



**Vanessa Souza Breder Valente**

**Caracterização físico-química de misturas comerciais de biodiesel/diesel e avaliação da potencialidade de técnicas espectroscópicas vibracionais não convencionais no monitoramento da oxidação e hidrólise durante o armazenamento.**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Nicolás Adrián Rey

Co-orientadora: Dra. Roberta Miranda Teixeira

Rio de Janeiro

Setembro de 2016



**Vanessa Souza Breder Valente**

**Caracterização físico-química de misturas comerciais de biodiesel/diesel e avaliação da potencialidade de técnicas espectroscópicas vibracionais não convencionais no monitoramento da oxidação e hidrólise durante o armazenamento**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Nicolás Adrián Rey**

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

**Dra. Roberta Miranda Teixeira**

Co-orientadora

Ipiranga Produtos de Petróleo SA

**Prof. José Marcus de Oliveira Godoy**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Dr. Waldemar Pacheco de Oliveira Filho**

UFSC

**Dr. Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti**

INT

**Dra. Mônica Maria Jorge Vinhoza**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Dra. Carolina Fernandes de Miranda Pestana**

UFRJ

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de setembro de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Vanessa Souza Breder Valente**

Possui mestrado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2009) e graduação em Química – Bacharelado e Licenciatura – pela Universidade Federal de Juiz de Fora (2006). Desde 2007 trabalha no Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade da Ipiranga Produtos de Petróleo SA na área de biocombustíveis, combustíveis e lubrificantes.

#### Ficha Catalográfica

Valente, Vanessa Souza Breder

Caracterização físico-química de misturas comerciais de biodiesel/diesel e avaliação da potencialidade de técnicas espectroscópicas vibracionais não convencionais no monitoramento da oxidação e hidrólise durante o armazenamento / Vanessa Souza Breder Valente; orientador: Nicolás Adrián Rey; co-orientadora: Roberta Miranda Teixeira. - 2016.

131 f. : il. color ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2016.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Estabilidade oxidativa. 3. Misturas biodiesel/diesel. 4. FTIR/HATR. 5. Raman. I. Rey, Nicolás Adrián. II. Teixeira, Roberta Miranda. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho a Deus por ter me capacitado para chegar até aqui.

À minha mãe Eliete, por todo amor e carinho que me  
possibilitou transpor mais uma etapa da minha vida.

## **Agradecimentos**

Às minhas irmãs Elisa e Mayara, por todo o carinho e compreensão a minha ausência. E a minha querida sobrinha Gabriela, tão pequenina, mas que me dava forças e alegria para continuar até aqui.

À minha avó Florinda por todo amor e carinho.

Aos meus queridos amigos da Célula, por todas as orações, amor e carinho.

À querida amiga Fabiana Ururahy, por sua amizade, por ter me incentivado e pela força desde o início.

À minha querida amiga e co-orientadora Andréa Vieira, nas quais suas explicações e contribuições foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, agradeço pela amizade, apoio e incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao querido Sérgio Viscardi que me incentivou a voltar a estudar e por todo o apoio.

À minha gerente e coorientadora Roberta Teixeira que me apoiou, incentivou, sempre acreditou em mim e me deu oportunidades para continuar estudando.

Ao meu orientador Nicolás que me aceitou como aluna mesmo eu trabalhando em uma empresa e sabendo que conciliaria o trabalho com os estudos. Por todo o apoio, orientação e disponibilidade durante o desenvolvimento dessa tese.

Às amigas Mônica Vinhoza e Fernanda Burgel que me ajudaram a escolher o orientador e por todo o incentivo, auxílio e amizade.

Ao meu querido amigo Ricardo Lavandier que estudou comigo durante a preparação para a prova de admissão do doutorado.

Aos meus amigos e parceiros de estudos durante o doutorado: Letícia Lazzari, Rodrigo Gonçalves e Jefferson Rodrigues. A amizade de vocês e todo o apoio foram muito importantes durante essa jornada.

Aos técnicos Thiago, Heberth, Pedro e Mauricio que foram essenciais no desenvolvimento da parte prática desse trabalho.

