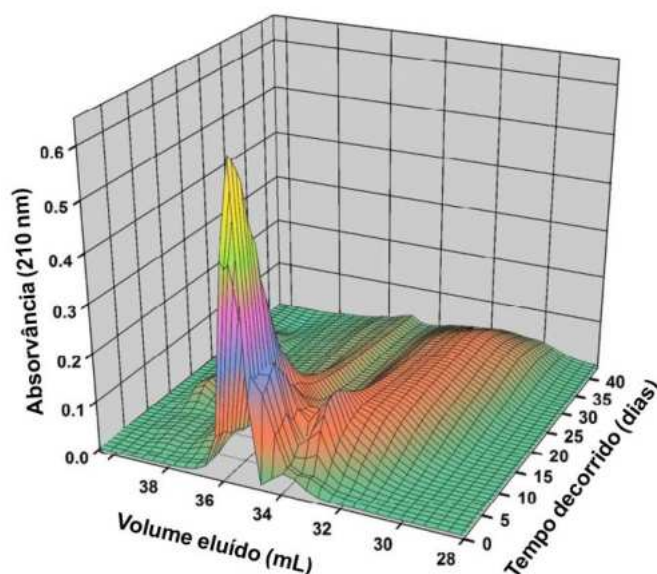


Figura 23. Cromatograma, obtido por cromatografia de exclusão por tamanho, de amostras de biodiesel de soja envelhecido a 90°C com aeração, durante 43 dias.

Fonte: BALL, 2018.

De modo semelhante, Leonardo, em 2020, estudou a influência da temperatura no processo de degradação de amostras de biodiesel de soja. O tratamento do biodiesel em altas temperaturas leva à formação de produtos de degradação, que têm maior peso molecular, o que pode ser observado na figura 24.

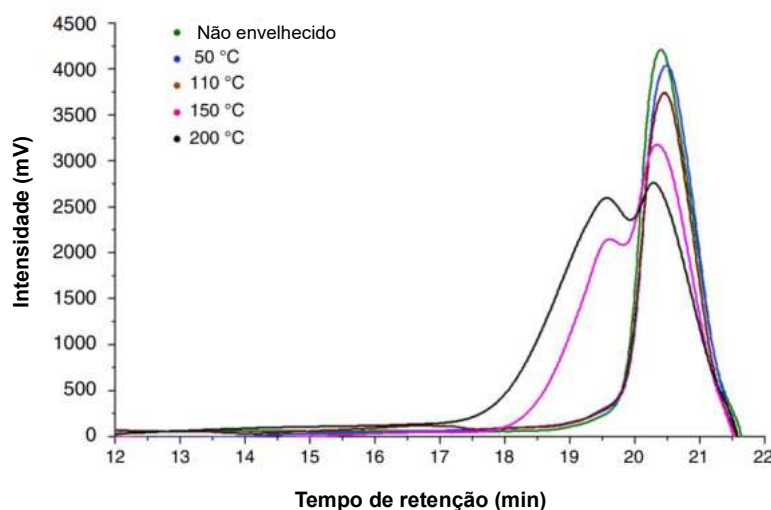


Figura 24. Cromatogramas CET de amostras de biodiesel de soja não envelhecidas e envelhecidas a diferentes temperaturas.

Fonte: LEONARDO, 2020.

Márquez-Ruiz, em 2007, propôs um método utilizando cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance para quantificar produtos de oxidação primária e secundária, tendo como amostras ésteres metílicos de ácido oleico. As amostras, acrescidas do antioxidante β -tocoferol, foram oxidadas em estufa a 25 °C. Foram retiradas alíquotas em 0, 3, 6 e 11 dias, que foram analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho, como mostra a figura 25.

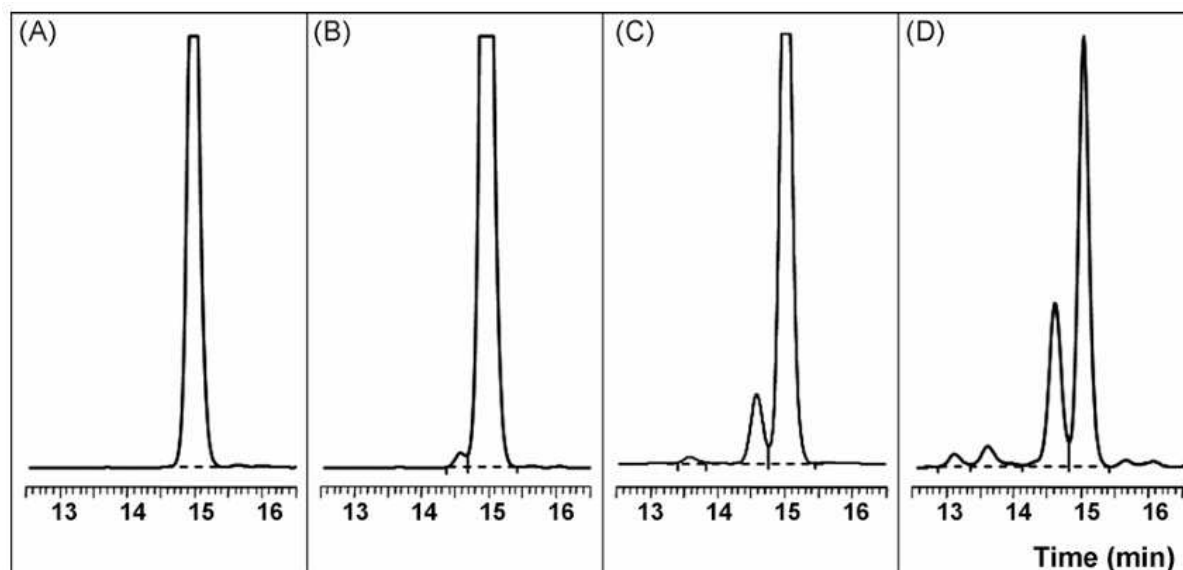


Figura 25. Cromatogramas de exclusão por tamanho de alta performance de amostras de linoleato de metila coletadas em 0 dias (A), 3 dias (B), 6 dias (C) e 11 dias (D) durante oxidação a 25 °C. Picos na ordem de aumento do tempo de retenção: 13,1 min, polímeros; 13,6 min, dímeros; 14,6 min, monômeros oxidados e 15,0 min, substrato não oxidado.

Fonte: MÁRQUEZ-RUIZ, 2007.

É possível notar como o processo oxidativo leva a mudanças na composição da amostra, com a formação de compostos que podem ser observados através do emprego de técnicas como a CET.

Neste contexto, o presente trabalho visa empregar a cromatografia de exclusão por tamanho e a espectroscopia na região do infravermelho para acompanhar o processo de degradação oxidativa do biodiesel.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Empregar a cromatografia de exclusão por tamanho e a espectroscopia na região do infravermelho para acompanhar o processo de degradação oxidativa do biodiesel, de forma a complementar os estudos de avaliação de sua estabilidade com técnicas alternativas rápidas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os produtos de oxidação do biodiesel a partir de oxidação forçada de amostras selecionadas, utilizando o equipamento Rancimat;
- Avaliar a utilização da cromatografia de exclusão por tamanho e da espectroscopia na região do infravermelho como técnicas de avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e
- Analisar as possíveis alterações no perfil cromatográfico e nos espectros das amostras, antes e depois da oxidação forçada pelo método do Rancimat.

4 METODOLOGIA

4.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram selecionadas 3 amostras comerciais de biodiesel, identificadas como Amostra A, Amostra B e Amostra C. As amostras foram cedidas pelo Laboratório de Combustíveis e Derivados da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LABCOM – EQ/UFRJ). As 3 amostras foram submetidas à oxidação acelerada pelo método de referência (Rancimat), e posteriormente analisadas por CET e FTIR.

4.2 A OXIDAÇÃO ACELERADA DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO DE REFERÊNCIA (RANCIMAT)

Os produtos de oxidação do biodiesel foram obtidos pela degradação forçada das amostras pelo equipamento 892 Professional Rancimat (Metrohm), realizado pelo LABCOM – EQ/UFRJ, em duplicata.



Figura 26. Equipamento Rancimat.

Fonte: METROHM, 2023.

