

4. Resultados e discussão

Com o objetivo de avaliar e compreender o mecanismo de reação, assim como os produtos gerados durante o processo de oxidação, alguns parâmetros foram monitorados.

4.1. Teor de água por Karl Fischer

A Figura 18 mostra o teor de água absorvida medido no decorrer dos experimentos. Como pode ser observado, as amostras de biodiesel absorvem uma grande quantidade de água. Isto pode ser atribuído à sua elevada higroscopicidade.⁷⁷ Neste sentido, como esperado, as amostras com maior teor de biodiesel tiveram um maior aumento no teor de água. No final dos experimentos, a amostra B100 mostrou um aumento de 430 % no teor de água, em comparação com o valor inicial, enquanto que a amostra B20 aumentou a sua quantidade de água absorvida em cerca de 70 % e a amostra B7, em apenas 19 %. Cabe comentar que a diminuição observada em todas as amostras analisadas no tempo t_6 foi devido a um problema de ordem experimental enfrentado naquela semana.

Como pode ser observado nas Figuras 18B, C e D, o teor de água das misturas contendo diesel S500, bem como o de diesel S500, são maiores do que o do diesel S10, quando comparado às amostras de mesmo percentual de biodiesel. Isto sugere que a absorção de água é um processo não apenas associado à presença de biodiesel, mas também a natureza do diesel utilizado. No processo de remoção de componentes sulfurados do diesel, as olefinas polares, aromáticos, componentes fenólicos e amínicos, também são removidos do combustível, levando a um aumento na saturação. Isso faz com que o diesel S10 fique "menos polar", e, portanto, reduz a sua capacidade de se incorporar à água. Em trabalho realizado por Teixeira e Cortás (resultados não publicados) foi demonstrada a maior afinidade do diesel S500 pela água e a maior facilidade do diesel S10 em separar-se desta.

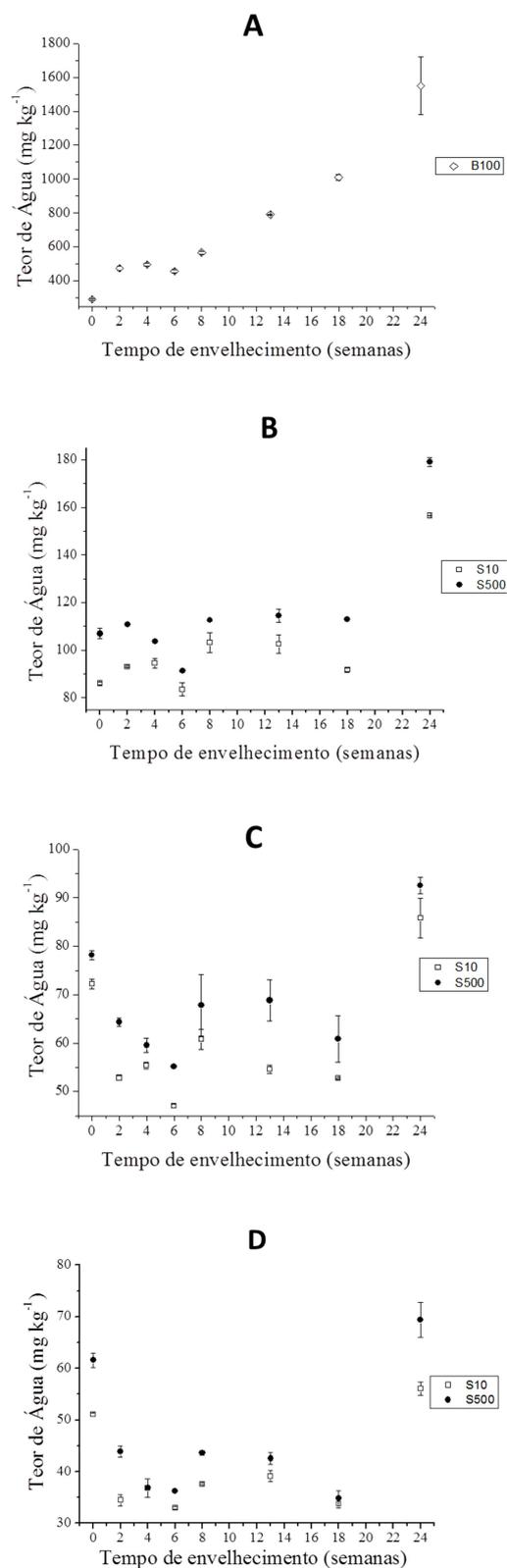


Figura 18. Teor de água para o biodiesel (B100) e para as misturas de biodiesel/diesel (S10 e S500) para as 24 semanas do experimento - A: 100 % de biodiesel (B100); B: 20 % de biodiesel (B20); C: 7 % de biodiesel (B7) e D: 0 % de biodiesel (B0). As barras de erro foram calculadas a partir dos desvios padrão.

4.2. Índice de iodo

O índice de iodo é o método mais utilizado a fim de quantificar insaturações. Índice de iodo descrito na norma DIN EN 14111 é aplicado apenas para amostras de B100⁷⁵ e, por isso, este ensaio não foi realizado nas demais amostras. Os resultados obtidos no estudo do B100 (Tabela 11) indicaram uma ligeira diminuição (cerca de 5 %) no teor de insaturação ao longo do envelhecimento. Esta redução no índice de iodo pode sugerir a oxidação progressiva de ácidos poli-insaturados de cadeia longa no decorrer do armazenamento.

Tabela 11. Índice de iodo analisados no início (t_0) e fim (t_{24}) dos experimentos.

Índice de iodo* (g I ₂ /100 g)	t_0	t_{24}
B100 x	108	103
	108	102
	107	102
B100 y	107	103
	108	103
	107	102

*x e y são as duplicatas

As comparações para o índice de iodo do B100 foram feitas através de testes de hipóteses, utilizando o teste t-Student para comparação entre as médias dos grupos (t_0 e t_{24}) e o teste-F⁷⁸ para comparação entre as variâncias.

Para o cálculo da variância foi utilizada a Equação 3:

$$S^2 = \frac{(\sum_i^N (X - \bar{X})^2)}{n-1} \quad (3)$$

Onde:

S^2 : variância

X: valor da variável independente

\bar{X} : média dos resultados

n: número de leituras realizadas

Posteriormente foi realizado o teste-F (Equação 4), admitindo as seguintes hipóteses:

Hipótese nula: $H_0: S_1^2 = S_2^2$

Hipótese alternativa: $H_1: S_1^2 \neq S_2^2$

A hipótese nula afirma que as variâncias são estatisticamente equivalentes, ou seja, não existe diferença significativa entre os dois grupos (t_0 e t_{24}). Já a hipótese alternativa, diz que existe diferença significativa entre eles.

Teste F:

$$\text{Teste-F: } F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (4)$$

Onde:

S_1^2 : maior variância

S_2^2 : menor variância

$$F_{\text{calculado}} = 0,240/0,208 = 1,15$$

$$F_{\text{tabelado}} = 0,198$$

Como o $F_{\text{calculado}}$ é maior do que o F_{tabelado} , verifica-se que as variâncias são estatisticamente diferentes para um nível de 95 % de confiança. Posteriormente, as médias dos resultados obtidas pelos grupos (t_0 e t_{24}) foram comparadas, utilizando-se o teste t-Student (Equação 5)⁷⁸ para 10 graus de liberdade.

Hipótese nula: $H_0: \mu_1 = \mu_2$

Hipótese alternativa: $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$

Teste t-Student:

$$t_{\text{calc}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2}} \quad (5)$$

Onde:

\bar{x}_1 : média dos resultados em t_0

\bar{x}_2 : média dos resultados em t_{24}

S_1^2 : variância em t_0

S_2^2 : variância em t_{24}

n_1 : número de leituras realizadas em t_0

n_2 : número de leituras realizadas em t_{24}

$$t_{\text{calculado}} = 17,605$$

$$t_{\text{tabelado}} = 2,228$$

A hipótese nula foi rejeitada, pois foi encontrado um $t_{\text{calculado}}$ maior do que o t_{tabelado} , mostrando que há uma diferença estatisticamente significativa entre os resultados do início (t_0) e do fim dos experimentos (t_{24}). Isto é comprovado por trabalhos anteriores, tais como o experimento de Souza *et al.*,⁷⁹ em que os autores observaram que o índice de iodo de amostras de biodiesel de soja reduziram de 103 para 95 g I₂/100 g após 30 dias de armazenamento.

4.3. Teor de biodiesel

Para o parâmetro teor de biodiesel, um teste não-paramétrico emparelhado (o teste de Wilcoxon),⁷⁸ onde a média das amostras antes e após o envelhecimento (t_0 e t_{24}) mostrados na Tabela 12 foram estatisticamente comparadas a um nível de 95 % de confiança. As amostras B0 (com 0 % de biodiesel) foram desconsideradas do tratamento estatístico.

Hipótese nula: $H_0: t_0 = t_{24}$ Não existe diferença significativa entre os dois grupos (t_0 e t_{24})

Hipótese alternativa: $H_1: t_0 \neq t_{24}$ Existe diferença significativa entre os dois grupos (t_0 e t_{24})

Tabela 12. Teor de biodiesel analisados no início (t_0) e fim (t_{24}) dos experimentos e os cálculos para o teste de Wilcoxon.

Teor de biodiesel* (% por volume)	t_0	t_{24}	Diferença (t_0-t_{24}) números em ordem crescente sem considerar sinal	Colocação	Rank	Sinal do rank	
B20 S500 y	19,56	19,60	-0,04	1°	1	-1	
B20 S500 x	19,64	20,20	-0,56	2°	2	-2	
B7 S10 y	6,96	7,53	-0,57	3°	4	-4	
B7 S10 x	6,97	7,54	-0,57	4°	4	-4	
B7 S500 y	6,76	7,33	-0,57	5°	4	-4	
B7 S500 x	6,77	7,50	-0,73	6°	6	-6	
B100 y	102,80	100,63	2,17	7°	7	7	
B20 S10 y	20,07	22,35	-2,28	8°	8	-8	
B100 x	103,60	106,01	-2,41	9°	9	-9	
B20 S10 x	20,21	22,90	-2,69	10°	10	-10	
*x e y são as replicatas						Soma dos números positivos do rank (T_{calc})	7

para $n=10$

$$T_{calculado} = 7$$

$$T_{tabelado} = 8$$

$$T_{cal} < T_{tab} : \text{rejeitar } H_0$$

Com base no tratamento estatístico aplicado conclui-se que não existe diferença significativa entre os dois grupos t_0 e t_{24} , pois o $T_{calculado}$ (= 7) é menor que o $T_{tabelado}$ (= 8), para um nível de 95 % de confiança.

4.4. Índice de acidez

Existem duas principais vias abióticas de degradação do biodiesel: oxidação e hidrólise. O índice de acidez é um indicador do progresso da hidrólise. A água hidrolisa o biodiesel para formar os ácidos carboxílicos livres. No presente estudo, não há variações significativas dos resultados do índice de acidez encontrados entre os tempos inicial e final nem para as misturas nem para as amostras de diesel, com exceção da amostra B20 S500, para a qual houve um aumento significativo. No entanto, as amostras de B100 mostraram um aumento significativo, cerca de sete vezes.

Estes resultados estão de acordo com a literatura. Por exemplo, El Boulifi *et al.*⁸⁰ observaram que o valor ácido do biodiesel de milho aumentava (cerca de três vezes) após seis meses de armazenagem à temperatura ambiente. As diferenças encontradas entre este estudo e o presente trabalho podem ser atribuídas à temperatura de armazenamento na qual as amostras foram submetidas, pois a temperatura desempenha um papel crucial na degradação do biocombustível. Pode-se também atribuir as discrepâncias entre os resultados encontrados às diferentes matrizes utilizadas nos trabalhos e conseqüentemente aos diferentes conteúdos de ácidos graxos das amostras estudadas, enquanto El Boulifi *et al.* utilizaram biodiesel de milho, neste trabalho foi utilizado uma mistura de biodiesel de soja e sebo.

Deve-se ressaltar que a diferença dos valores de índice de acidez entre o tempo inicial (t_0) e o tempo final do experimento, ou seja, 24 semanas de estocagem, se correlacionam muito bem com o teor de água das amostras. A Tabela 13 mostra os valores para o teor de água analisado pelo método de titulação coulométrica por Karl Fischer e o índice de acidez, nos tempos inicial e final. Pode-se observar um significativo aumento do teor de água para as amostras de B100, para as quais também se observa um aumento considerável no índice de acidez. Contudo, o mesmo não se verifica para as misturas, independente do teor de biodiesel e conteúdo de enxofre.