Aos amigos do CTAQ pelo apoio e companheirismo.

À IPIRANGA que possibilitou a realização deste doutorado.

Ao Prof. Ricardo Aucélio que gentilmente me auxiliou no tratamento estatístico desse trabalho.

A todos os colegas da PUC-Rio que me apoiaram ao longo deste trabalho, em especial à Fátima Almeida.

Aos membros da comissão examinadora que gentilmente e com entusiasmo aceitaram fazer parte deste trabalho.

À PUC-Rio e CAPES pelas bolsas de estudos.

## Resumo

Valente, Vanessa Souza Breder; Rey, Nicolás Adrián; Teixeira, Roberta Miranda. **Caracterização físico-química de misturas comerciais de biodiesel/diesel e avaliação da potencialidade de técnicas espectroscópicas vibracionais não convencionais no monitoramento da oxidação e hidrólise durante o armazenamento.** Rio de Janeiro, 2016. 131p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Uma série de ensaios físico-químicos realizados em misturas comerciais Bx (0 %, 7 %, 20 %, e 100 % de biodiesel soja/sebo) em óleo diesel S10 e S500, bem como o desempenho de duas técnicas rápidas e ainda pouco exploradas, denominadas, espectroscopia FTIR-HATR e Raman, foram utilizadas para avaliar a estabilidade oxidativa e a hidrólise destas misturas. A adição de biodiesel ao diesel afeta negativamente a resistência ao envelhecimento das misturas resultantes. Misturas S500 são mais ácidas do que misturas S10, em concordância com o teor de água mais elevado da primeira. Testes de estabilidade oxidativa acelerada por Rancimat<sup>®</sup> mostraram que os tempos de indução das amostras de B7 e B20 são maiores do que os de B100, independente do teor de enxofre do diesel. O uso prático de FTIR-HATR para caracterizar o estágio de degradação das misturas é condicionado pelo fato de existirem duas contribuições químicas para cada uma das bandas estudadas. Por outro lado, a espectroscopia Raman representa uma técnica espectroscópica muito adequada para detectar presença de insaturações das cadeias de ácidos graxos do biodiesel. Uma vez que as espectroscopias FTIR-HATR e Raman não necessitam de preparação de amostras, são técnicas rápidas e de baixo custo, e causam baixo impacto ao meio ambiente, mais atenção pode ser dada a elas.

## Palavras-chave

Estabilidade oxidativa; misturas biodiesel/diesel; FTIR/HATR; Raman.

## Abstract

Valente, Vanessa Souza Breder; Rey, Nicolás Adrián (Advisor); Teixeira, Roberta Miranda (Co-advisor). **Physicochemical characterization of commercial biodiesel/diesel blends and potentiality evaluation of unconventional spectroscopic vibrational techniques in monitoring their oxidation and hydrolysis during storage.** Rio de Janeiro, 2016. 131p. DSc Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A series of physicochemical studies performed on Brazilian commercial Bx (0 %, 7 %, 20 %, and 100 % soybean/tallow biodiesel) mixtures in S10 and S500 oil diesel, as well as the performance of two rapid and still underexplored techniques, namely, FTIR-HATR and Raman spectroscopies, to evaluate the hydrolysis and oxidative stability of these blends are reported. The addition of biodiesel to diesel affects negatively the aging resistance of the resulting blends. S500 blends are more acidic than S10 blends, in accordance with the higher water content of the former. Rancimat™ accelerated oxidative stability tests showed that the induction times of B7 and B20 samples are greater than that of B100, independent of the sulfur content of the diesel. The practical use of FTIR-HATR to characterize the mixtures' degradation stage is conditioned by the fact that there are two chemical contributions for each of the studied bands. On the other hand, Raman spectroscopy represents a very suitable spectroscopic technique to detect the presence of unsaturations in the fatty acids chains of biodiesel. Since FTIR-HATR and Raman spectroscopies do not require sample preparation, are fast and quite low cost techniques, and cause low impact to the environment, further attention may be paid to them.