Neste equipamento, o procedimento se deu segundo a norma EN 14112, onde 3 g de amostra foram submetidos a um fluxo de ar de 10 L/h, à temperatura constante de 110 °C, até a detecção de corrente elétrica na célula de medida, contendo água deionizada, indicando atingimento do tempo de indução.

4.3 A ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As amostras foram analisadas por infravermelho no equipamento Nicolet 6700, FT-IR, no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa – IQ/UFRJ. As amostras foram submetidas à análise antes e após a oxidação forçada, com faixa de análise de 4000-400 cm^{-1} em pastilha de KBr.



Figura 27. Equipamento Nicolet 6700, FT-IR.

Fonte: Autora, 2024.

4.4 A ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

Para a análise por CET, as amostras foram preparadas por meio da diluição de 30 μL do biodiesel com 970 μL de THF (tetrahidrofurano). Sem qualquer outro tratamento, foram analisadas em um sistema cromatográfico Thermo Scientific Dionex Ultimate 3000 (figura 26). O método definido utilizou 10,00 μL de volume injetado, com duas colunas Ultrastyrigel de 100 Å e 50 Å em série (25 cm x 0,77 cm), THF como fase móvel e um detector por índice de refração. O tempo de análise foi de 25 min, a uma vazão de 1,00 mL/min.

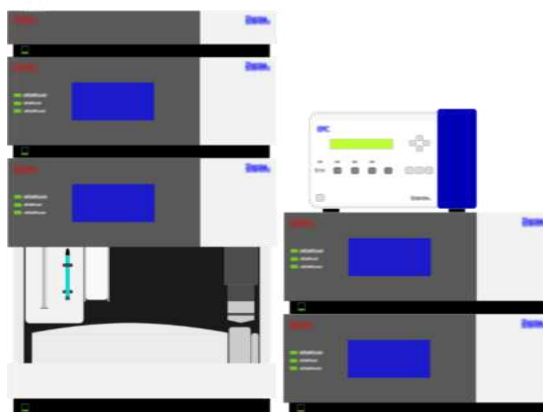


Figura 28. Representação esquemática do equipamento HPLC Ultimate 3000 da Thermo Scientific e Detector IR - Refractive Index Detector RefractoMax ULTRA.

Fonte: HAYNE, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 A OXIDAÇÃO ACELERADA DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO DE REFERÊNCIA (RANCIMAT)

A oxidação das amostras pelo método de referência foi realizada segundo procedimento descrito no item 4.2 e forneceu a estabilidade oxidativa apresentada na tabela 3. Os gráficos de cada análise são apresentados em seguida, nas figuras 29, 30 e 31.

Tabela 3. Estabilidade oxidativa, em horas, das amostras de biodiesel A, B e C.

Amostra	Estabilidade (horas)
Amostra A	13,75 h
Amostra B	12,63 h
Amostra C	14,03 h

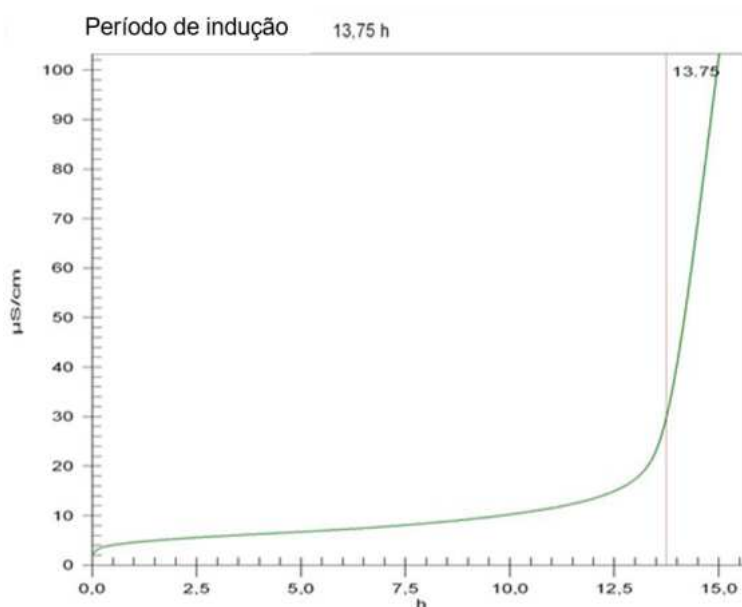


Figura 29. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra A.

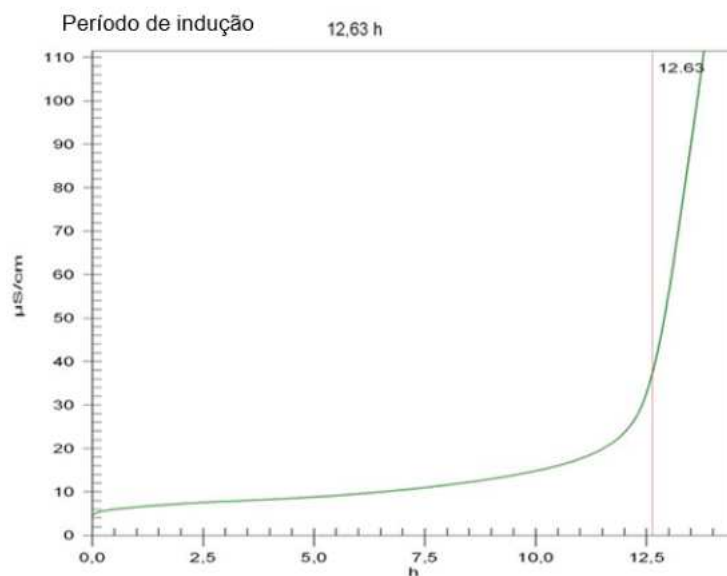


Figura 30. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra B.

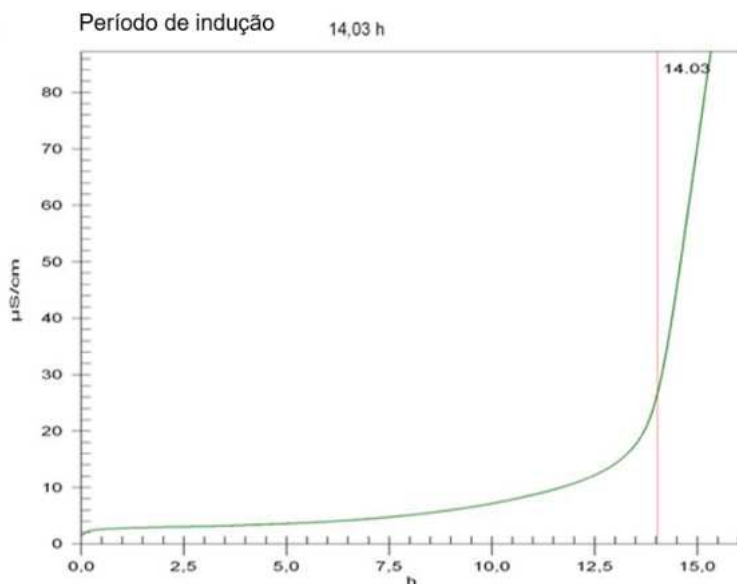


Figura 31. Curva de condutividade versus tempo obtida no método Rancimat para a amostra C.

A partir dos resultados apresentados na tabela 3, podemos observar que, de acordo com a resolução ANP nº 920, que atualmente define a especificação do biodiesel, somente as amostras A e C estão conforme, por terem um tempo de indução superior a 13 h.

5.2 AS ANÁLISES DAS AMOSTRAS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para avaliar qualitativamente as diferenças nos espectros das amostras de biodiesel antes e após o processo oxidativo. Todas as amostras estudadas foram submetidas ao mesmo tratamento, e em todas foram observados perfis semelhantes aos apresentados na figura 32.