Tabela 13. Teor de água e índice de acidez, analisados no início (t_0) e fim (t_{24}) dos experimentos para as misturas estudadas.

Ensaio	Teor de água Karl Fischer (mg kg ⁻¹)		Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	
	t_0	t_{24}	t_0	t_{24}
B100 x	294 ± 13	1671 ± 36	0,29 ± 0,11	2,29 ± 0,25
B100 y	290 ± 13	1432 ± 33	0,30 ± 0,11	2,01 ± 0,23
B20 S500 x	109 ± 7	178 ± 9	0,10 ± 0,07	0,15 ± 0,08
B20 S500 y	105 ± 7	180 ± 10	0,10 ± 0,07	0,15 ± 0,08
B20 S10 x	86 ± 6	156 ± 9	0,08 ± 0,06	0,08 ± 0,06
B20 S10 y	86 ± 6	157 ± 9	0,08 ± 0,06	0,08 ± 0,06
B7 S500 x	79 ± 6	91 ± 6	0,06 ± 0,06	0,07 ± 0,06
B7 S500 y	78 ± 6	94 ± 6	0,06 ± 0,06	0,07 ± 0,06
B7 S10 x	72 ± 5	89 ± 6	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,04
B7 S10 y	73 ± 6	83 ± 6	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,04
B0 S500 x	63 ± 5	67 ± 5	0,04 ± 0,05	0,02 ± 0,04
B0 S500 y	61 ± 5	72 ± 6	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,05
B0 S10 x	51 ± 4	55 ± 5	0,02 ± 0,04	0,02 ± 0,04
B0 S10 y	51 ± 4	57 ± 5	0,02 ± 0,04	0,03 ± 0,04

*x e y são as replicatas

NOTA As respectivas reprodutibilidades de cada método estão incluídas nos resultados.

A Figura 19 mostra que, embora não haja diferenças significativas entre os índices de acidez das misturas Bx nos tempos iniciais (t_0) e finais (t_{24}), uma tendência pode ser detectada: quanto maior o percentual de biodiesel maior o índice de acidez.

Geralmente, o índice de acidez aumenta com o envelhecimento, o que foi melhor observado nas misturas de diesel S500, o que pode ser atribuído a remoção de componentes sulfurados nas misturas S10 que reduziu a sua capacidade de incorporar à água. Verifica-se também na amostra que continha uma percentagem mais elevada de biodiesel (B20 S500) que corresponde à mistura de maior higroscopicidade.

Atualmente, não há limite de acidez estabelecido para o diesel utilizado no Brasil, entretanto a especificação norte-americana, ASTM D7467 para misturas de biodiesel B6 a B20 com o diesel S15 e S500, estabelece o limite máximo de acidez de $0,3 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Pode-se concluir que os valores de acidez determinados para as misturas não conduziria à redução da qualidade do combustível, não causando assim problemas relativos ao seu uso.⁸¹

As curvas de titulação do índice de acidez para as diferentes misturas apresentam perfis semelhantes e encontram-se nas Figuras A.30 e A.31 do Anexo.

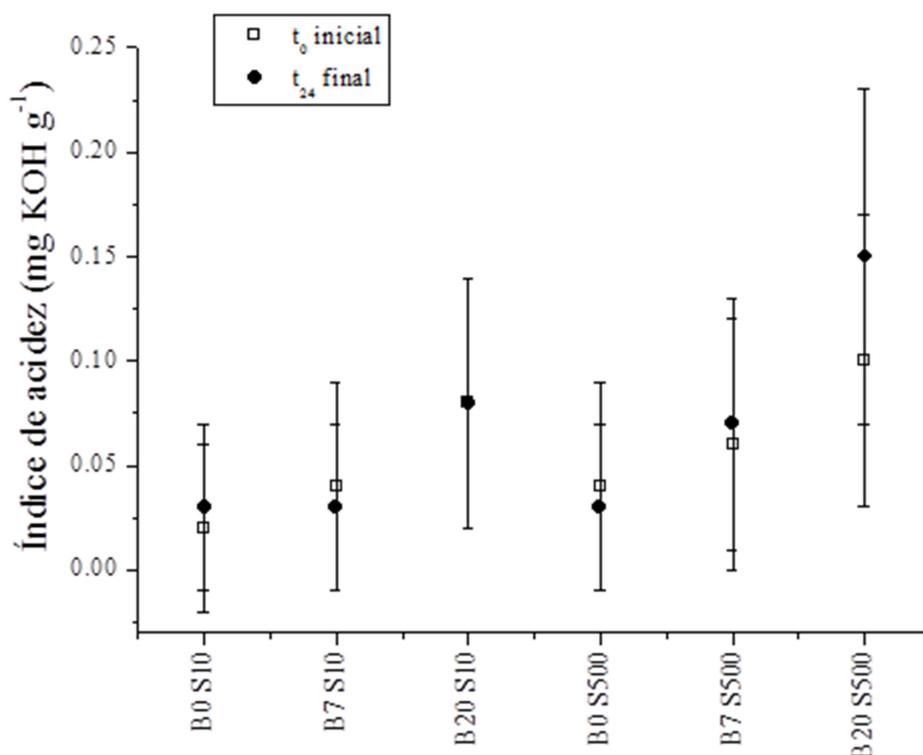


Figura 19. Valores de acidez de biodiesel/misturas de diesel antes e após o envelhecimento a 43 °C.

As barras de erro são calculados a partir da reprodutibilidade da ASTM D664.⁷²

4.5. Determinação de elementos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Os componentes metálicos dos sistemas de distribuição e armazenamento podem levar a contaminação do biodiesel. A presença de metais é indesejável mesmo em pequenas concentrações, pois estes desempenham um papel relevante como catalisadores na oxidação do biodiesel.

Os ensaios de ICP OES mostraram a presença de sódio e cálcio provenientes da produção do biodiesel, mas os valores encontrados estão abaixo dos limites máximos para o biodiesel estabelecidos na Resolução ANP nº 45/2014,⁴⁷ Outros metais estão presentes em concentrações ultra-baixas (traços), sendo a maior parte deles abaixo do limite de detecção do método (Tabela A.1 do Anexo), exceto o cálcio e magnésio que apresentaram uma redução significativa entre os tempos inicial (t_0) e final (t_{24}). Essa redução pode ser devido aos metais

terem sido adsorvidos pelo frasco de vidro, ou a problemas na homogeneização durante a amostragem.

4.6. Estabilidade oxidativa acelerada

O ensaio de estabilidade oxidativa acelerada - Rancimat[®] - determina a reserva antioxidante da amostra. A norma DIN EN 15751⁷⁰, pode ser aplicada a ambas as amostras de biodiesel (B100) e a misturas de biodiesel/diesel, desde que contenham, pelo menos, 2% em volume de biocombustível. Devido a isso, não foi realizado este ensaio às amostras B0. A Resolução ANP n° 45/2014⁴⁷ menciona que a estabilidade oxidativa (Rancimat[®]) para o biodiesel deve ser de pelo menos 8 horas. Enquanto a Resolução ANP n° 2/2011⁸², então vigente*, estabelece um mínimo de 20 horas para a estabilidade oxidativa de misturas B6-B20 utilizando a norma DIN EN 15751.⁷⁰

A Figura 20 A e B mostram, respectivamente, o cálculo manual do período de indução e o cálculo automático através da determinação da derivada segunda. O valor do período de indução ou índice de estabilidade oxidativa (OSI, do inglês *oxidative stability index*) é determinado após a condutividade da água aumentar vertiginosamente, devido à liberação de produtos do processo de oxidação.

*A Resolução ANP n° 2/2011 foi revogada e em 23/06/2016 entrou em vigor a Resolução ANP n° 30/2016 que contempla misturas Bx-B30, mantendo a especificação da estabilidade oxidativa de no mínimo de 20 horas.

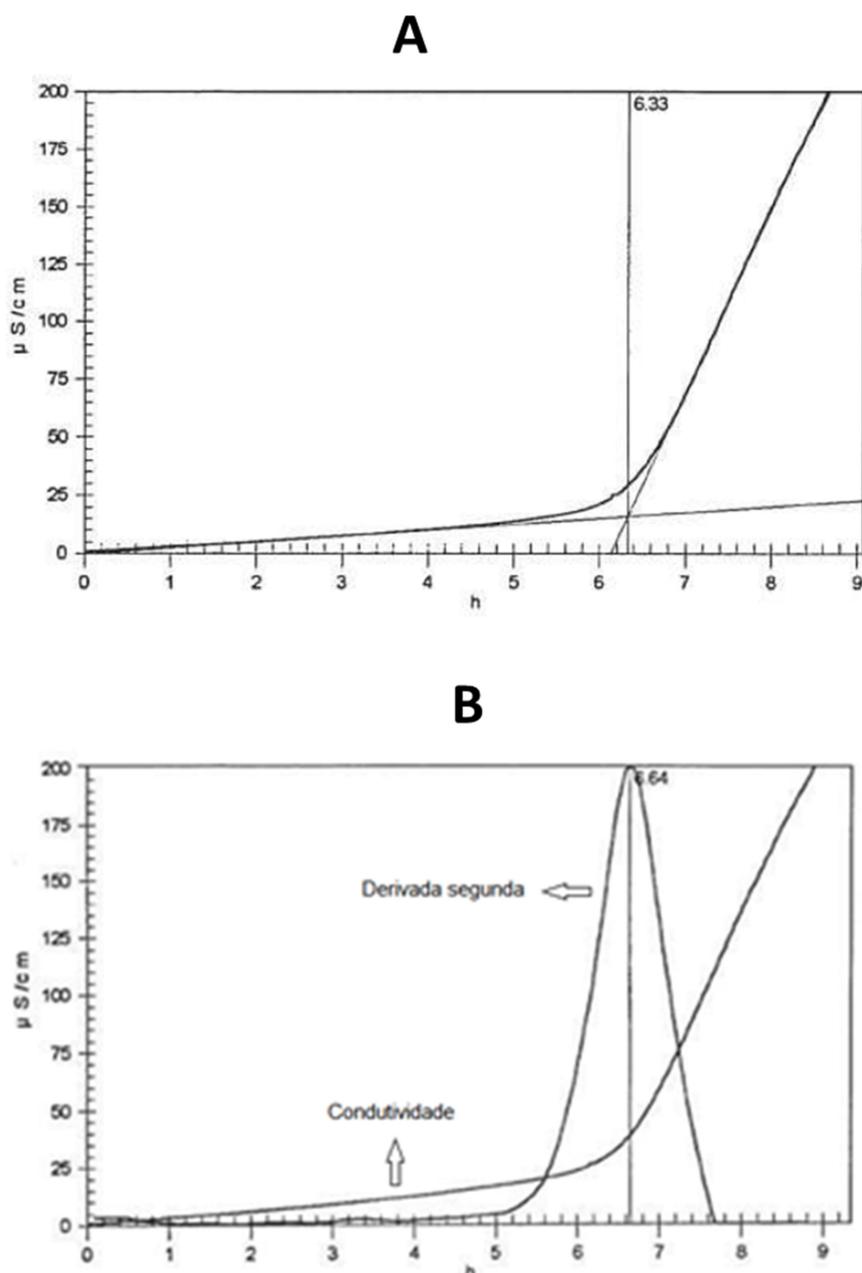


Figura 20. A:cálculo manual do período de indução e B:cálculo automático do período de indução através da determinação da derivada segunda.

Fonte: EN 14112, 2003.

A Figura 21 apresenta a variação na estabilidade à oxidação para misturas (S10 e S500) e biocombustíveis (B100) no início (t_0) e no fim dos experimentos (t_{24}), analisadas segundo a norma DIN EN 15751⁷⁰. Misturas B7 têm valores mais

elevados do que o especificado na Resolução ANP n° 2/2011,⁸² mesmo no final da experiência (após 24 semanas de armazenamento a 43 °C), o que indica que estas misturas atendem os limites da Resolução ANP n° 2/2011⁸². Por outro lado, os tempos de indução das misturas B20 são menores que o mínimo especificado, mesmo no início das experiências.

