

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Estabilidade de Misturas de Óleo Diesel Marítimo com Biodiesel de Soja Usando Espectroscopia FTIR

AUTORES:

Bianca de Melo Maia das Neves¹, Lyzette Gonçalves Moraes de Moura², Janyeid Karla Castro Sousa³

INSTITUIÇÃO:

¹Química Bacharelado, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, ²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, ³Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE MISTURAS DE ÓLEO DIESEL MARÍTIMO COM BIODIESEL DE SOJA USANDO ESPECTROSCOPIA FTIR

Resumo

O interesse global em combustíveis renováveis, como o biodiesel, está em crescimento considerando as suas vantagens, pois causam menos danos ao ambiente devido aos efeitos de biodegradação. Embora autorizada em diesel rodoviário, a adição de biodiesel é proibida em diesel marítimo pela Resolução Nº 903/2022 da ANP. Este estudo visa a avaliação da oxidação em misturas de diesel marítimo (DMA) com biodiesel de soja nos percentuais 3%, 5% e 10%, denominados de B3, B5 e B10, em períodos de 7, 15 e 70 dias de armazenamento, utilizando Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises, foram baseadas nas normas EN 14078 e ASTM D7371/14. Na análise do diesel marítimo puro, o espectro exibiu, pelo menos, dois picos de forte absorção em torno de 3000-2850 e em 1450-1375 cm⁻¹ para as frequências de estiramento C-H e dobramento-CH₃, respectivamente. Foram observados picos característicos de éster (1800-1750 cm⁻¹), confirmando a presença de biodiesel nas misturas. Picos na faixa de 2400-2300 cm⁻¹ foram observados em todas as misturas e períodos de armazenamento em frascos transparentes. Sinais nessa região indicam, provavelmente, presença de grupo nitrila (vibrações C≡N), característica incomum no espectro de biodiesel e identificada somente em misturas armazenadas nesse tipo de frasco, estando ausentes naquelas acondicionadas em frascos de PEAD branco leitoso. Esse comportamento indicou que a luz influencia no estado de degradação das misturas diesel marítimo/biodiesel, tornando-se maiores com a exposição e intensificando a oxidação do combustível. Não houve variação nos demais parâmetros das diferentes misturas. O uso da espectroscopia FTIR na avaliação da oxidação de misturas de óleo diesel marítimo com biodiesel de soja como um indicador de estabilidade é prático e pode ser uma ferramenta essencial para monitorar a degradação de combustíveis dessa natureza.

Palavras-chave: Biodiesel, Estabilidade Oxidativa, Misturas, Diesel Marítimo.

Abstract

Global interest in renewable fuels, such as biodiesel, is growing due to its advantages, as it causes less damage to the environment due to biodegradation effects. Although authorized in road diesel, the addition of biodiesel is prohibited in marine diesel by ANP Resolution No. 903/2022. This study aims to evaluate the oxidation in blends of marine diesel (DMA) with soybean biodiesel at percentages of 3%, 5% and 10%, called B3, B5 and B10, in periods of 7, 15 and 70 days of storage, using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The analyzes were based on EN 14078 and ASTM D7371/14 standards. In the analysis of pure marine diesel, the spectrum exhibited at least two strong absorption peaks around 3000-2850 and 1450-1375 cm⁻¹ for the C-H stretching and CH₃ bending frequencies, respectively. Characteristic ester peaks were observed (1800-1750 cm⁻¹), confirming the presence of biodiesel in the blends. Peaks in the range of 2400-2300 cm⁻¹ were observed in all blends and storage periods in transparent bottles. Signals in this region probably indicate the presence of a nitrile group (C≡N vibrations), an unusual characteristic in the biodiesel spectrum identified only in blends stored in this type of bottle, being absent in those stored in milky white polyethylene bottles. This behavior indicated that light influences the degradation state of marine diesel/biodiesel blends, becoming greater with exposure and intensifying fuel oxidation. There was no variation in the other parameters of the

different mixtures. The use of FTIR spectroscopy in the evaluation of the oxidation of marine diesel oil blends with soybean biodiesel as a stability indicator is practical and can be an essential tool for monitoring the degradation of fuels of this nature.