A formação de produtos de oxidação no biodiesel depende fortemente da composição da matéria-prima (matriz), do tratamento térmico e do uso (ou ausência) de antioxidantes. Biodieseis produzidos a partir de óleos com alto teor de ácidos graxos poli-insaturados, como óleo de girassol ou de fritura usado, demonstram maior suscetibilidade à oxidação, gerando produtos como peróxidos, ácidos carboxílicos e compostos carbonílicos. Por outro lado, ésteres derivados de sebo ou óleo de palma, ricos em ácidos graxos saturados e monoinsaturados, tendem a formar menos peróxidos, mas ainda assim exigem controle antioxidante para evitar degradação oxidativa. A análise por FTIR pode ser utilizada de forma qualitativa, pela diversidade dos produtos gerados e da complexidade das matrizes dos biodieseis (LOPEZ *et al*, 2009).

A figura 32 apresenta a comparação de espectros de uma amostra teste de biodiesel, que foi estável à oxidação por 13,19 h, estando dentro do parâmetro exigido pela norma, que é de no mínimo 13 h. Esta amostra foi utilizada somente para análise inicial das regiões características no espectro, de modo que não foi considerada para comparação com as amostras A, B e C.

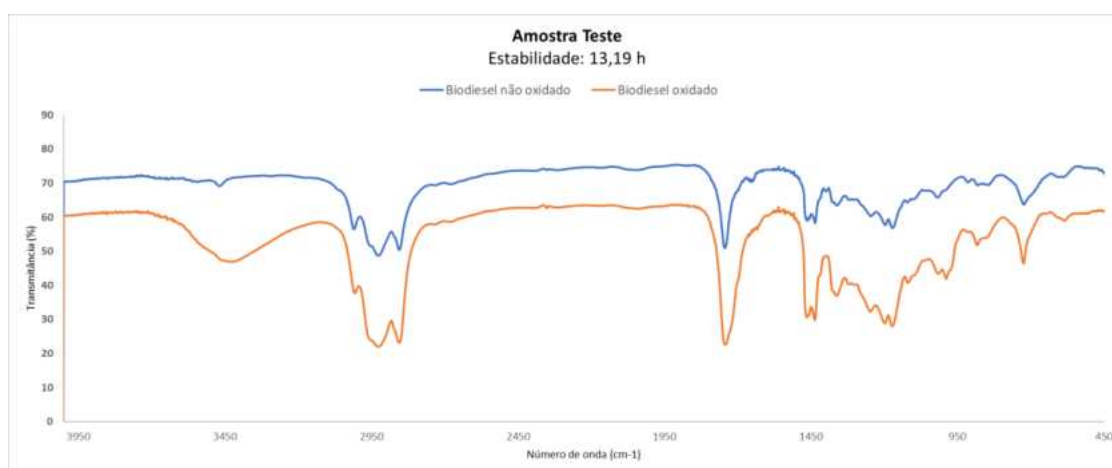


Figura 32. Espectro de infravermelho da amostra teste de biodiesel, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

No espectro da figura 32 é possível observar a deformação axial da carbonila referente ao éster, em cerca de 1740 cm^{-1} . O estiramento C-O é visto como acoplamento das vibrações assimétrica O-C-C e C-C(=O)-O.

A primeira vibração (O-C-C) pode ser vista em 1118 cm^{-1} , indicando a utilização de um álcool primário na produção deste biodiesel. Ainda, há um conjunto de 3 bandas: 1245 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} e 1171 cm^{-1} , sendo esta última a mais intensa, que sugerem a presença de ésteres metílicos de cadeia longa.

A segunda vibração (C-C(=O)-O) pode ser observada no espectro na região entre 1210 cm^{-1} e 1163 cm^{-1} para ésteres saturados, entre 1300 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} para α,β -insaturados, e entre 1310 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} para derivados de ácidos aromáticos. O grupo $(\text{CH}_2)_n$ também é visto, em 723 cm^{-1} .

A partir do espectro, verifica-se que o biodiesel analisado apresenta diferenças antes e após a oxidação, principalmente com relação à intensidade. A banda referente à deformação axial C=O, por exemplo, teve intensidade aumentada devido provavelmente à formação de novos compostos que também contém carbonila. Estes são provenientes do processo de oxidação, e podem ser aldeídos, cetonas e outros compostos carbonilados.

Observa-se também aumento e alargamento da banda próxima a 3500 cm^{-1} , referente à ligação com hidrogênio, presente nos álcoois e hidroperóxidos e produzidos no processo oxidativo.

As figuras 33, 34 e 35 mostram, respectivamente, os espectros de infravermelho das amostras de biodiesel A, B e C.

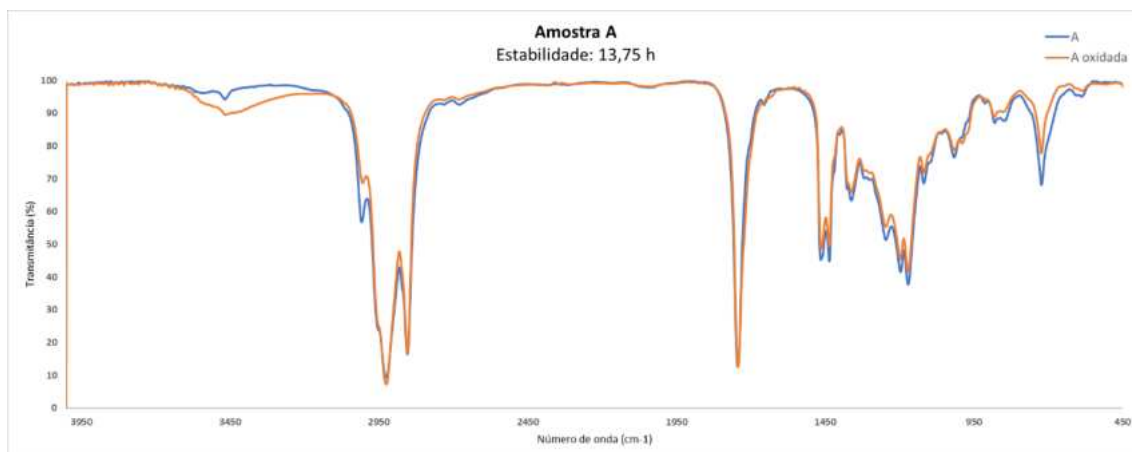


Figura 33. Espectro de infravermelho da amostra A, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

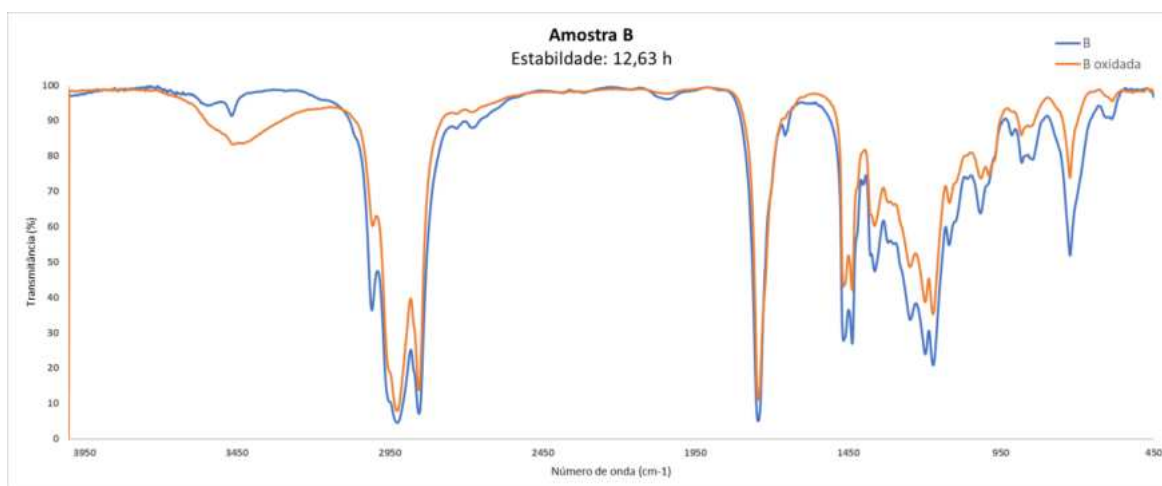


Figura 34. Espectro de infravermelho da amostra B, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