## Keywords

Oxidative Stability; Biodiesel/Diesel Blends; FTIR-HATR; Raman.



## Sumário

1 . Introdução	17
1.1. Óleo diesel	23
1.2. Biodiesel	25
1.2.1. Oxidação primária	28
1.2.2. Oxidação secundária	29
2 . Objetivos	34
2.1. Objetivo geral	34
2.2. Objetivos específicos	34
3 . Experimental – manipulação de amostras	35
3.1. Materiais e métodos	35
3.1.1. Óleo diesel	35
3.1.2. Biodiesel	38
3.1.3. Preparo das amostras	40
3.2. Instrumentação e procedimentos	43
3.2.1. Teor de água	43
3.2.2. Teor de biodiesel	44
3.2.3. Índice de iodo	45
3.2.4. Índice de acidez	46
3.2.5. Determinação de elementos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)	48
3.2.6. Estabilidade oxidativa por Rancimat <sup>®</sup>	49
3.2.7. Espectroscopia de absorção no infravermelho	50

3.2.8. Espectroscopia Raman	51
3.2.9. Equipamentos auxiliares	52
4 . Resultados e discussão	53
4.1. Teor de água por Karl Fischer	53
4.2. Índice de iodo	55
4.3. Teor de biodiesel	57
4.4. Índice de acidez	59
4.5. Determinação de elementos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)	62
4.6. Estabilidade oxidativa acelerada	63
4.7. Espectroscopia de infravermelho HATR	68
4.8. Espectroscopia Raman	86
5 . Conclusões	91
6 . Perspectivas futuras	93
7 . Referências bibliográficas	94
8 . Anexos	104
9 . Apêndice	120

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Distribuição das matérias primas para produção de biodiesel referente ao ano de 2015.	19
<b>Figura 2.</b> Reação de transesterificação para produção do biodiesel.	26
<b>Figura 3.</b> Produção <i>in situ</i> do metóxido de potássio.	26
<b>Figura 4.</b> Esquema de intermediários da transesterificação básica de óleos vegetais.	27
<b>Figura 5.</b> Reações radicalares do processo de oxidação.	29
<b>Figura 6.</b> Decomposição dos produtos primários do processo oxidativo (peróxidos). <sup>56</sup>	30
<b>Figura 7.</b> Reações entre os radicais livres e o antioxidante, onde ROO• e R• são radicais livres, AH é o antioxidante e A• é um radical inerte. Fonte: Frankel <sup>68</sup>	32
<b>Figura 8.</b> Misturas de biodiesel/diesel em diferentes percentuais acondicionadas em frascos de vidro identificados em diferentes tempos. Amostras amarelo escuro (B100), amostras amarelo claro (misturas de S10) e amostras vermelhas (misturas de S500).	41
<b>Figura 9.</b> Misturas de biodiesel/diesel em diferentes percentuais acondicionadas em frascos de vidro identificados em diferentes tempos localizados na estufa a 43 °C.	42
<b>Figura 10.</b> Equipamento titulador de Karl Fisher com forno, marca Metrohm, modelo 756 KF, forno 860.	44
<b>Figura 11.</b> Equipamento infravermelho médio com autoamostrador automático, marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100.	45
<b>Figura 12.</b> Etapas da titulação do ensaio de índice de iodo.	46
<b>Figura 13.</b> Equipamento titulador automático, marca Metrohm, modelo Titrando 836. Fonte: Metrohm.	47