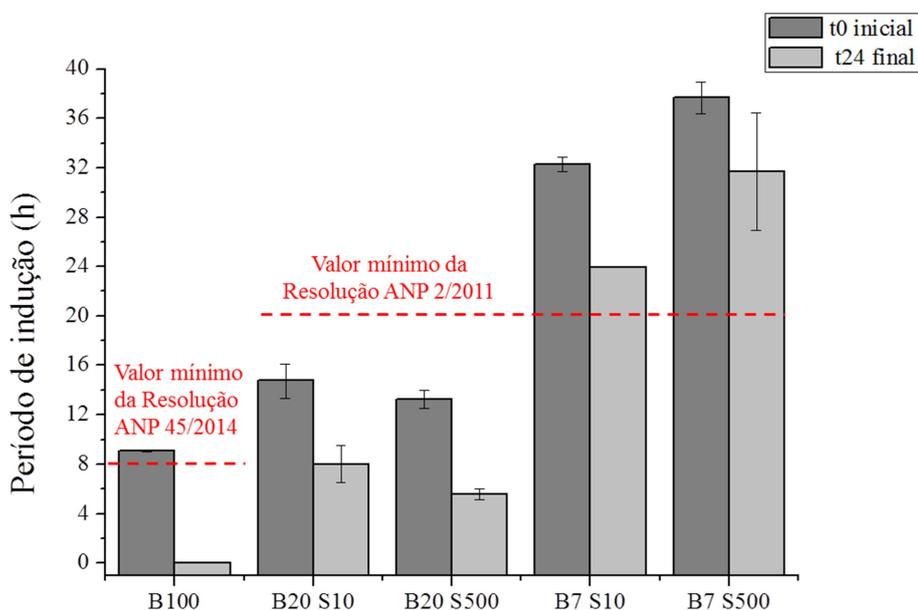


Figura 21. Variação na estabilidade à oxidação de misturas (S10 e S500) e biocombustível (B100) no início (t_0) e no fim (t_{24}) dos experimentos, com os valores mínimos especificados nas Resoluções da ANP.

As barras de erro foram calculadas a partir do desvio padrão.

Pode-se observar na Figura 22A uma redução de 27 % no período de indução das amostras B100 logo após 2 semanas de estocagem, estando abaixo de 8 horas, e portanto não atendendo à especificação da Resolução ANP n° 45/2014.⁴⁷ Em t_8 , isto é, após 8 semanas de armazenamento, o valor do período de indução atinge o valor de 0,01 hora, mantendo-se assim até o fim dos experimentos. Isto pode ser atribuído a duas razões diferentes. Em primeiro lugar, à higroscopicidade do biodiesel, desde que a água absorvida pelas amostras hidrolisa os ésteres de ácidos graxos presentes na mesma e, por conseguinte, contribui para uma redução na estabilidade oxidativa. Os resultados do período de indução estão de acordo com o teor de água nas amostras do presente trabalho. Em segundo lugar, e talvez mais importante, a maior quantidade de insaturações

nas amostras de alto teor de biodiesel, já que ligações duplas constituem pontos facilmente suscetíveis a processos de oxidação.

As Figuras 22B e C correspondem aos teores de 20 % e 7 % de biodiesel, respectivamente. Em ambas as amostras, pode-se observar um ligeiro aumento nos períodos de indução entre o início do experimento (t_0) e a segunda semana (t_2), o que não foi observado nas amostras B100. Esse fato pode ser explicado considerando-se que o diesel presente na mistura possui compostos voláteis. No teste de Rancimat[®], a amostra é submetida a um aquecimento e verifica-se o aumento da condutividade elétrica, em decorrência dos vapores formados pela oxidação das amostras. No início do experimento, os compostos voláteis do diesel ainda estavam presentes, o que ocasionou uma falsa resposta do teste, pois o aumento na condutividade elétrica pode ter sido devido não somente à oxidação, que produz ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, mas também aos compostos voláteis presentes no diesel. As amostras, depois de submetidas ao aquecimento a 43 °C, perderam os compostos voláteis do diesel e, portanto, o teste de Rancimat[®] indicou somente o aumento da condutividade elétrica em função da oxidação do biodiesel.

A partir da segunda semana (t_2), observou-se uma tendência de redução nos valores do período de indução, contudo, muito menos acentuada nas misturas B7 e B20 do que nas amostras B100. Essa ligeira redução pode ser atribuída ao menor teor de biodiesel, e conseqüentemente, ao menor conteúdo de insaturações. Por exemplo, a amostra B7 S10 sofreu uma redução de 46 % no valor do período de indução, enquanto a amostra B20 S10 apresentou uma redução de 55 %, entre a segunda e a última semana do experimento. Esses dados estão de acordo com os resultados de índice de acidez e do teor de água, que mostram que amostras com 20 % de teor de biodiesel sofreu maior oxidação do que as amostras com 7 % de biodiesel.

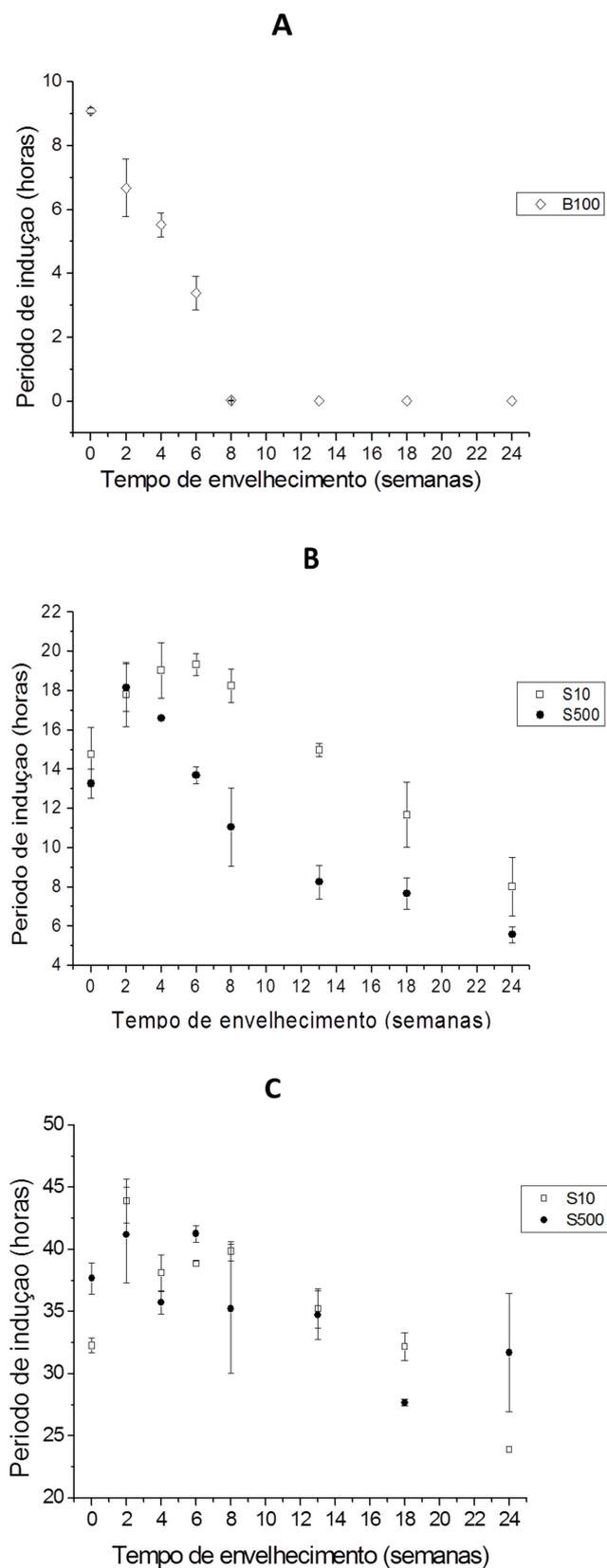


Figura 22. Estabilidade oxidativa das misturas (S10 x S500) e do biodiesel (B100) para as 24 semanas – A: 100 % biocombustível (B100), B: 20 % biocombustível (B20); C: 7 % biocombustível (B7).

A norma ASTM D4625 menciona que cada semana a 43 °C corresponde a um mês de armazenagem a 25 °C.⁶⁹ Assumindo que aceitamos esta relação para as misturas estudadas, apenas as misturas B7 seriam os combustíveis aceitáveis, por estarem com os resultados dentro dos limites estabelecidos na Resolução ANP nº 2/2011.⁸²

Embora a condição de teste da ASTM D4625⁶⁹ a 43 °C possa não ser apropriada para amostras B100 (o teste foi desenvolvido para avaliar a estabilidade dos combustíveis derivados do petróleo), as reações que ocorrem em misturas contendo diesel, as temperaturas típicas de armazenamento são, aparentemente, a mesma daqueles que ocorrem a 43 °C. Bondioli *et al.*⁸³ compararam os resultados de ensaios D4625 por armazenagem durante um ano em barris a 43 °C e em condições ambientais. Os resultados para o estudo a temperatura ambiente mostraram degradação modesta, enquanto que na temperatura da D4625 (43 °C) os resultados dos experimentos revelaram níveis significativos de degradação do combustível, indicando que as reações de deterioração que ocorrem no B100 são aceleradas muito mais através do aumento da temperatura do que aquelas que acontecem nos combustíveis diesel convencionais.

Portanto, a estabilidade oxidativa das misturas B7 e B20, independente do teor de enxofre no diesel, é maior do que a do B100. As misturas B7 têm uma estabilidade oxidativa superior a misturas B20. Estes resultados, assim como outros dados da literatura, suportam a ideia de que a estabilidade do biodiesel, e não as propriedades do diesel, é o principal fator que impacta a estabilidade das misturas durante o seu armazenamento.

4.7. Espectroscopia de infravermelho HATR

Os espectros de infravermelho médio de uma série de misturas de biodiesel/diesel (S10 e S500), preparadas a fim de avaliar a qualidade da curva analítica derivada do FTIR-HATR, são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Todas as medições foram obtidas em t_0 (sem envelhecimento) e constituem o perfil vibracional típico de misturas biocombustível/combustível antes da oxidação das amostras.

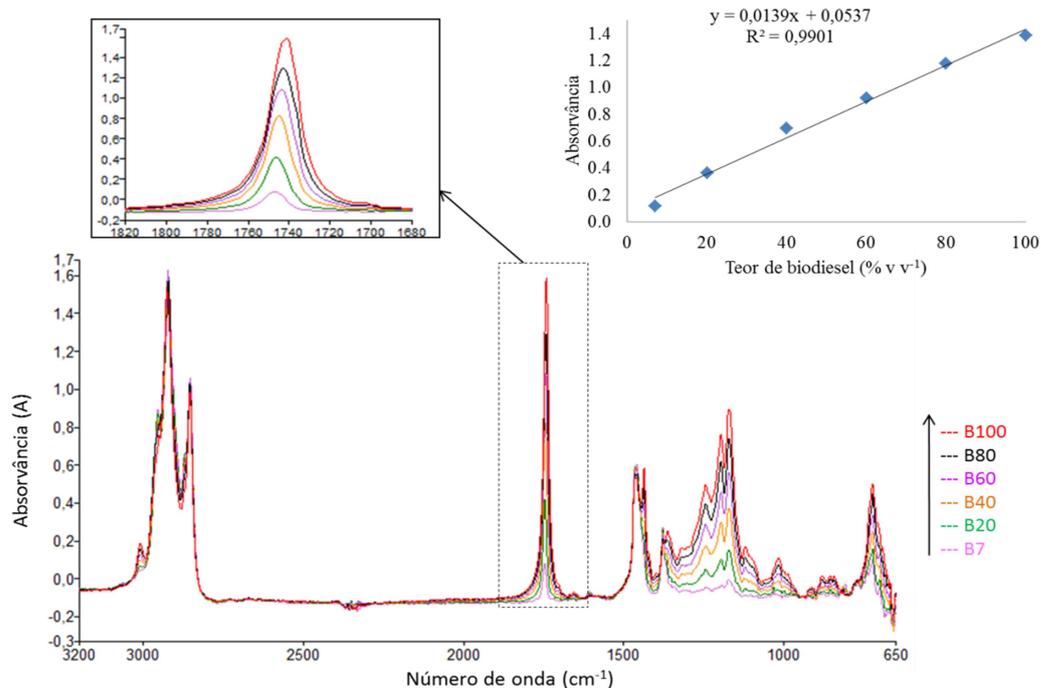


Figura 23. Espectros sobrepostos no infravermelho médio (FTIR-HATR) de misturas de diesel S10 contendo diferentes percentuais de biodiesel em t_0 . Destaques: um *zoom* da banda da carbonila do éster (1746 cm^{-1}), selecionada para determinação do teor de biodiesel (esquerda) e a curva analítica da intensidade da banda em função do teor de biodiesel na mistura (à direita).