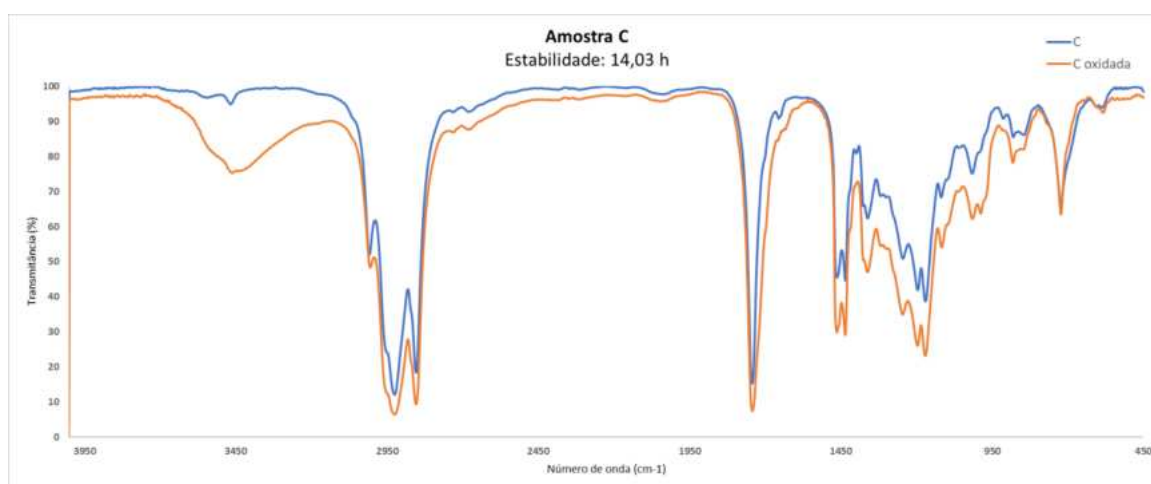


Figura 35. Espectro de infravermelho da amostra C, antes (azul) e após (laranja) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

O perfil observado nas amostras A, B e C foi semelhante ao da amostra teste (figura 32), com regiões que possibilitam a observação das vibrações.

Foi possível observar que amostras com menor estabilidade oxidativa apresentaram maiores alterações espectrais após a oxidação forçada. A amostra B, com estabilidade de 12,63 h, exibiu diferenças mais pronunciadas entre os espectros antes e após a oxidação (Figura 34), em comparação à amostra A, cuja estabilidade de 13,75 h está dentro das especificações (Figura 33) e cujos espectros apresentaram variações menos significativas. As alterações espectrais concentram-se principalmente na região em torno de 3450 cm^{-1} , associada às ligações por hidrogênio, onde se verifica aumento de intensidade após oxidação, enquanto outras regiões do espectro apresentam redução na intensidade, refletindo possivelmente mudanças estruturais decorrentes da degradação oxidativa.

Com base nesse comportamento, seria plausível prever que uma amostra com estabilidade ainda maior, como a amostra C (14,03 h), apresentasse diferenças espectrais ainda mais sutis, mantendo o padrão de recessão observado. Contudo, os dados experimentais revelaram um comportamento distinto: a amostra C (Figura 35) foi a que apresentou as maiores alterações espectrais após a oxidação. Destaca-se, em particular, a região espectral abaixo de 3000 cm^{-1} , na qual o espectro da amostra oxidada exibiu intensidades superiores às da amostra não oxidada, indicando um padrão de progressão espectral, em contraste com a recessão observada nas demais amostras.

Uma hipótese para esse comportamento inesperado pode estar relacionada à composição específica da matriz da amostra C, possivelmente contendo compostos com maior propensão à formação de produtos oxidados que absorvem fortemente nessas regiões do infravermelho. É possível que a maior estabilidade oxidativa global da amostra oculte a presença de espécies altamente reativas, que, embora em menor quantidade, geram produtos com características espectrais marcantes. Alternativamente, modificações estruturais mais profundas promovidas por mecanismos oxidativos secundários — como a polimerização de compostos insaturados ou a formação de estruturas conjugadas — podem intensificar bandas específicas, especialmente na região das ligações C–H e C=C. Tais observações reforçam a importância de associar a estabilidade oxidativa a uma análise qualitativa detalhada dos produtos de oxidação, a fim de compreender melhor os mecanismos envolvidos e seu impacto nas propriedades físico-químicas do biodiesel (MEHER *et al*, 2006; FOCKE *et al*, 2012; SILVA *et al*, 2012; MUÑOZ *et al*, 2007).

Um outro fator que deve ser levado em consideração é o tempo de armazenamento como mostrado por Almeida, em 2007, que mostrou que o tempo de armazenamento pode ter um impacto no espectro diferente do observado para o tratamento térmico, como mostram as figuras 36 e 37. No caso de uma amostra submetida a armazenamento prolongado, o espectro da amostra envelhecida se torna menos intenso que o da amostra não envelhecida. Por outro lado, para uma amostra tratada termicamente, o espectro se torna mais intenso que o da amostra sem tratamento térmico ou com um tempo menor de tratamento térmico.

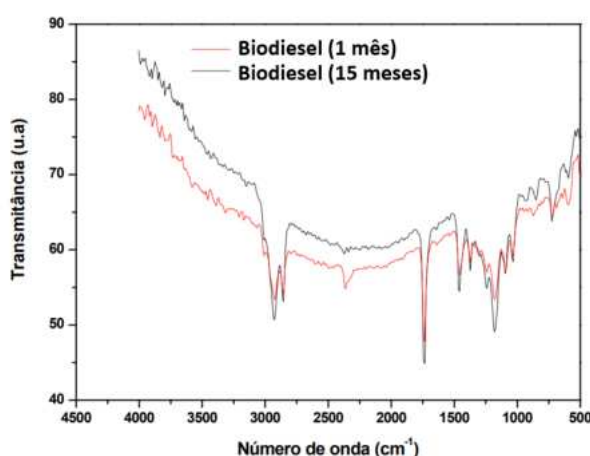


Figura 36. Espectros de infravermelho de biodiesel etílico de milho durante armazenamento prolongado por 1 mês (vermelho) e 15 meses (preto).

Fonte: ALMEIDA, 2007.

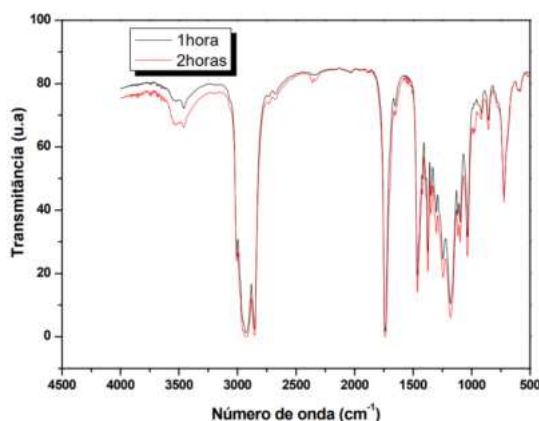


Figura 37. Espectros de infravermelho de biodiesel de milho após tratamento térmico a 150°C por 1 hora (preto) e 2 horas (vermelho).

Fonte: ALMEIDA, 2007.

Como mostrado por Almeida (2007), o armazenamento prolongado impacta na degradação do biodiesel obtendo-se espectros de infravermelho diferentes do previsto, de tal forma que, uma amostra mais degradada tem o espectro menos intenso, com uma retração das bandas referentes a oxidação, em relação à mesma amostra menos oxidada, o que pode ter ocorrido na amostra C.

Especialmente o acompanhamento da intensidade da banda referente à carbonila, presente em grande parte dos produtos de oxidação, permite a avaliação do nível de oxidação das amostras, como também estudado por Araújo *et al*, em 2010.

Os autores produziram uma mistura de ésteres metílicos de óleo de rícino (biodiesel), e o submeteram à oxidação forçada pelo método Rancimat, obtendo 3,05 h como período de indução. Durante a oxidação acelerada, foram coletadas alíquotas que foram analisadas por infravermelho. Os espectros de infravermelho obtidos são indicados na figura 38.