<b>Figura 14.</b> Equipamento ICP OES, marca Perkin-Elmer, modelo P1000.	49
<b>Figura 15.</b> Equipamento Rancimat <sup>®</sup> , marca Metrohm, modelo 893 (à direita) e detalhamento do ensaio ao lado esquerdo da figura.	50
<b>Figura 16.</b> Equipamento infravermelho médio com acessório HATR, marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100.	51
<b>Figura 17.</b> Equipamento Raman, marca PerkinElmer, modelo Station 400.	52
<b>Figura 18.</b> Teor de água para o biodiesel (B100) e para as misturas de biodiesel/diesel (S10 e S500) para as 24 semanas do experimento - A: 100 % de biodiesel (B100); B: 20 % de biodiesel (B20); C: 7 % de biodiesel (B7) e D: 0 % de biodiesel (B0). As barras de erro foram calculadas a partir dos desvios padrão.	54
<b>Figura 19.</b> Valores de acidez de biodiesel/misturas de diesel antes e após o envelhecimento a 43 °C.	62
<b>Figura 20.</b> A:cálculo manual do período de indução e B:cálculo automático do período de indução através da determinação da derivada segunda.	64
<b>Figura 21.</b> Variação na estabilidade à oxidação de misturas (S10 e S500) e biocombustível (B100) no início ( $t_0$ ) e no fim ( $t_{24}$ ) dos experimentos, com os valores mínimos especificados nas Resoluções da ANP.	65
<b>Figura 22.</b> Estabilidade oxidativa das misturas (S10 x S500) e do biodiesel (B100) para as 24 semanas – A: 100 % biocombustível (B100), B: 20 % biocombustível (B20); C: 7 % biocombustível (B7).	67
<b>Figura 23.</b> Espectros sobrepostos no infravermelho médio (FTIR-HATR) de misturas de diesel S10 contendo diferentes percentuais de biodiesel em $t_0$ . Destaques: um <i>zoom</i> da banda da carbonila do éster ( $1746\text{ cm}^{-1}$ ), selecionada para determinação do teor de biodiesel (esquerda) e a curva analítica da intensidade da banda em função do teor de biodiesel na mistura (à direita).	69
<b>Figura 24.</b> Espectros sobrepostos no infravermelho médio (FTIR-HATR) de misturas de diesel S500 contendo diferentes percentuais de biodiesel em $t_0$ . Destaques: um <i>zoom</i> da banda da carbonila do éster ( $1746\text{ cm}^{-1}$ ), selecionada para análise (esquerda) e a curva analítica da intensidade	

- da banda em função do teor de biodiesel na mistura (à direita). 70
- Figura 25.** Espectros comparativos FTIR-HATR, com as principais bandas distintas destacadas, de biodiesel (B100) e diesel isento de biodiesel (B0 S500) antes do processo de envelhecimento. 71
- Figura 26.** Espectros sobrepostos de FTIR-HATR (ênfase especial é dada à banda em  $3009\text{ cm}^{-1}$ ) de misturas diesel S10 e S500 contendo diferentes percentuais de biodiesel, em  $t_0$ . As curvas analíticas correspondentes de intensidade em função do teor de biodiesel na mistura são exibidas à direita de cada espectro. 72
- Figura 27.** Variação da razão  $I_{2854}/I_{1746}$  para misturas de combustíveis (S10 x S500) e razão  $I_{2854}/I_{1741}$  para o biocombustível, mantidas a  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$  - A: 7 % de biocombustíveis (B7); B: 20 % de biocombustível (B20) e C: 100 % de biocombustível (B100). 75
- Figura 28.** Gráfico da relação entre a razão das intensidades  $I_{2854}/I_{1746}$  (FTIR-HATR) e o teor de água por Karl Fischer ao longo do envelhecimento - A: B7 S10 e B7 S500; B: B20 S10 e B20 S500. 77
- Figura 29.** Variação da relação  $I_{2854}/I_{3009}$  para misturas de combustíveis (S10 x S500) e biocombustíveis (B100) mantida a  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$  - A: 7 % de biocombustível (B7); B: 20 % de biocombustível (B20) e C: 100 % de biocombustível (B100). 79
- Figura 30.** Gráfico da relação entre a razão  $I_{2854}/I_{3009}$  e a estabilidade oxidativa ao longo do envelhecimento. 81
- Figura 31.** Espectros comparativos de FTIR-HATR da mistura B7 S500 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 82
- Figura 32.** Espectros comparativos de FTIR-HATR do B100 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 82
- Figura 33.** Foto do resíduo formado após o ensaio de Rancimat<sup>®</sup> da amostra B20 S10 (realizado em duplicata) no tempo 6 semanas. 83