O coeficiente de determinação da curva analítica da mistura S10 foi de 0,9901, e para a mistura S500 foi de 0,9914, o que indica que a técnica de FTIR-HATR demonstrou-se viável para quantificar ésteres (e, portanto, biodiesel) nas misturas. Para as misturas S10 obteve-se a equação linear $y = 0,0139x + 0,0537$, enquanto para as misturas S500 (Figura 24) a regressão linear foi $y = 0,0146x + 0,0954$.

Os coeficientes angulares referentes às misturas S10 e S500 são praticamente iguais, o que significa que o método tem a mesma sensibilidade para ambos os teores de enxofre.

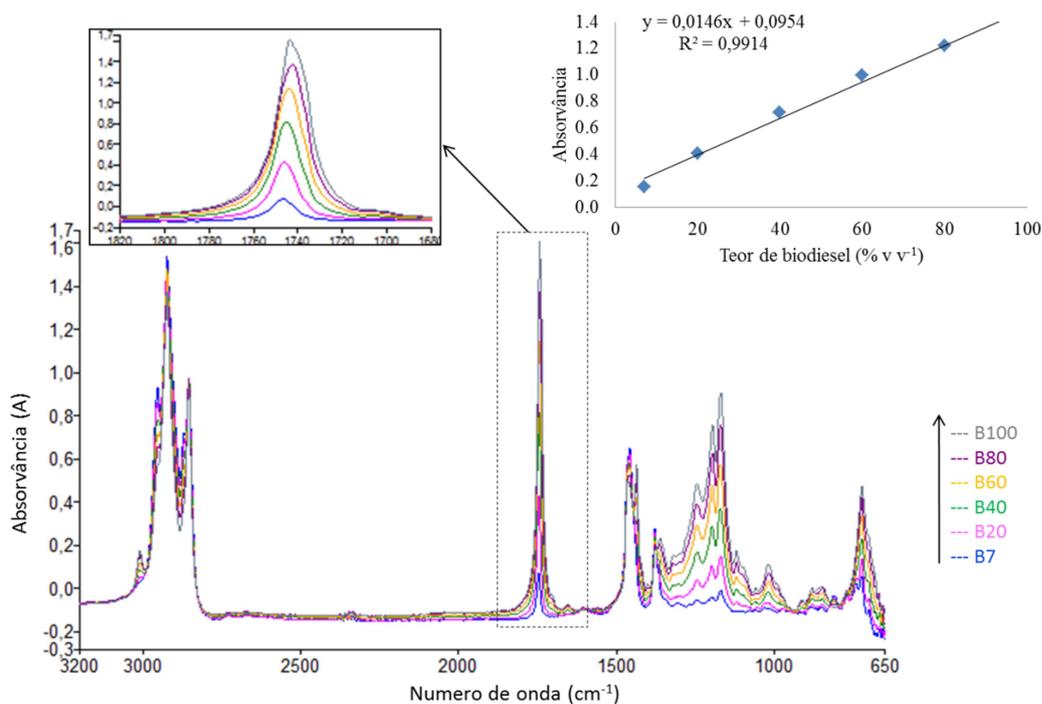


Figura 24. Espectros sobrepostos no infravermelho médio (FTIR-HATR) de misturas de diesel S500 contendo diferentes percentuais de biodiesel em t_0 . Destaques: um *zoom* da banda da carbonila do éster (1746 cm^{-1}), selecionada para análise (esquerda) e a curva analítica da intensidade da banda em função do teor de biodiesel na mistura (à direita).

A Figura 25 mostra o espectro de infravermelho médio do diesel S500 (B0 S500) e do biodiesel (B100) antes do envelhecimento das amostras. A banda presente em aproximadamente 3009 cm^{-1} no espectro B100 pode ser atribuída ao estiramento da vibração CH de insaturações *cis* nas cadeias de ácidos graxos esterificados de biodiesel. As bandas do estiramento assimétrico (2923 cm^{-1}) e do estiramento simétrico (2855 cm^{-1}) dos grupos metileno, bem como um ombro na primeira banda (2954 cm^{-1}) correspondem a estiramentos assimétricos dos grupamentos terminais metílicos que pode ser facilmente identificados em ambos os espectros. A vibração de estiramento dos ésteres, só está presente, como esperado, no espectro de B100, é observada a 1741 cm^{-1} . Uma banda de baixa intensidade é detectada em 1655 cm^{-1} , e pode ser atribuída à vibração de estiramento das ligações C=C dos grupos acilas de ácidos oleico e linoleico presentes no B100. Existem, nos espectros de B100 e B0 S500, uma banda assimétrica em aproximadamente 1436 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao modo de deformação angular do tipo *scissoring* envolvendo grupos metílicos das cadeias.

Por outro lado, a banda 1377 cm^{-1} pode ser associada à deformação angular simétrica de grupos metílicos. As bandas em $(1246, 1168, 1119, \text{ e } 1017)\text{ cm}^{-1}$, que estão ausentes no espectro B0 S500, podem ser atribuídas às vibrações de estiramentos de diferentes bandas de ésteres C–O.^{84; 85; 86; 87}

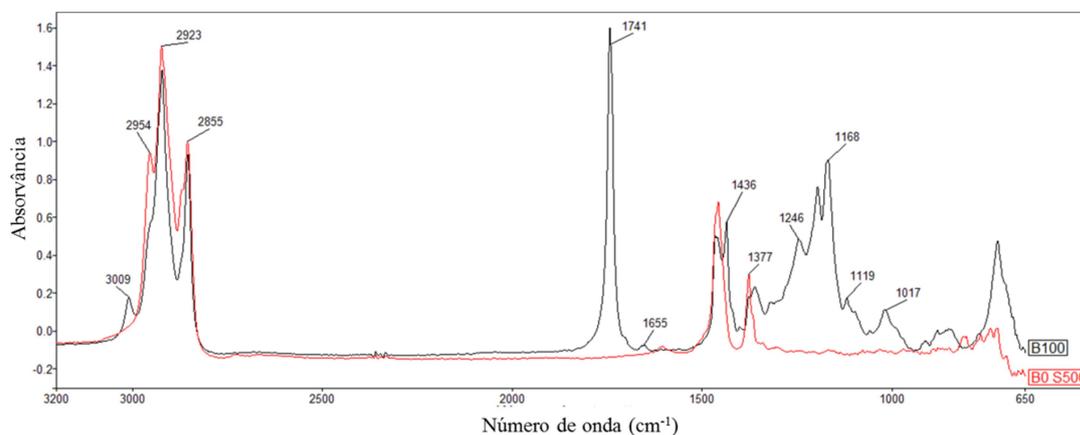


Figura 25. Espectros comparativos FTIR-HATR, com as principais bandas distintas destacadas, de biodiesel (B100) e diesel isento de biodiesel (B0 S500) antes do processo de envelhecimento.

Tal como referido anteriormente, existem duas principais vias abióticas de degradação do biodiesel: a oxidação e a hidrólise. A vulnerabilidade desse combustível à oxidação durante o armazenamento está relacionada à presença de insaturações nas suas cadeias de ácidos graxos. A cinética da oxidação do biodiesel é altamente dependente em ambos do número de ligações duplas C=C e as suas posições relativas dentro da molécula (dioxigênio reage prontamente com grupos metileno-*bis*-alílicos, após cisão homolítica de uma ligação C–H, iniciando uma reação em cadeia de radicais de autooxidação em sequência que conduz a hidroperóxidos como os primeiros produtos estáveis). A estabilidade geral da oxidação também pode ser afetada por isomerização *cis/trans*.^{88; 89} Por outro lado, a água absorvida hidrolisa o biodiesel para formar ácidos carboxílicos livres, que, por sua vez, impacta nos valores do TAN. Neste contexto, a higroscopicidade do biodiesel é um ponto que deve ser considerado.

Bandas na região de ‘impressão digital’ não devem ser utilizadas como um parâmetro para a avaliação da estabilidade à degradação, uma vez que

normalmente estão sobrepostas, impedindo o seu isolamento, a fim de determinar quantitativamente a sua área ou intensidade. Conseqüentemente, essas bandas em 1746 cm^{-1} e 3009 cm^{-1} (regressão linear deste último proporciona coeficientes de determinação de 0,9985 e 0,9971 para as misturas S10 e S500, respectivamente – Figura 26) foram escolhidas para avaliar a extensão da hidrólise e estabilidade oxidativa, respectivamente, mesmo embora algumas bandas observadas na região da ‘impressão digital’ sofressem uma grande variação em função do tempo de degradação.

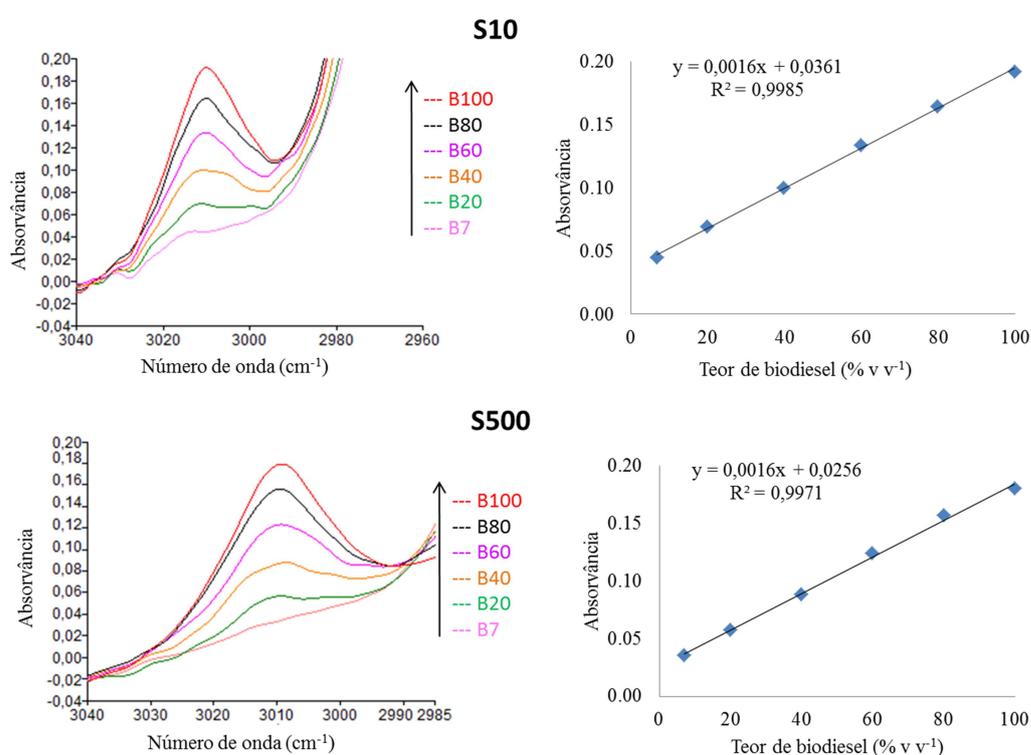


Figura 26. Espectros sobrepostos de FTIR-HATR (enfoque especial é dado à banda em 3009 cm^{-1}) de misturas diesel S10 e S500 contendo diferentes percentuais de biodiesel, em t_0 . As curvas analíticas correspondentes de intensidade em função do teor de biodiesel na mistura são exibidas à direita de cada espectro.

Amostras de biocombustíveis contêm uma mistura de vários componentes diferentes e, por isso, absorções específicas, completamente livres de interferências, relacionadas aos componentes/grupos individuais são muito difíceis de encontrar. Por esta razão, no presente estudo, a relação entre as intensidades de uma banda de referência e a banda de interesse num dado tempo, ou seja, $(I_{v_1}/I_{v_2})_{tx}$, foram usadas para monitorar a estabilidade da amostra, uma vez que esta abordagem minimiza variações naturais entre as repetições e permite a comparação dos dados obtidos em diferentes tempos. Outros estudos já utilizavam proporções específicas da intensidade espectral para monitorar a estabilidade do combustível.^{90; 91; 92; 93} A banda em 2854 cm^{-1} foi escolhida como uma referência (v_1), uma vez que é estreita, relativamente simétrica e é atribuída ao estiramento simétrico de grupos metílicos, a qual se espera não sofrer grandes variações durante o processo de envelhecimento.