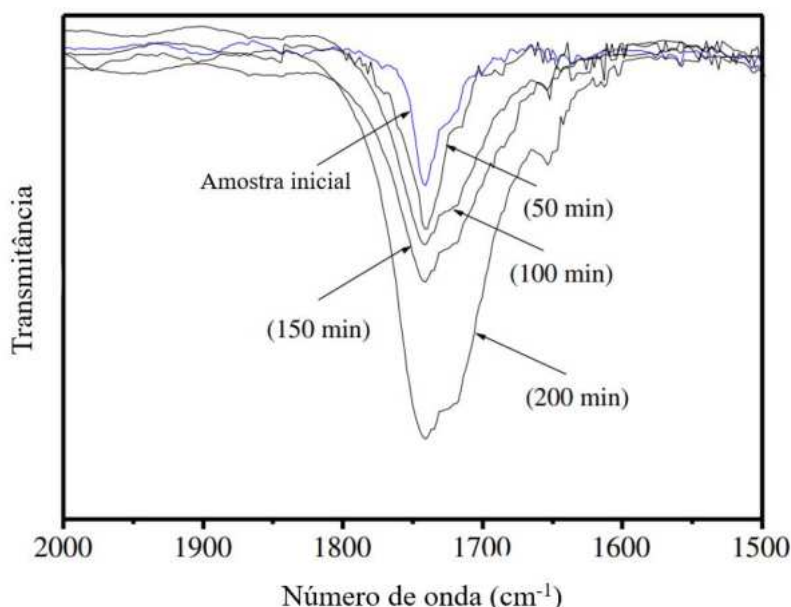


Figura 38. Recorte de espectro de infravermelho da amostra oxidada pelo método Rancimat, em diferentes tempos de análise.

Fonte: ARAÚJO, 2010.

Na comparação entre os espectros é possível observar o aumento de intensidade da banda em torno de 1740 cm^{-1} , correspondente à absorção do grupo carbonila. A intensificação desta banda indica um nível crescente de degradação da amostra. O aumento acentuado da banda após 150 min indica o ponto em que a propagação da reação de oxidação determinará o valor da estabilidade oxidativa da amostra (3,05 h, ou 183 min).

Mesmo observando alterações na amostra após oxidação, não é possível classificar ou ordenar amostras quanto a estabilidade oxidativa por esta técnica sem a combinação com outras, já que o infravermelho fornece uma análise qualitativa da amostra.

Vale ressaltar que a ANP, não informa a quantidade e tipo de antioxidantes que devem ser inseridos ao biodiesel durante sua produção, somente adverte sobre sua obrigatoriedade, sendo o controle realizado apenas pela aprovação no teste da estabilidade oxidativa do biodiesel, no mínimo 13 h, o que torna o controle da qualidade do biocombustível dificultoso e dependente principalmente dos cuidados de armazenamento e tempo. Desta forma, o desenvolvimento de uma metodologia que possa avaliar de forma rápida e precisa a degradação do biodiesel é importante para o monitoramento da qualidade deste biocombustível que está inserido na matriz energética brasileira há 20 anos.

5.3 A ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

A cromatografia de exclusão por tamanho foi utilizada para avaliar se existem diferenças antes e após o processo oxidativo do biodiesel, por meio da observação da formação de novos compostos. Todas as amostras estudadas foram submetidas ao mesmo tratamento, e posteriormente analisadas por CET. Os cromatogramas obtidos das amostras de biodiesel A, B e C estão apresentados, respectivamente, nas figuras 39, 40 e 41.

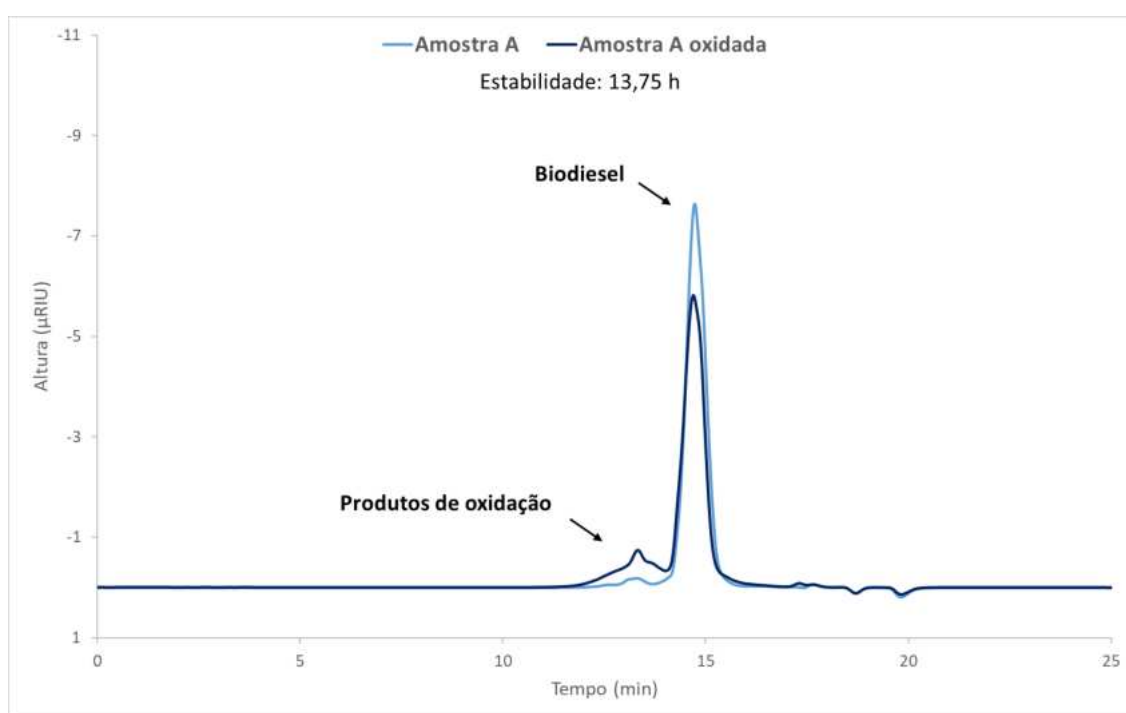


Figura 39. Cromatograma, obtido por CET, da amostra A, antes (azul claro) e após (azul escuro) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

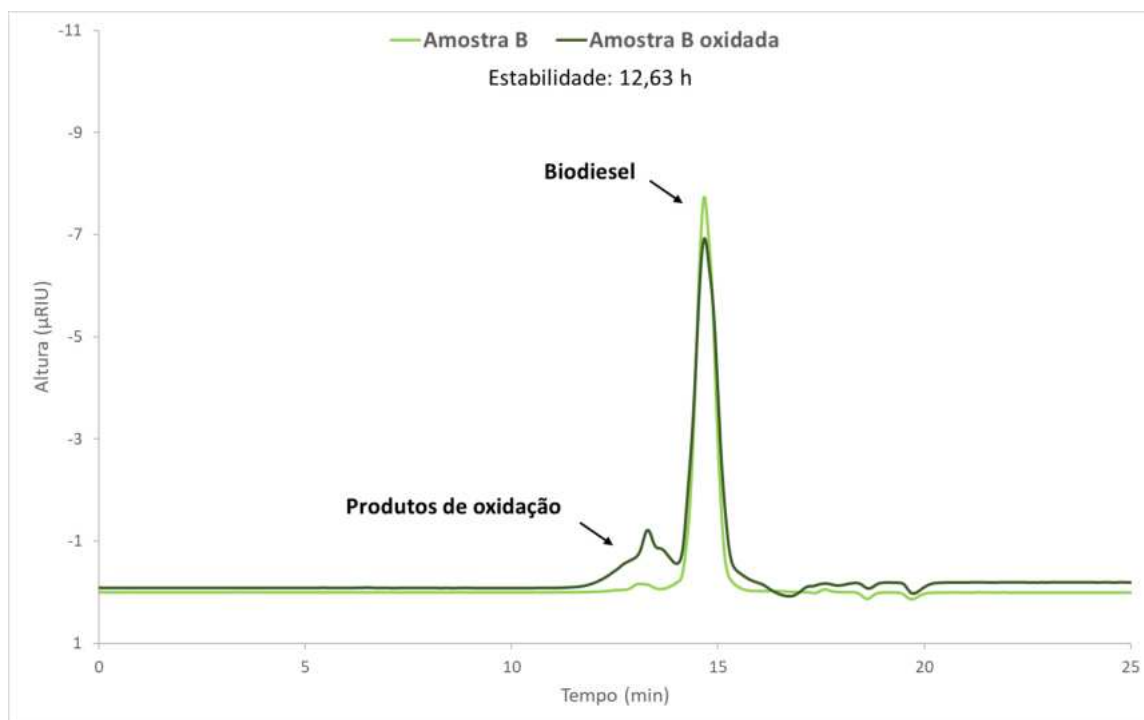


Figura 40. Cromatograma, obtido por CET, da amostra B, antes (verde claro) e após (verde escuro) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