- Figura 34.** Espectros comparativos da mistura B20 S10 e do resíduo formado após o ensaio de oxidação acelerada por Rancimat<sup>®</sup> no tempo 18 semanas com destaque para as bandas que surgiram e desapareceram durante a formação do resíduo. Destaque: um *zoom* para o “ombro” em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . 84
- Figura 35.** Mecanismo de oxidação dos ácidos oleicos a hidroperóxidos.<sup>68</sup> 85
- Figura 36.** Mecanismo de formação de produtos secundários.<sup>68</sup> 86
- Figura 37.** Espectros comparativos do espalhamento Raman das amostras de diesel (B0 S10 e B0 S500) e biodiesel (B100), antes do envelhecimento ( $t_0$ ). Algumas bandas específicas são destacadas. 87
- Figura 38.** Espectros sobrepostos de Raman (enfoque especial é dado às bandas em  $1659\text{ cm}^{-1}$  e  $3014\text{ cm}^{-1}$ ) de misturas diesel S10 contendo diferentes percentuais de biodiesel, em  $t_0$ . As curvas analíticas correspondentes de intensidade em função do teor de biodiesel na mistura são exibidas à direita de cada espectro. O perfil correspondente a misturas S500 é semelhante à representada na figura. 88
- Figura 39.** Variação razão de intensidade do Raman - A:  $I_{2853}/I_{1659}$  e B:  $I_{2853}/I_{3014}$  para as misturas de combustível (B20 S10 e B20 S500) armazenadas a  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 89
- Figura 40.** Espectros Raman das misturas B20 S10 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 90
- Figura 41.** Espectros Raman das misturas B20 S500 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 90

## Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Composição química média de óleos e gorduras (% m m <sup>-1</sup> ).	20
<b>Tabela 2.</b> Relação entre as propriedades do diesel e suas consequências.	24
<b>Tabela 3.</b> Características físico-químicas do óleo diesel A - S10.	36
<b>Tabela 4.</b> Características físico-químicas do óleo diesel A - S500.	37
<b>Tabela 5.</b> Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) - altera de acordo com a região do país e época do ano.	37
<b>Tabela 6.</b> Características físico-químicas do biodiesel metílico 100 % óleo de soja.	38
<b>Tabela 7.</b> Características físico-químicas do biodiesel metílico 100 % sebo.	39
<b>Tabela 8.</b> Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) - altera de acordo com a região do país e época do ano.	39
<b>Tabela 9.</b> Grade de amostras preparadas para as 24 semanas de estudo.	40
<b>Tabela 10.</b> Grade de ensaios para cada tempo do experimento (em semanas).	43
<b>Tabela 11.</b> Índice de iodo analisados no início (t <sub>0</sub> ) e fim (t <sub>24</sub> ) dos experimentos.	55
<b>Tabela 12.</b> Teor de biodiesel analisados no início (t <sub>0</sub> ) e fim (t <sub>24</sub> ) dos experimentos e os cálculos para o teste de Wilcoxon.	58
<b>Tabela 13.</b> Teor de água e índice de acidez, analisados no início (t <sub>0</sub> ) e fim (t <sub>24</sub> ) dos experimentos para as misturas estudadas.	60

## Lista de Abreviaturas

HATR	Reflectância Total Atenuada – Horizontal
ATR	Reflectância Total Atenuada
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
IR	Infravermelho
ABNT NBR	Associação Brasileira de Normas Técnica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DIN EN	<i>European Normalisation</i>
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
TAN	Índice de acidez, do inglês <i>Total Acid Number</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
PLSR	<i>Partial Least Squares Regression</i>
ZnSe	Selenito de Zinco
CFPP	Ponto de entupimento de filtro a frio, do inglês <i>Could Filter Plugging Point</i>
CCD	Dispositivo de carga acoplada, do inglês <i>Charge Coupled Device</i>
OSI	Índice de Estabilidade Oxidativa, do inglês <i>Oxidative Stability Index</i>
mL	Mililitro
L	Litro
min	Minuto
h	Hora
g	Gramma
PG	Propil-galato