A banda relacionada ao estiramento da carbonila dos ésteres de ácidos graxos, em 1746 cm^{-1} , sofre visíveis alterações relacionadas ao envelhecimento. A Figura 27 apresenta a razão I_{2854}/I_{1746} ao longo do tempo, juntamente com as respectivas barras de erro associadas, para as amostras B7 (S10 e S500), B20 (S10 e S500) e B100 durante os experimentos de envelhecimento. O desvio padrão combinado para os valores do quociente das intensidades a $(2854\text{ e }1746)\text{ cm}^{-1}$ produziu um coeficiente de variação de 0,03 %.⁷⁸

A razão I_{2854}/I_{1746} , ou I_{2854}/I_{1741} no caso do B100, decresce ao longo do envelhecimento para todas as amostras analisadas, o que significa que a "concentração" de C=O está aumentando progressivamente. O efeito é definitivamente maior para as misturas B7, e é praticamente o mesmo para as amostras de B20 e B100. Produtos secundários da oxidação, tais como aldeídos e cetonas, absorvem perto das carbonilas dos ésteres e pode estar contribuindo para um aumento da intensidade desta banda. Por isso, o decréscimo da razão I_{2854}/I_{1746} (1741) pode ser indicativo da geração de produtos de oxidação secundários, o que parece ultrapassar a redução esperada de ligações C=O devido à hidrólise. No final dos experimentos, uma redução de 15,7 % foi encontrada para a razão I_{2854}/I_{1746} para o B7 S10, enquanto para as amostras B7 S500 a redução foi de apenas 10,5 %. Para as misturas com alto teor de biodiesel, a redução foi de 7,7 % (B20 S10) e 6,2 % (B20 S500). Como mostram os dados acima, o aumento

relativo na intensidade da banda C=O é maior para as misturas derivadas do diesel com baixo teor de enxofre. Os resultados obtidos para as amostras B7 poderiam ser racionalizados com base tanto numa taxa de oxidação mais elevada da mistura B7 S10, quanto nos ensaios de Rancimat[®] indicando que, neste caso, o período de indução para B7 S10 é menor do que o do B7 S500, e uma taxa reduzida de hidrólise, como o diesel S10 que é menos higroscópico do que o S500. Por outro lado, para as amostras B20, não existe diferença estatisticamente significativa entre os períodos de indução de B20 S10 e B20 S500 nos tempos inicial e final, o que implica que as diferenças observadas entre estas misturas são principalmente devido à hidrólise (B20 S10 é menos higroscópico que o B20 S500 e tem uma reduzida taxa de hidrólise). Isto também explica por que o impacto sobre a banda da carbonila é maior para as misturas B7.

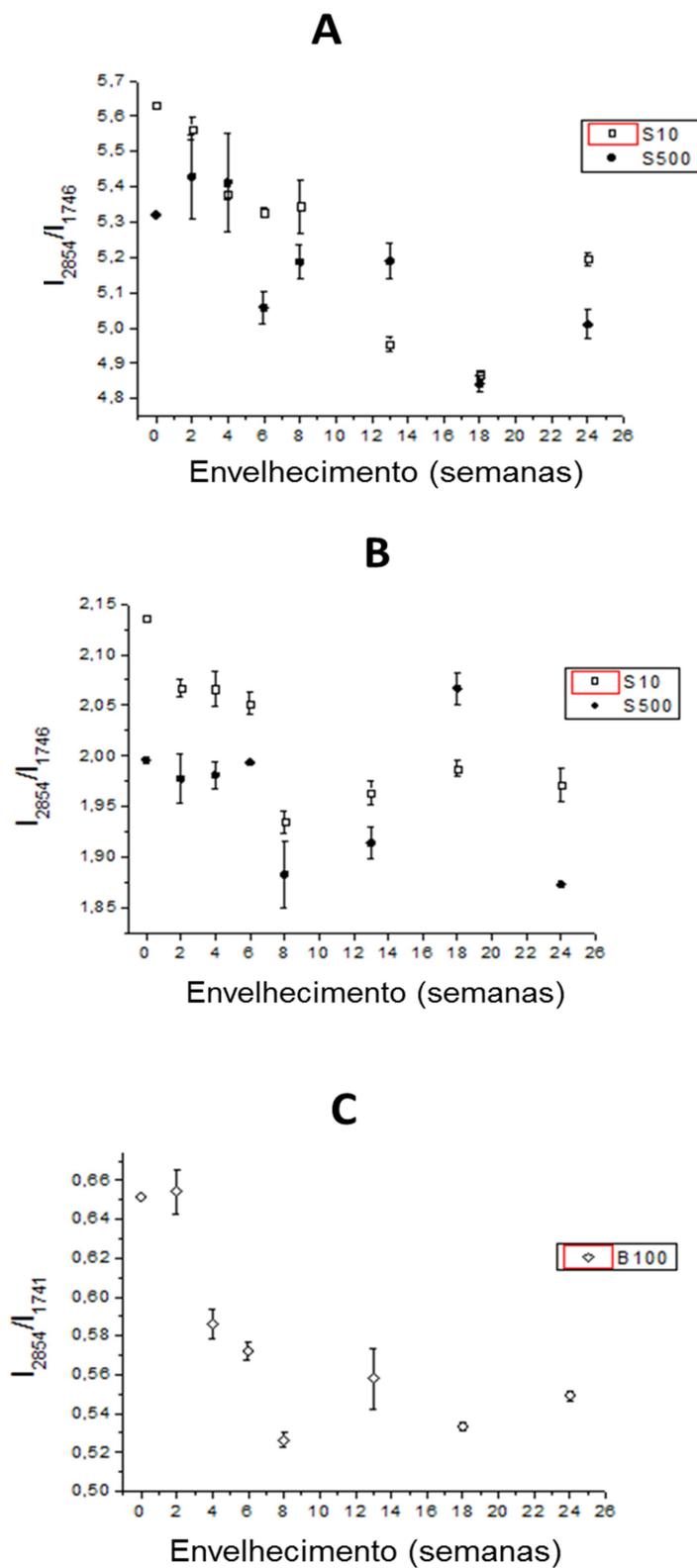


Figura 27. Variação da razão I_{2854}/I_{1746} para misturas de combustíveis (S10 x S500) e razão I_{2854}/I_{1741} para o biocombustível, mantidas a 43 °C - A: 7 % de biocombustíveis (B7); B: 20 % de biocombustível (B20) e C: 100 % de biocombustível (B100).

As barras de erro foram calculadas a partir dos desvios padrão.

A Figura 28 mostra a relação entre o teor de água e a razão I_{2854}/I_{1746} . Pode-se observar que as razões I_{2854}/I_{1746} das amostras com menor teor de biodiesel, B7 S10 e B7 S500 (Figura 28 A), apresentaram valores próximos a 5, enquanto as amostras com maior teor de biodiesel, B20 S10 e B20 S500 (Figura 28B), apresentaram razões I_{2854}/I_{1746} próximas a 2. Estes resultados condizem com o fato de que quanto maior o teor de biodiesel, maior será o conteúdo de éster, contudo menor a razão I_{2854}/I_{1746} . Pode-se verificar também que para valores maiores de teor de água, foram menores as correspondentes razões I_{2854}/I_{1746} . Essa observação pode ser atribuída ao fato de que a água promove a hidrólise do éster. Assim, a intensidade da banda a 1746 cm^{-1} diminui e, portanto, a razão I_{2854}/I_{1746} aumenta. Variações maiores entre as correlações são encontradas nas amostras contendo 7 % de biodiesel (B7 S10 e B7 S500). Como o teor de biodiesel é baixo, uma pequena variação na intensidade da banda correspondente à carbonila será significativa para a razão I_{2854}/I_{1746} .

Analisando o gráfico é possível concluir o papel fundamental da hidrólise na estabilidade oxidativa das misturas biodiesel/diesel. Ao longo do envelhecimento, pode-se observar mais notoriamente a incorporação de água nas misturas com maior teor de biodiesel e, conseqüentemente, a maior hidrólise nessas amostras, o que se verifica pela diminuição mais acentuada da intensidade da banda referente à carbonila de ésteres em 1746 cm^{-1} .

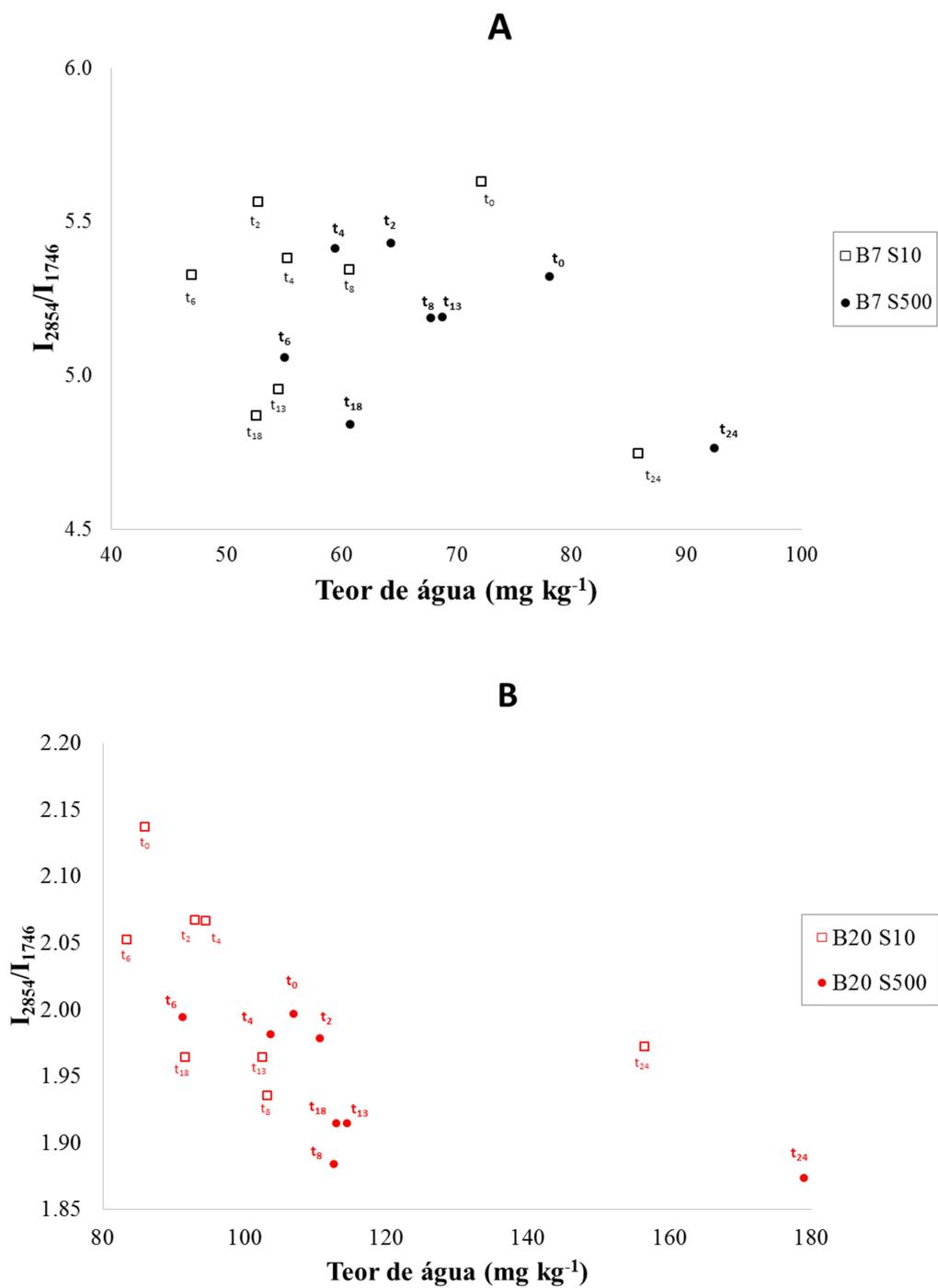


Figura 28. Gráfico da relação entre a razão das intensidades I_{2854}/I_{1746} (FTIR-HATR) e o teor de água por Karl Fischer ao longo do envelhecimento - A: B7 S10 e B7 S500; B: B20 S10 e B20 S500.

A Figura 29 mostra a razão I_{2854}/I_{3009} como uma função do tempo de envelhecimento para as amostras B7 (S10 e S500), B20 (S10 e S500) e B100, mantidas a 43 °C. A banda a 3009 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração do estiramento CH de ligações duplas *cis* e, portanto, pode ser considerada como um indicador do progresso de oxidação nas misturas de biodiesel/diesel. Como pode ser observada, a razão I_{2854}/I_{3009} aumentou ao longo do envelhecimento para as amostras com menor teor de biodiesel (B7 S10 e B7 S500), sugerindo uma depleção gradual de ligações duplas *cis* C=C devido à oxidação e/ou isomerização. No final dos experimentos, houve um aumento de 14,0 % na razão I_{2854}/I_{3009} do B7 S10 e um aumento ainda maior, de 35,3 %, em que se relaciona com a mistura B7 S500. Para as amostras com maior teor de biodiesel, isto é, B20 S10 e B20 S500, não se pôde observar uma grande variação nos valores da razão I_{2854}/I_{3009} , o aumento foi de 17,0 % e 22,0 %, respectivamente. Para amostras B100 a diferença entre os valores inicial (t_0) e final (t_{24}) foi ainda menor.