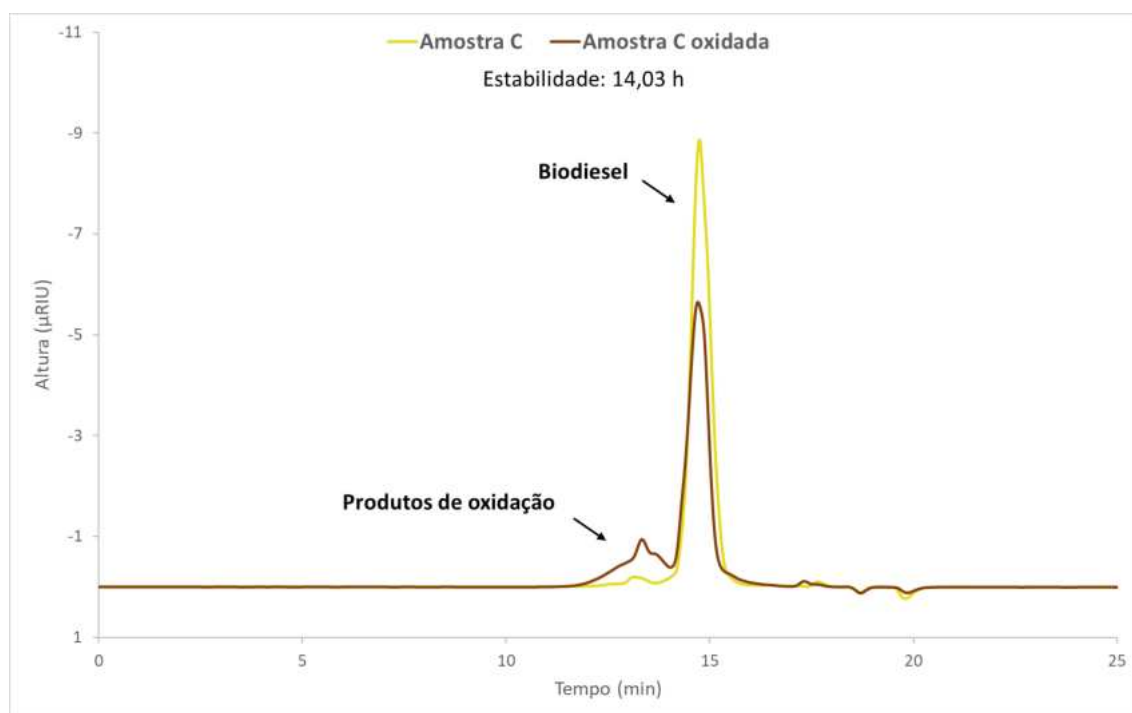


Figura 41. Cromatograma, obtido por CET, da amostra C, antes (amarelo) e após (marrom) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

Para facilitar a visualização e comparação, a figura 42 traz um recorte das 3 amostras (A, B e C), com a possibilidade de análise das relações entre a altura dos picos e estabilidade de cada amostra.

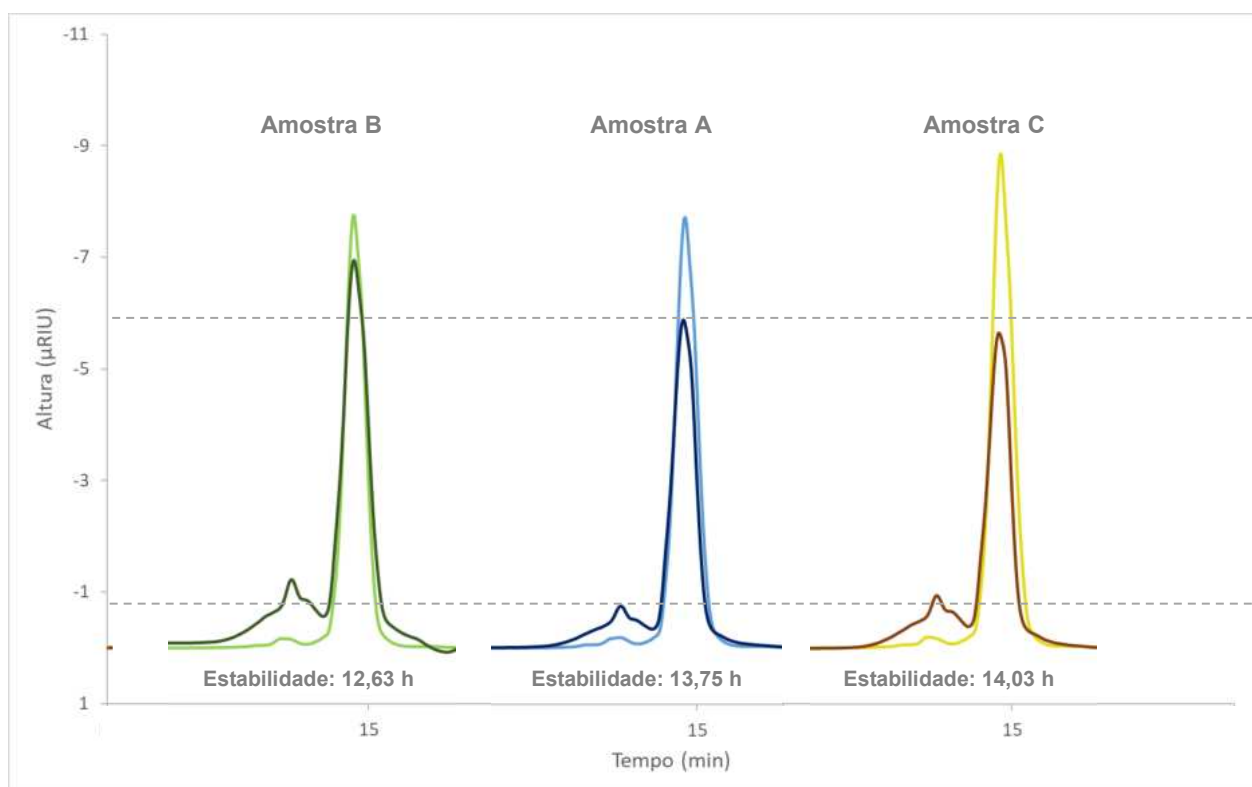


Figura 42. Cromatogramas das amostras B, A e C, respectivamente, antes (cor clara) e após (cor escura) oxidação acelerada pelo método Rancimat.

Os produtos de oxidação do biodiesel são diversos, incluindo desde compostos orgânicos voláteis, de baixo peso molecular, até produtos de polimerização, com alto peso molecular e insolúveis. Isto faz com que seja possível observar diferenças nos cromatogramas de acordo com a quantidade de produtos de oxidação formados, que têm relação com a estabilidade da amostra.

Chuck *et al*, em 2012, usaram diferentes técnicas analíticas para avaliar a oxidação do biodiesel, com o objetivo de elucidar os produtos e mecanismo de degradação. Para isto, oxidaram ésteres metílicos de colza por 360 h, a 90 °C e 150 °C, e analisaram, dentre outras técnicas, por cromatografia de exclusão por tamanho. O cromatograma obtido para cada uma das duas amostras finais foi comparado com o obtido para a amostra inicial, como mostra a figura 43.

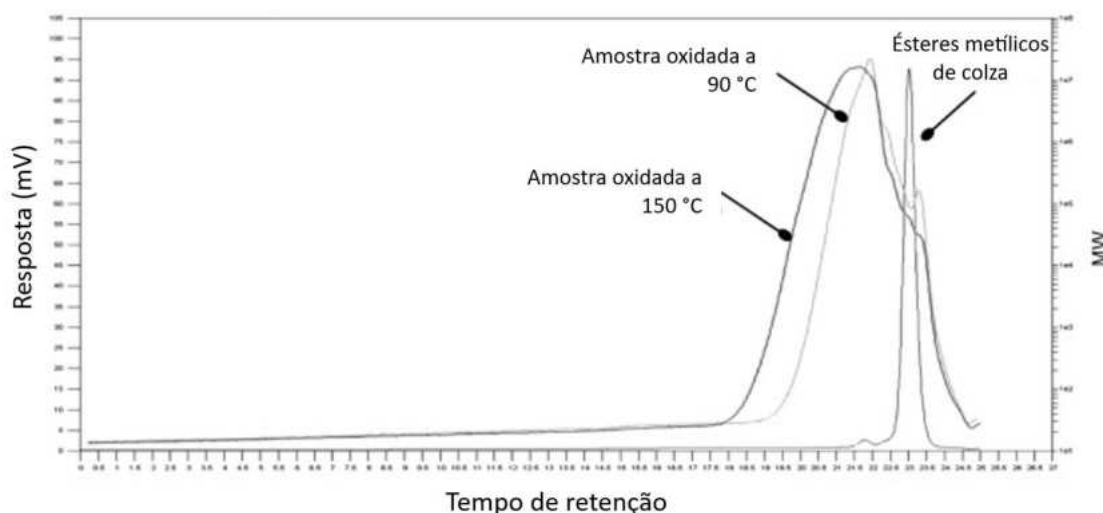


Figura 43. Cromatograma, obtido por CET, de ésteres metílicos de colza, e suas amostras finais oxidadas a 90 °C (cinza) e 150 °C (preto), por 360 h.

Fonte: CHUCK, 2012.

Os ésteres metílicos de colza (EMC) começaram a eluir após 22,5 min de corrida, gerando um pico bem definido, o que era esperado devido à pureza da amostra e baixo peso molecular dos componentes. Quando a amostra é oxidada a 90 °C, há alargamento do pico e redução do tempo de retenção (19 min), sugerindo que foram formados produtos de oxidação de maior peso molecular que os EMC. Já quando a amostra é oxidada a 150 °C, o efeito é mais pronunciado, com menor tempo de retenção (17,5 min), indicando que há mais compostos de peso molecular mais alto do que o observado a 90 °C devido ao tratamento mais intenso.

Pela comparação das figuras 39, 40 e 41 é possível observar como a estabilidade oxidativa se relaciona com a formação dos produtos de oxidação. O pico em torno de 15 min é relativo à mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel), enquanto os picos em torno de 13,5 min, são relativos aos produtos de oxidação do biodiesel, uma vez que apresentam maior peso molecular, eluindo primeiro. Observa-se pelas figuras 39, 40 e 41, que em todas as amostras, há redução do pico de biodiesel após oxidação da amostra, devido à degradação dos ésteres. Ao mesmo tempo, há aumento do pico dos produtos de oxidação, que se formam durante o processo de oxidação forçada.

A tabela 4 apresenta os resultados da estabilidade oxidativa das amostras A, B e C, em ordem crescente de estabilidade, assim como o percentual relativo de biodiesel e produto de oxidação.

Tabela 4. Resultados da estabilidade oxidativa das amostras A, B e C, em ordem crescente de estabilidade e o percentual relativo de biodiesel e produto de oxidação.

Amostra	Estabilidade	Área do pico ($\mu\text{UIR} \times \text{min}$)			Biodiesel (%)	Produtos de Oxidação, PO (%)
		Biodiesel	Produtos de oxidação	Área total		
B	12,63 h	3,9931	0,068	4,0611	98,33	1,67
B oxidada		3,9357	0,5041	4,4398	88,65	11,35
A	13,75 h	4,0783	0,0535	4,1318	98,71	1,29
A oxidada		3,1500	0,2969	3,4469	91,39	8,61
C	14,03 h	4,6702	0,0426	4,7128	99,10	0,90
C oxidada		3,0034	0,3317	3,3351	90,05	9,05

A partir dos resultados apresentados na tabela 4 observa-se que as amostras B, A e C apresentam ordem crescente de estabilidade e de percentual relativo de biodiesel. Já as amostras B, A e C oxidadas apresentam ordem decrescente de percentual relativo de produtos de oxidação. A área total de cada amostra não é igual à sua área correspondente oxidada, o que pode ser justificado por perdas relacionadas à compostos voláteis formados durante o processo de oxidação.

É possível obter a relação entre as áreas dos picos dos produtos de oxidação e do biodiesel para as amostras não oxidadas, conforme apresentado na tabela 5.

Tabela 5. Resultados da estabilidade oxidativa das amostras A, B e C, em ordem crescente de estabilidade e a relação entre a área do pico dos produtos de oxidação e a área do pico do biodiesel (amostra não oxidada).

Amostra	Estabilidade	Área PO/Área Biodiesel
B	12,63 h	0,017
A	13,75 h	0,013
C	14,03 h	0,009

*PO – Produtos de oxidação

A partir dos resultados apresentados na tabela 5 observa-se que as amostras B, A e C apresentam ordem crescente de estabilidade e decrescente de relação entre a área do pico dos produtos de oxidação e a área do pico do biodiesel. Esta relação deixa claro como a estabilidade da amostra influencia neste valor numérico. A amostra B, sendo menos estável, possui o menor percentual relativo de biodiesel e maior percentual relativo de produto de oxidação, o que ocorre de forma inversa para a amostra C que, sendo a mais estável, possui o maior percentual relativo de biodiesel e menor percentual relativo de produtos de oxidação.

6 CONCLUSÕES

Nas análises por infravermelho, foi possível observar as deformações características dos ésteres metílicos de ácidos graxos (conjunto de 3 bandas, próximas de 1250 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} e 1175 cm^{-1}), principais componentes do biodiesel, e como a composição da amostra foi alterada após o processo oxidativo, de modo a impactar na intensidade das bandas relativas ao biodiesel. Além dos ésteres metílicos de ácidos graxos, os espectros indicaram a formação de novos compostos, produtos da oxidação, como aldeídos, cetonas e hidroperóxidos, o que pode ser observado pelo aumento da intensidade da banda referente à deformação axial C=O (entre 1750 cm^{-1} e 1735 cm^{-1}) e pelo alargamento da banda próxima à 3500 cm^{-1} , referente à ligação de hidrogênio.

Os resultados mostraram, também, como diferentes fatores podem influenciar de formas distintas na degradação do combustível, a exemplo do armazenamento prolongado da amostra, que provocou um efeito diferente do esperado para o tratamento térmico. Além disso, variações no preparo das amostras também podem ter influenciado na observação de um padrão não esperado.

Nas análises por cromatografia de exclusão por tamanho foi possível constatar como o nível de estabilidade da amostra influencia no cromatograma. Além disso, a relação entre as áreas dos picos de produto de oxidação e biodiesel fornece um valor que acompanha, de forma inversamente proporcional, a estabilidade da amostra, podendo ser uma forma de inferir o valor aproximado da estabilidade oxidativa, somente com a análise de CET.

Como um estudo exploratório, a espectroscopia na região de infravermelho permitiu observar diferenças na amostra antes e após a oxidação. Porém, esta técnica sozinha não é suficiente para indicar a estabilidade oxidativa de uma amostra, devido às variáveis que podem afetar o espectro observado, como umidade e quantidade analisada.

Especialmente a cromatografia de exclusão por tamanho foi mais sensível na detecção dos produtos de oxidação em comparação ao infravermelho, apresentando resultados mais coerentes com a estabilidade de cada amostra, de modo que pode ser usada como técnica de acompanhamento da estabilidade oxidativa por meio das observações de alterações nos perfis cromatográficos.

7 PERSPECTIVAS

Dentre as perspectivas do presente trabalho, podemos destacar:

- A espectroscopia no infravermelho fornece dados importantes sobre o estado de oxidação da amostra, de modo que é possível analisar novas amostras por este método, de modo a entender melhor os perfis esperados, como complementação aos estudos com o Rancimat.
- Considerando a relação existente entre as áreas do pico de biodiesel e de produtos de oxidação nos cromatogramas, é possível analisar novas amostras para verificar se há tendência nos valores. Havendo tendência, este é um parâmetro que permite que uma amostra tenha sua estabilidade oxidativa indicada antes mesmo da oxidação forçada pelo Rancimat. Deste modo, a principal desvantagem associada ao Rancimat – o longo tempo de análise – seria contornada, viabilizando a determinação da estabilidade da amostra de forma rápida.