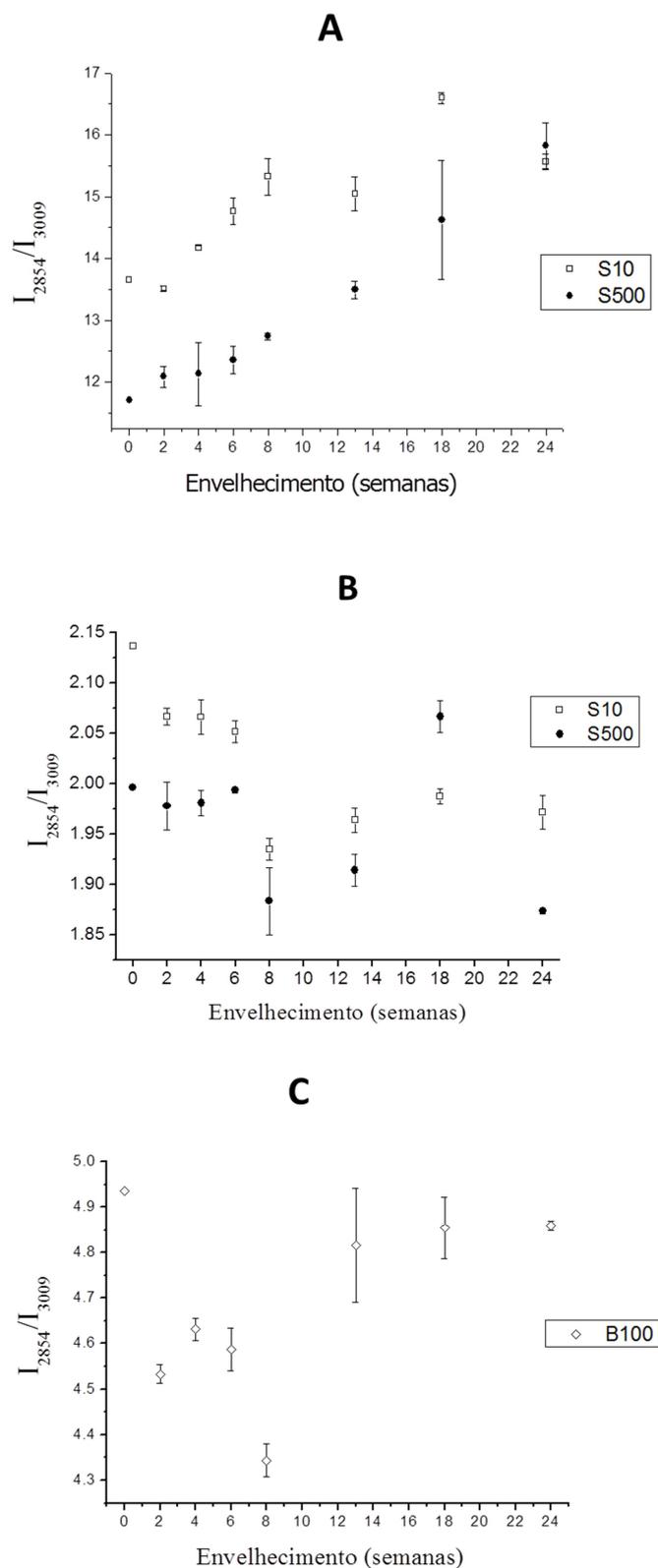


Figura 29. Variação da relação I_{2854}/I_{3009} para misturas de combustíveis (S10 x S500) e biocombustíveis (B100) mantida a 43 °C - A: 7 % de biocombustível (B7); B: 20 % de biocombustível (B20) e C: 100 % de biocombustível (B100).

As barras de erro foram calculadas a partir dos desvios padrão.

Na Figura 30, observa-se a relação entre a estabilidade oxidativa e a razão I_{2854}/I_{3009} . Verifica-se que as razões I_{2854}/I_{3009} das amostras com menor teor de biodiesel (B7 S10 e B7 S500) apresentaram valores entre 12 e 17. Enquanto, as amostras com maior teor de biodiesel (B20 S10 e B20 S500) apresentaram razões I_{2854}/I_{3009} entre 8 e 12. Estes resultados confirmam que quanto menor o teor de biodiesel, maior será a estabilidade oxidativa das misturas, indicando a importância do estudo do impacto do teor de biodiesel sobre esse parâmetro.

Nota-se também um aumento da razão I_{2854}/I_{3009} com a diminuição dos valores de estabilidade oxidativa, o que pode ser observado mais nitidamente nas amostras com maior teor de enxofre (B7 S500 e B20 S500). Os valores das relações entre a razão I_{2854}/I_{3009} e a estabilidade oxidativa para as amostras contendo menor teor de enxofre (B7 S10 e B20 S10) estão aleatoriamente distribuídos. Contudo, esses valores são numericamente superiores às respectivas amostras contendo maior teor de enxofre (B7 S500 e B20 S500).

A diminuição mais acentuada na quantidade de ligações duplas *cis* C=C relacionadas às amostras B7 não podem ser explicadas, a priori, com base nos resultados de Rancimat[®], uma vez que as misturas contendo 7 % de biodiesel mostraram maiores períodos de indução do que os que contêm 20 % de biodiesel (Figura 29). Isto também é verdadeiro quando se compara o efeito do teor de enxofre em B7 S10 e B7 S500: embora o primeiro tenha um menor período de indução, o último parece ser mais afetado em relação à perda de ligações duplas *cis* C=C. Estes dados aparentemente conflitantes podem ser explicados considerando-se a isomerização *cis/trans* que poderia ocorrer nesses sistemas, consumindo ligações duplas *cis* C=C pela alteração em ligações duplas *trans* C=C e, portanto, não refletem necessariamente a extensão da oxidação nas misturas biodiesel/diesel.

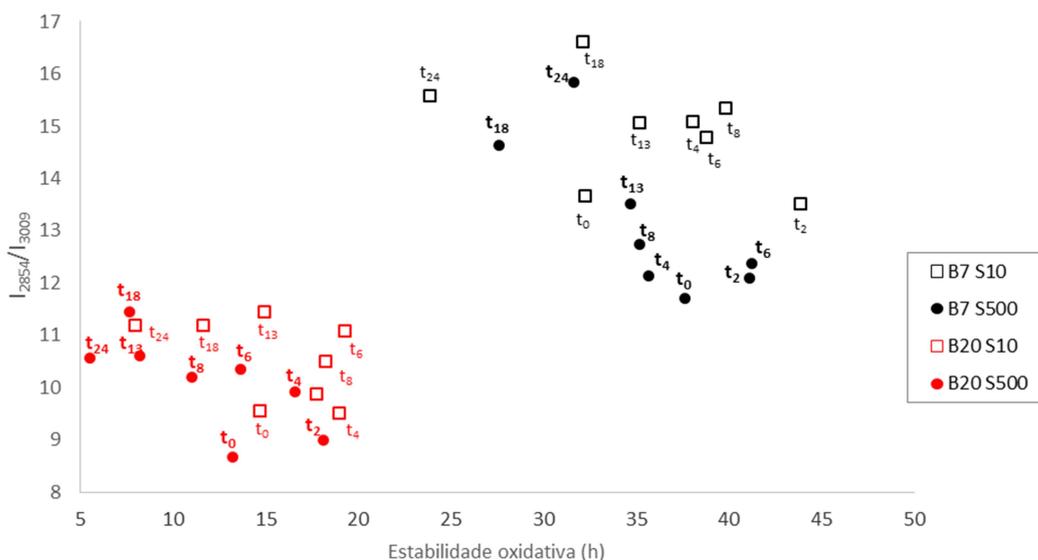


Figura 30. Gráfico da relação entre a razão I_{2854}/I_{3009} e a estabilidade oxidativa ao longo do envelhecimento.

As Figuras 31 e 32 mostram os espectros de infravermelho médio das misturas B7 S500 e B100, respectivamente, durante as 24 semanas de envelhecimento. Estão destacadas as bandas referentes à vibração do estiramento CH de ligações duplas *cis* próximos a 3009 cm^{-1} e a banda em 2854 cm^{-1} relativa ao estiramento simétrico de grupos metílicos. A banda referente à vibração de estiramento dos ésteres aparece, no espectro de B100 em 1741 cm^{-1} , já para as misturas de diesel, a banda é deslocada para números de onda maiores (1746 cm^{-1}), devido à composição das amostras, ou seja, uma redução da proporção de grupos acila poli-insaturados, esses resultados concordam com as observações relatadas por Guillen e Cabo.⁹³

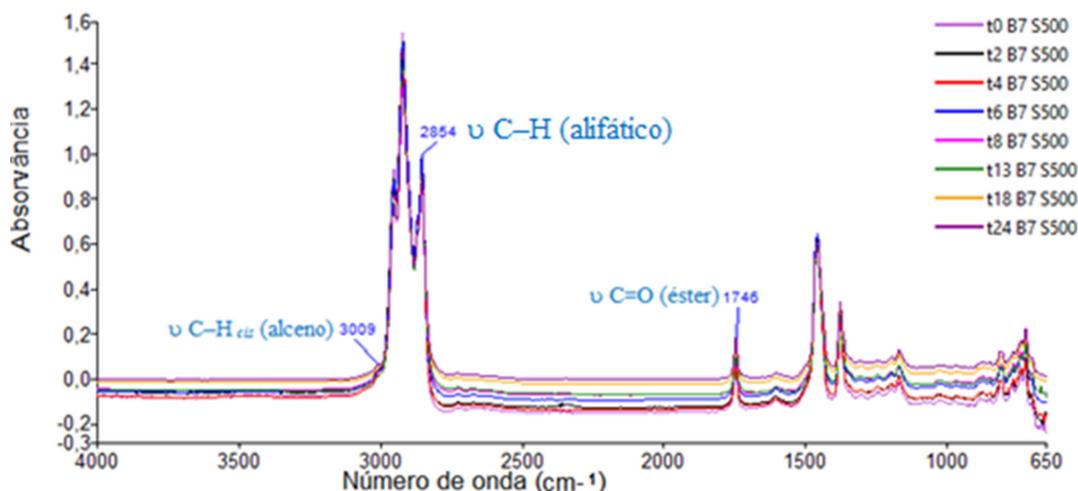


Figura 31. Espectros comparativos de FTIR-HATR da mistura B7 S500 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a 43 °C.

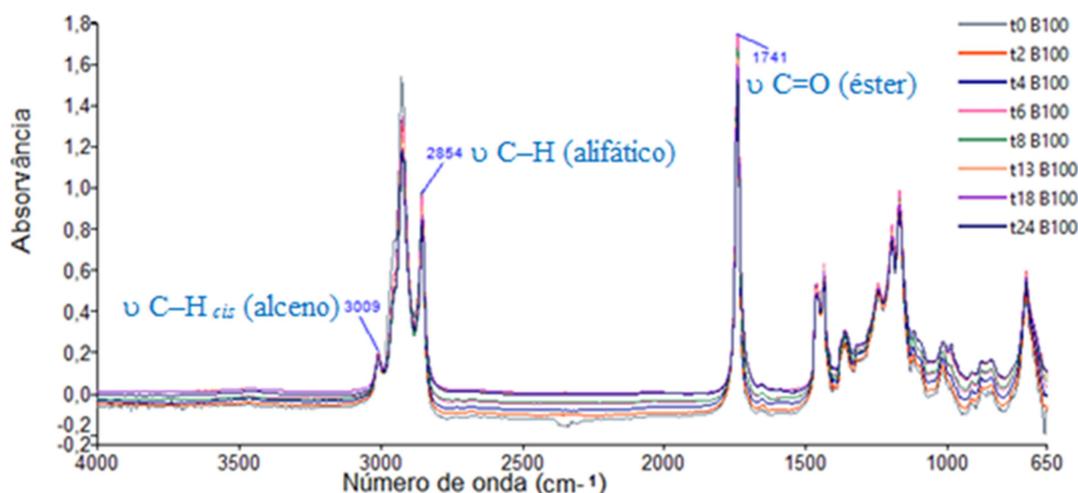


Figura 32. Espectros comparativos de FTIR-HATR do B100 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a 43 °C.