8 REFERÊNCIAS

Almeida, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

Andrade, D. F. **Caracterização de biodiesel através da separação dos constituintes por cromatografia líquida**. 2011. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

ANP, Portal eletrônico. Disponível em: <<http://www.anp.org.br>>. Acesso em: 25/07/2024.

Araújo, S. V., Rocha, B. S., Luna, M. T., Rola Jr., E. M., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr, C. L. **FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods**. Fuel Processing Technology, v. 92, p. 1152-1155, 2010.

ASTM D6186 - **Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)**.

Ball, J. C., Anderson, J. E., Pivesso, B. P., Wallington, T. J. **Oxidation and polymerization of soybean biodiesel/petroleum diesel blends**. Energy & Fuels, v. 32, n. 1, p. 441-449, 2018.

Batista, A. C. M. et al. **Avaliação térmica - oxidativa do biodiesel da blenda de algodão/mamona por PDSC e FTIR**. Anais II CONEPETRO (Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Campina Grande: Realize Editora, 2016. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/26863>>. Acesso em: 25/10/2024.

Botella, L., Bimbela, F., Lorena, M., Jesús, A., Sánchez, J, L. **Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability**. Frontiers in Chemistry, v. 2, 2014.

Brasil. **Lei nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Brasília: Diário Oficial da União. Brasil, 2005.

Candeia, R. A., Silva, M. C. D., Carvalho, F. J. R., Brasilino, M. G. A, Bicudo, T.C., Santos, I.M.G., Souza, A.G. **Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends**. Fuel, v. 88, ed. 4, p. 738-743, 2009.

Carvalho, H. M., Ribeiro, A. B. **Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional**. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.

Carvalho, J. F. **Combustíveis fósseis e insustentabilidade**. Ciência e cultura – Energia, ambiente e sociedade/artigos, v. 32, n. 3, p. 30-33. São Paulo, 2008.

Chuck, C. J., Bannister, C. D., Jenkins, R. W., Lowe, J. P., Davidson, M. G. **A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions**. Fuel, v. 96, p. 426–433, 2012.

Costa, R. P. M. **Análise simultânea de mono-, di-, triacilgliceróis e ésteres metílicos de ácidos graxos no biodiesel por cromatografia de exclusão por tamanho**. 2022. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Dabdoub, M. J., Bronzel, J. L., Rampin, M. A. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

Dantas, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)**. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica; Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

Embrapa. **Estabilidade oxidativa de óleos de sementes de cucurbitáceas**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 185, 2019.

EN 14112. **Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**. 2003.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética, Portal eletrônico. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br>>. Acesso em: 10/01/2025.

Focke, W. W. *et al.* **The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel**. Fuel, v. 94, p. 227–233, 2012.

Fu, J., Turn, S. Q., Takushi, B. M., Kawamata, C. L. **Storage and oxidation stabilities of biodiesel derived from waste cooking oil**. Fuel, v. 167, p. 89-97, 2016.

Galvão, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

Gebara, A., Costa, C. J., Sarat, M. **Leituras de Norbert Elias: processo civilizador, educação e fronteiras**. Eduem – Editora da Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2014.

Geris, R., Santos, N. A. C., Amaral, B. A., Maia, I. S., Castro, V. D., Carvalho, J. R. M. **Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007

GOV, Portal eletrônico. Disponível em: <<https://www.gov.br>>. Acesso em: 10/01/2025.

Hayne, G. C. et al. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (CET)**. In: Anais da Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural. Anais. Rio de Janeiro (RJ) UFRJ, 2021. Disponível em: <[https://www.even3.com.br/anais/jgmictac/315100-ESTUDO-DA-ESTABILIDADE-OXIDATIVA-DO-BIODIESEL-POR-CROMATOGRAPHIA-DE-EXCLUSAO-POR-TAMANHO-\(CET\)](https://www.even3.com.br/anais/jgmictac/315100-ESTUDO-DA-ESTABILIDADE-OXIDATIVA-DO-BIODIESEL-POR-CROMATOGRAPHIA-DE-EXCLUSAO-POR-TAMANHO-(CET))>. Acesso em: 17/11/2024.

IEA – Agência Internacional de Energia, Portal eletrônico. Disponível em: <<https://www.iea.org>>. Acesso em: 10/01/2025.

Kumar, R. V. et al. (2020). **“Métodos analíticos na produção de biodiesel”**. Em: **Valorização da biomassa para bioenergia**. Energia, meio ambiente e sustentabilidade. Kumar, R. P., Bharathiraja, B., Kataki, R., Moholkar, V. (eds). Springer, Singapura. 2019.

Leonardo, R.S., Dweck, J. & Murta Valle, M.L. **Effect of the aging temperature on soybean biodiesel oxidation, quantifying the formed gums and sediments by thermogravimetry**. J Therm Anal Calorim 142, 2049–2059, 2020.

Lôbo, I. P., Ferreira, S. L. C., Cruz, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

Lopez, D. E. et al. **Correlation of acid number with FTIR spectroscopy in biodiesel degradation studies**. Energy & Fuels, v. 23, n. 5, p. 2751–2756, 2009.

Malawer, E. G., Senak, L. **“Introduction to Size Exclusion Chromatography”**, em: **Handbook of Size Exclusion Chromatography**. Chromatographic science series, v. 69. Wu, C-S. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York. 1995.

Marin, E. P. **Espectroscopia de Infravermelho e Suas Aplicações**. 2013. 73 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro - SP, 2013.

Márquez-Ruiz, G., Holgado, F., García-Martínez, M. C., Dobarganes, M. C. **A direct and fast method to monitor lipid oxidation progress in model fatty acid methyl esters by high-performance size-exclusion chromatography**. Journal of Chromatography A, v. 1165, p. 122–127, 2007.

Meher, L. C. *et al.* **Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Brito, Y. C. **A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção do biodiesel**. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

Metrohm. 892 Professional Rancimat. 2023.

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 de Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2021.

Muñoz, M. *et al.* **Evaluation of the oxidation stability of biodiesel fuel using accelerated methods**. Fuel, v. 86, n. 17–18, p. 2671–2676, 2007.

Oliveira, D. C. S., Sousa, G. C. M., Cavalcanti, L. A. P. **Estudo da melhoria de propriedades de escoamento a frio e estabilidade oxidativa do biodiesel a partir da mistura de óleo vegetal e gordura animal**. Brazilian Journal of Development, v. 7, n. 6, p. 63226-63240, 2021.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.

Pullen, J., Saeed, K. **An overview of biodiesel oxidation stability**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 5924-5950, 2012.

Ramalho, E. F. S. M., Albuquerque, A. R., Souza, A. L. et al. **Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel.** J Therm Anal Calorim, v. 106, p. 787–791, 2011.

Santos, B. D. C. F. **Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas com o diesel através da calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC).** 2014. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** Journal of Brazilian Chemistry Society, v. 9 (3), n. 1, p. 199-210, 1998.

Sicard, M., Boulicault, J., Coulon, K., Thomasset, C., Ancelle, J. et al. **Oxidation stability of jet fuel model molecules evaluated by rapid small scale oxidation tests.** The 13th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels 2013 IASH 2013, Oct 2013, RHODES, Greece.

Silva, R. C. da et al. **Use of FTIR spectrometry for monitoring oxidative degradation of biodiesel.** Fuel, v. 97, p. 618–623, 2012.

Silverstein, R. M. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7^a ed. John Wiley & Sons Inc., 2005.

Skoog, D. A. **Princípios de Análise Instrumental.** Tradução da 5^a edição. Bookman, 2002.

Souza, L. M. **Uso de espectroscopia no infravermelho médio, calibração multivariada e seleção de variáveis na quantificação de adulterantes em biodieseis e suas misturas com diesel.** 2014. 104 f. Dissertação – Mestrado em Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

Zhou, J., Xiong, Y., Xu, S. **Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOxy method.** Fuel, v. 184, p. 808-814, 2016.