Com o objetivo de investigar os resíduos formados durante a oxidação acelerada, realizou-se o FTIR-HATR após o ensaio de Rancimat[®], pois a espectroscopia FTIR- HATR mostrou um bom desempenho no acompanhamento das intensidades das bandas do estiramento C=O e alceno (C-H)*cis*, que estão relacionadas, respectivamente, com os processos mistos de hidrólise-oxidação e oxidação-isomerização.

Os aspectos dos resíduos mostraram a formação de uma goma viscosa nas amostras que continham maior teor de biodiesel, B20 e B100, indicando que o processo de oxidação foi mais acentuado (Figura 33).



Figura 33. Foto do resíduo formado após o ensaio de Rancimat[®] da amostra B20 S10 (realizado em duplicata) no tempo 6 semanas.

Os espectros desses resíduos (Figura 34) indicaram o surgimento das bandas em 3420 cm^{-1} características de hidroperóxidos, além do desaparecimento da banda em 3009 cm^{-1} atribuída ao estiramento da vibração CH de insaturações *cis* nas cadeias de ácidos graxos esterificados de biodiesel, indicando uma diminuição das insaturações.

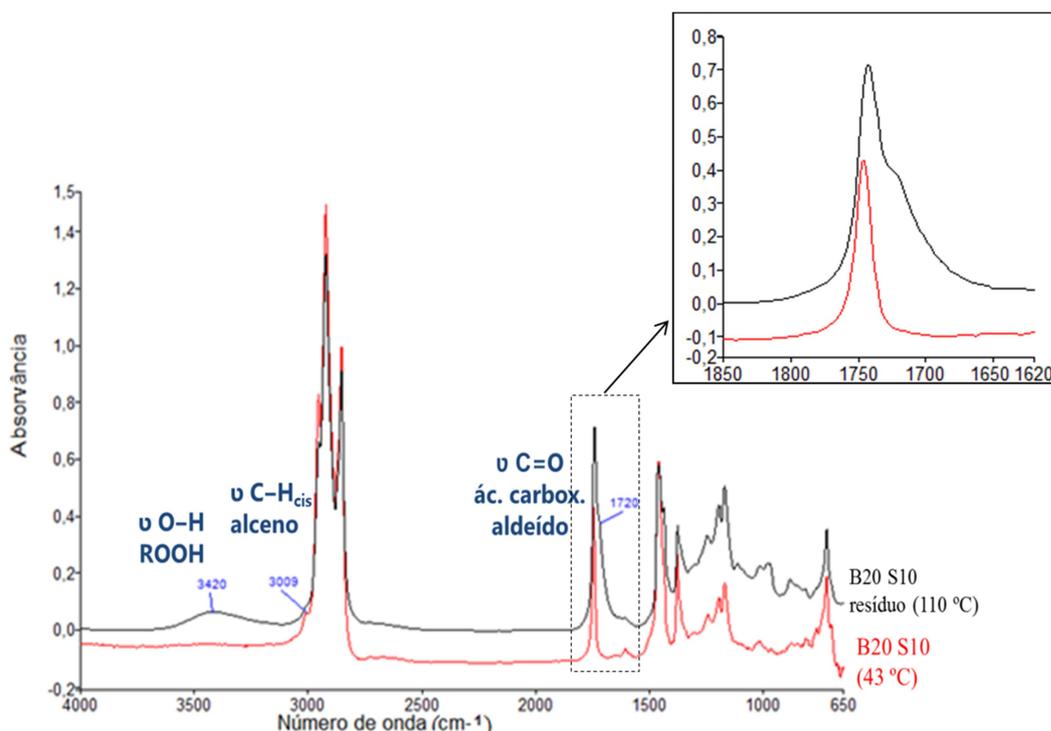


Figura 34. Espectros comparativos da mistura B20 S10 e do resíduo formado após o ensaio de oxidação acelerada por Rancimat[®] no tempo 18 semanas com destaque para as bandas que surgiram e desapareceram durante a formação do resíduo. Destaque: um *zoom* para o “ombro” em 1720 cm^{-1} .

Os hidroperóxidos são formados na oxidação primária. Por exemplo, no ácido oleico, após a abstração do hidrogênio dos carbonos 8 ou 11, formam-se radicais alílicos. Esses radicais intermediários reagem imediatamente com o oxigênio atmosférico, produzindo uma mistura isomérica de hidroperóxidos (Figura 35).⁶⁸

A diminuição da intensidade da banda 3009 cm^{-1} referente a CH *cis*, pode ser atribuída a isomerização das ligações *cis* devido a migração da dupla ligação e formação de isômeros *trans*.⁹⁴

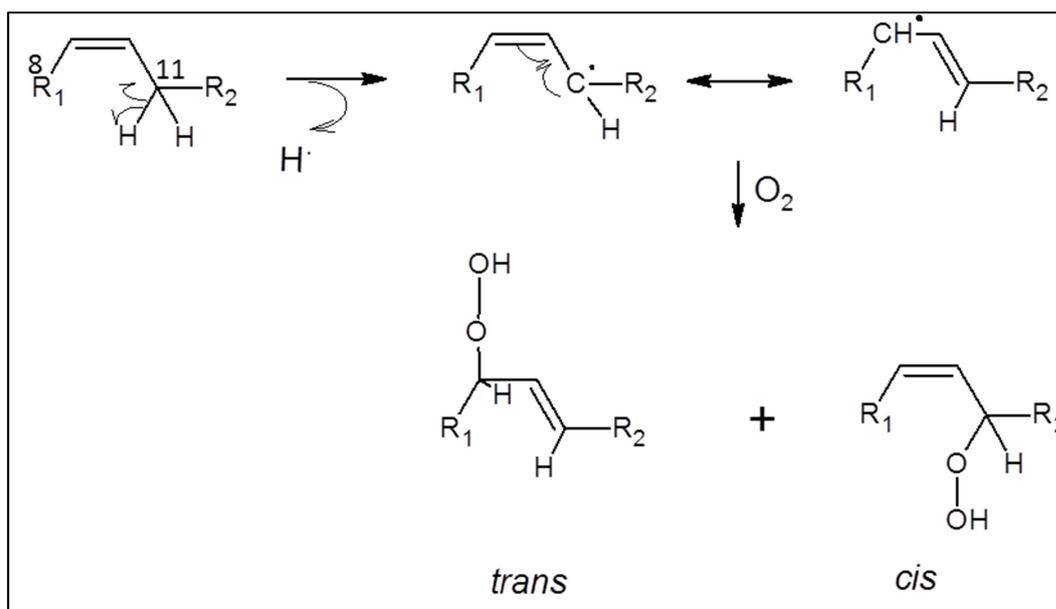


Figura 35. Mecanismo de oxidação dos ácidos oleicos a hidroperóxidos.⁶⁸

A temperatura na qual foram realizados os experimentos foi 43 °C, uma temperatura inferior àquela na qual os testes de Rancimat[®] foram conduzidos (110 °C). Por este motivo, não foram observadas bandas em 3420 cm⁻¹, antes do ensaio de oxidação acelerada por Rancimat[®]. A temperatura é um fator crítico no processo oxidativo dos ácidos graxos dos triglicerídeos.

Esses resultados estão em concordância com a literatura. Vieira⁹⁵ observou durante a investigação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais submetidos a aquecimento a 100 °C a formação de gomas viscosas. O autor também observou o aparecimento de uma banda na região de 3400 cm⁻¹.

No presente trabalho também foi observado o aparecimento de um “ombro” em 1720 cm⁻¹ que pode ser atribuído ao estiramento da carbonila de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas formados na oxidação secundária.⁹⁶

Os hidroperóxidos formados durante a oxidação primária são decompostos formando aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, chamados produtos de oxidação secundária. Os produtos de oxidação secundária são formados quando a concentração de hidroperóxidos é considerável.⁹⁴

A Figura 36 mostra o mecanismo de formação do ácido carboxílico formado a partir da oxidação de ácidos graxos. A molécula de O₂ pode reagir diretamente

com as duplas ligações dos ácidos graxos, que possuem uma alta densidade eletrônica, formando então hidroperóxidos. Estes, por sua vez, em sequência ocorrem a decomposição de um hidroperóxido insaturado com uma clivagem homolítica da ligação O–O (a) formando radical hidroxil e um alcoxi. Pode então ocorrer a clivagem C–C (b e c) levando a ésteres e aldeídos, respectivamente. A quebra da ligação C–O (d) fornece um caminho para isomerização formando hidroperóxidos insaturados.

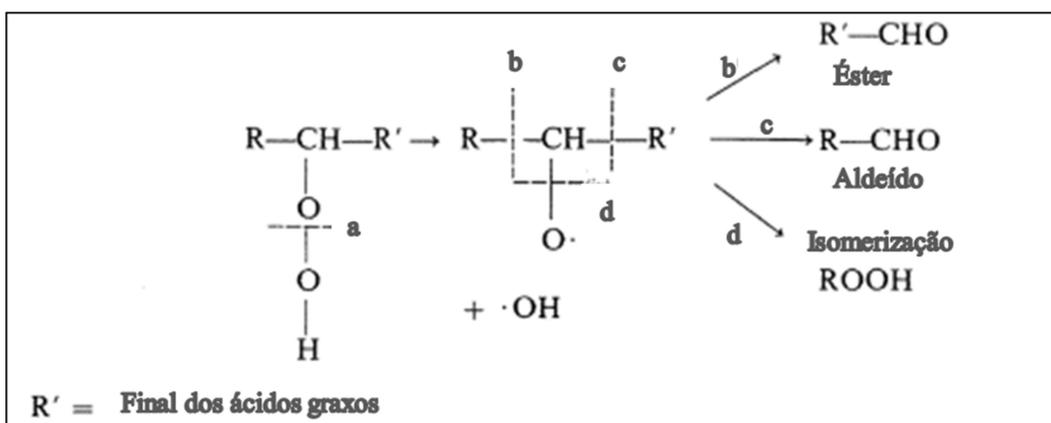


Figura 36. Mecanismo de formação de produtos secundários.⁶⁸

Produtos com alto peso molecular também podem ser formados, como por exemplo, polímeros, que irão conferir um aumento da viscosidade. Confirmando o aspecto de goma como mostrado na Figura 33. Estes compostos de alto peso molecular e polares são facilmente decompostos e geram aldeídos voláteis e outros compostos que contribuem para a deterioração e ocorrem até mesmo na ausência de oxigênio e a baixas temperaturas.⁶⁸

4.8. Espectroscopia Raman

A Figura 37 mostra os espectros Raman do diesel (B0 S10 e B0 S500) e biodiesel (B100), antes do processo de envelhecimento (t_0). Algumas bandas características, que diferem de um combustível para o outro, são destacadas para fins de comparação.

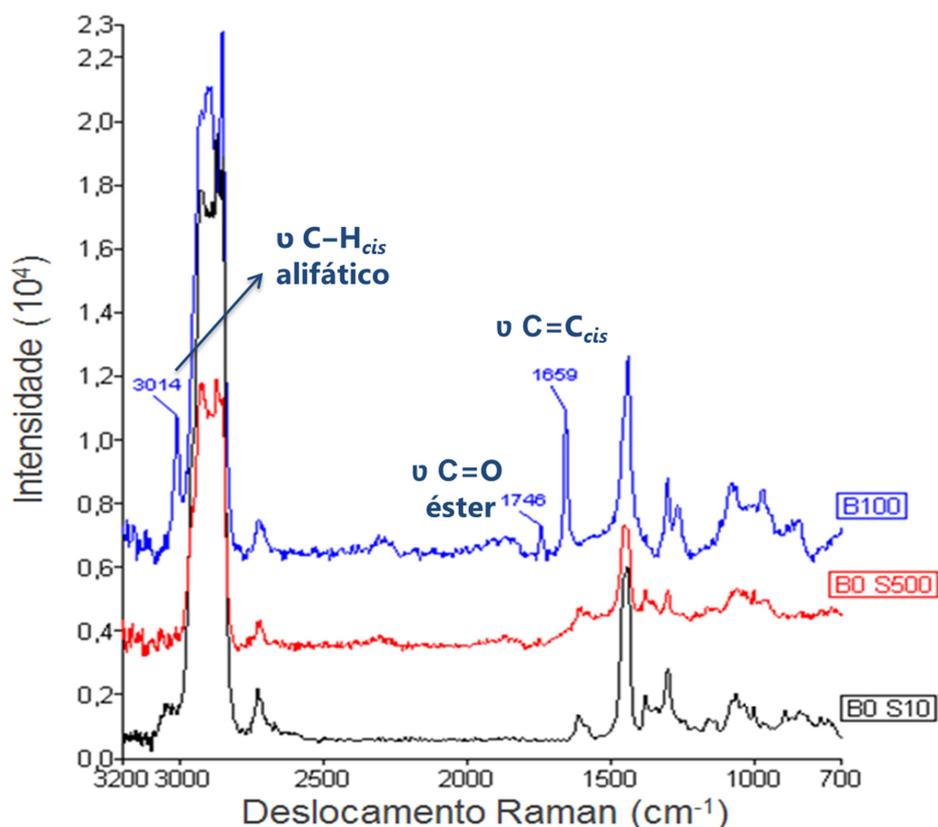


Figura 37. Espectros comparativos do espalhamento Raman das amostras de diesel (B0 S10 e B0 S500) e biodiesel (B100), antes do envelhecimento (t_0). Algumas bandas específicas são destacadas.

O espectro de Raman do biodiesel (B100) mostra um perfil semelhante ao já relatado na literatura.⁹⁷ Diferente da espectroscopia de infravermelho, o estiramento da banda da carbonila observada em 1746 cm^{-1} , no Raman o espectro do B100 é uma banda de baixa intensidade e, portanto, de interesse analítico limitado. Por esta razão, a espectroscopia de Raman não é a técnica mais adequada para monitorar a reação de hidrólise do biodiesel.

No entanto, o biodiesel tem uma banda bem definida e de média intensidade em 1659 cm^{-1} , que é referente ao estiramento de ligações duplas *cis* C=C, nas quais ocorre a oxidação. Em geral, estiramento C=C em alcenos *cis* ocorre entre $(1660\text{ e }1630)\text{ cm}^{-1}$, enquanto o estiramento C=C em alcenos *trans* é observado entre $(1680\text{ e }1665)\text{ cm}^{-1}$. Por outro lado, a banda associada ao estiramento C-H de olefinas *cis* pode ser observada em 3014 cm^{-1} . Esta absorção está, como esperado, ausente nos espectros de diesel.

A Figura 38 apresenta as curvas analíticas correspondentes às bandas 1659 cm^{-1} e 3014 cm^{-1} para concentrações de biodiesel que variam de 0 % (B0 S10) a 80 % em volume, no tempo inicial (t_0). O espectro de biodiesel (B100) não foi incluído, a fim de não alterar radicalmente a matriz analítica inicial (óleo diesel). Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) foram 0,9944 (absorção a 1659 cm^{-1}) e 0,9868 (banda a 3014 cm^{-1}), enquanto que as regressões lineares proporcionaram, respectivamente, as equações $y = 140,20x + 1159,6$ e $y = 71,355x + 2047,9$. Por outro lado, o estudo realizado para as misturas S500, apresentaram equações $y = 28,65x + 6847$ ($R^2 = 0,8674$) e $y = 17,17x + 3991,8$ ($R^2 = 0,9197$) para as absorções a 1659 cm^{-1} e 3014 cm^{-1} , respectivamente. Assim, as intensidades das bandas correlacionam-se bem com as concentrações de biodiesel nas misturas, fazendo a espectroscopia Raman especialmente adequada para o controle da integridade das insaturações presentes na cadeia do biodiesel.

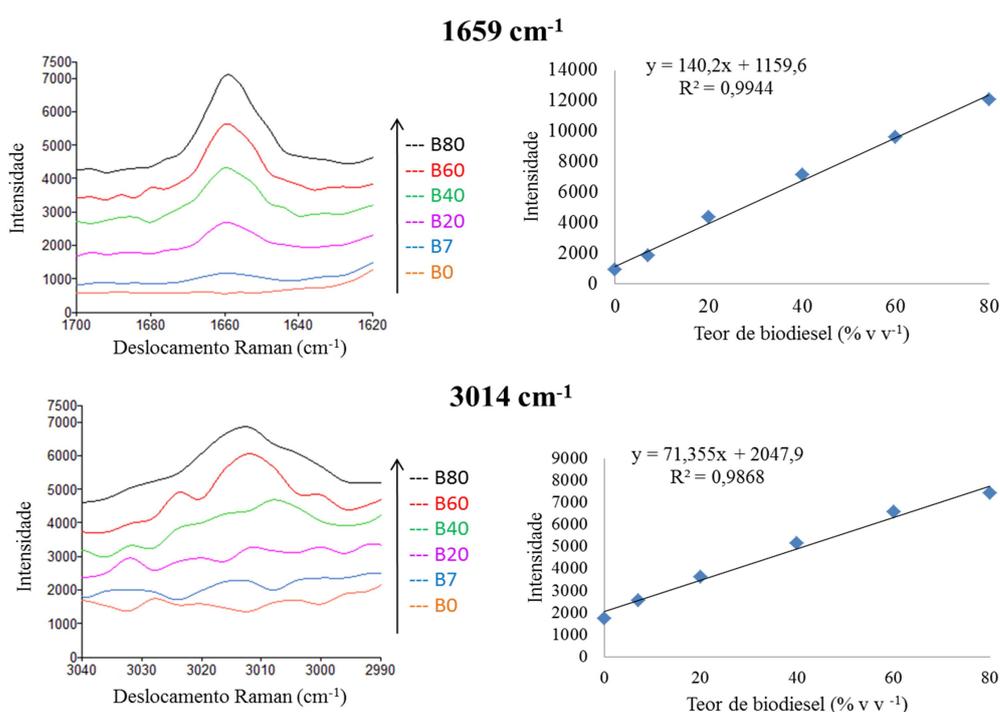


Figura 38. Espectros sobrepostos de Raman (enfoque especial é dado às bandas em 1659 cm^{-1} e 3014 cm^{-1}) de misturas diesel S10 contendo diferentes percentuais de biodiesel, em t_0 . As curvas analíticas correspondentes de intensidade em função do teor de biodiesel na mistura são exibidas à direita de cada espectro. O perfil correspondente a misturas S500 é semelhante à representada na figura.

A Figura 39 A e B mostra, respectivamente, as razões I_{2853}/I_{1659} e I_{2853}/I_{3014} em função do tempo de envelhecimento para as amostras de B20 S10 e B20 S500, mantidas a 43 °C. Misturas B7 não foram incluídas, uma vez que o seu teor de biodiesel era demasiadamente baixo para permitir medições quantitativas precisas. Para as amostras contendo 20 % de biodiesel, os resultados sobre a banda a 3014 cm^{-1} estão em concordância com os obtidos por meio de FTIR-HATR, isto é, favorecer a depleção de ligações duplas *cis* C=C devido à oxidação e/ou isomerização. Observou-se um aumento na razão I_{2853}/I_{1659} de 6,62 % para as amostras B20 S10 e de 18,07 % para as amostras B20 S500.

No que se refere ao quociente I_{2853}/I_{1659} , uma tendência semelhante é observada: o aumento da razão indica uma diminuição na quantidade de ligações duplas *cis* C=C ao longo do processo de envelhecimento. Observou-se um aumento na razão I_{2853}/I_{3014} de 4,22 % para as amostras B20 S10 e de 10,26 % para as amostras B20 S500.

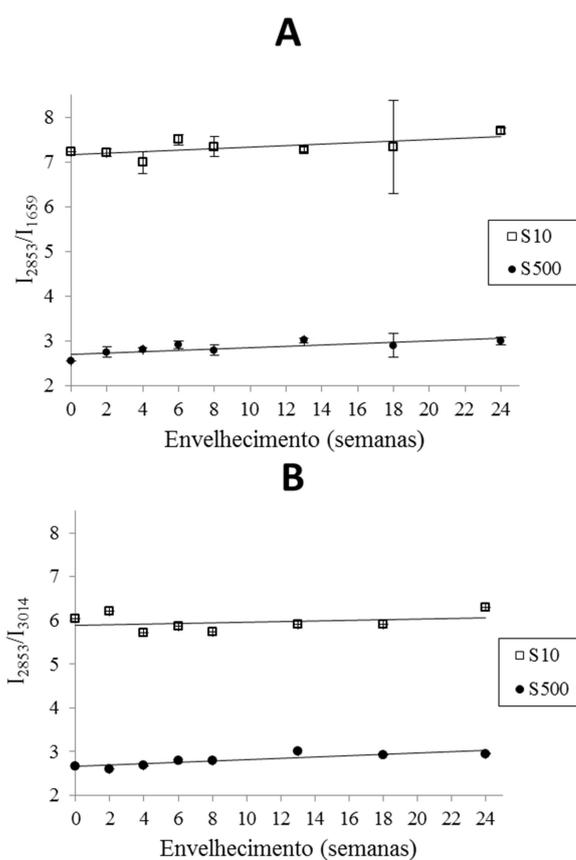


Figura 39. Variação razão de intensidade do Raman - A: I_{2853}/I_{1659} e B: I_{2853}/I_{3014} para as misturas de combustível (B20 S10 e B20 S500) armazenadas a 43 °C.

As barras de erro foram calculadas a partir dos desvios padrão.

As Figuras 40 e 41 mostram os espectros de Raman das misturas B20 S10 e B20 S500, respectivamente, durante as 24 semanas de envelhecimento. Estão destacadas as bandas associadas ao estiramento C-H de olefinas *cis* podem ser observadas em 3014 cm^{-1} , uma banda em 1659 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações duplas *cis* C=C e a banda em 2853 cm^{-1} relativa ao estiramento simétrico de grupos metílicos.

Observa-se uma diminuição da intensidade da banda em 1659 cm^{-1} à medida que se reduz o teor de biodiesel, ou seja, com a redução de grupos acila poli-insaturados. Essa banda era visivelmente mais intensa no espectro da amostra B100 como se pode observar na Figura 37.

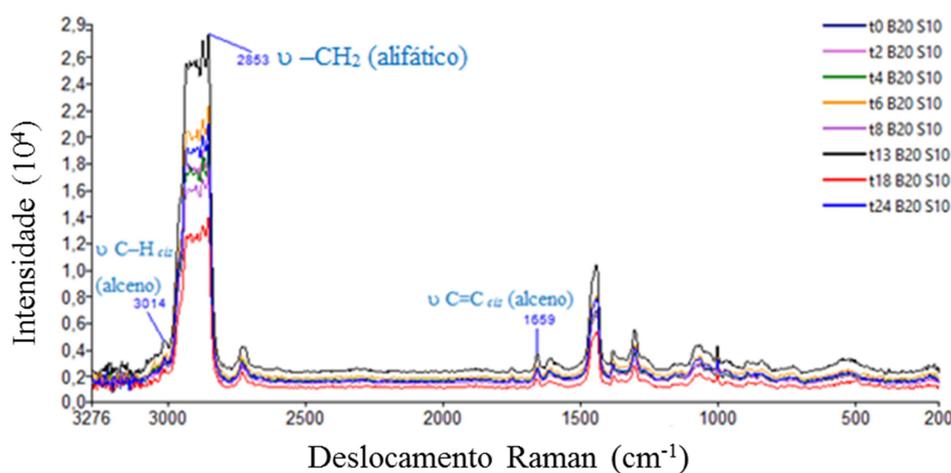


Figura 40. Espectros Raman das misturas B20 S10 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a $43\text{ }^\circ\text{C}$.

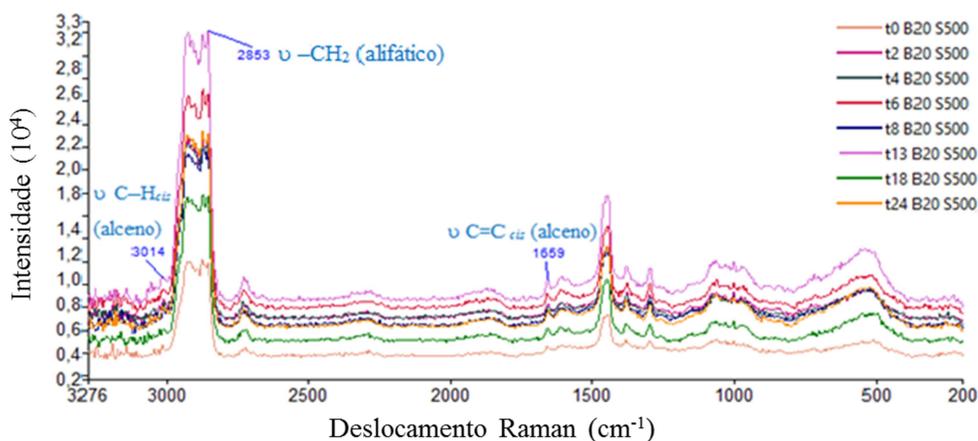


Figura 41. Espectros Raman das misturas B20 S500 nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 13, 18 e 24 semanas de envelhecimento a $43\text{ }^\circ\text{C}$.