Keywords: Biodiesel, Oxidative Stability, Blends, Marine Diesel.

Introdução

No contexto mundial, há um crescente interesse em consolidar fontes renováveis de energia, como o uso de biocombustíveis na composição de matrizes energéticas. Atualmente, o biodiesel é adicionado ao óleo diesel rodoviário em proporções autorizadas pelos órgãos fiscalizadores (Aliske, 2010). O biodiesel é um biocombustível renovável composto por uma mistura de alquil-ésteres de cadeia linear, produzido por reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, resultando no glicerol como subproduto (Rusche *et al.*, 2014). Uma das principais vantagens da utilização desse biocombustível é a possibilidade de redução das emissões líquidas de dióxido de carbono (CO₂), considerando-se a reabsorção pelas plantas, redução das emissões de fumaça e, praticamente, eliminação das emissões de dióxido de enxofre (SO₂) (Koga *et al.*, 2006). Adicionalmente, o biodiesel contribui de forma significativa para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis.

Apesar desses benefícios do biodiesel como combustível, sua utilização ainda ocorre essencialmente através da incorporação aos combustíveis rodoviários em percentuais regidos por legislação específica. Atualmente, o percentual de biodiesel no diesel derivado de petróleo é de 14%, conforme resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE, 2023). Entretanto, conforme a Resolução ANP N° 903, de 18 de novembro de 2022 (ANP, 2022) e com sua alteração estabelecida pela Resolução ANP N° 967 de 12 de abril de 2024 (ANP, 2024), é vetada a adição de óleo vegetal, de sebo animal e de resíduos a quaisquer outros tipos de combustíveis, como o diesel marítimo.

Os combustíveis marítimos têm uma significativa demanda no setor energético e tendem a ser classificados em duas categorias: os óleos combustíveis marítimos e o diesel marítimo (Petrobras, 2021). Os óleos combustíveis marítimos estão entre o petróleo puro e o diesel, sendo caracterizados justamente por serem uma mistura do óleo diesel com outros óleos residuais pesados que são resultados da destilação do petróleo bruto. São produzidos a partir de formulações contendo frações pesadas da destilação (resíduos), enquanto o diesel marítimo é produzido a partir das frações mais leves do processo de refino e geralmente usado em embarcações de pequeno porte (Petrobras, 2021). Apesar desses combustíveis serem isentos de biodiesel, pesquisas apontam que os derivados de óleos vegetais são substitutos adequados para o óleo diesel, por não demandarem modificações nos motores e apresentarem alto rendimento energético (Guarieiro *et al.*, 2008). Dessa maneira, pensar na adição percentual de biodiesel ao diesel marítimo pode ser viável e interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

Nesse contexto, a caracterização e o controle de qualidade são aspectos essenciais para garantir o sucesso e a plena aceitação de qualquer programa de produção e utilização do biodiesel, incluindo-se as misturas desse biocombustível com outros energéticos, como no caso do diesel marítimo. Para controle de qualidade dos combustíveis, são utilizadas várias técnicas analíticas de identificação e quantificação de compostos em misturas, com a finalidade de estabelecer o percentual de biodiesel em diesel marítimo, entre outras propriedades (Aliske, 2010). Entre elas, as técnicas mais comuns são: espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e difração de raios-X.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica amplamente utilizada para identificar materiais e analisar suas propriedades químicas e estruturais. Baseada na absorção de radiação infravermelha pela amostra, fornece um espectro característico que funciona como uma “impressão digital” do composto analisado (Smith, 2011). O funcionamento do equipamento de FTIR consiste na irradiação da amostra com um feixe de luz infravermelha: parte dessa luz é absorvida pela amostra e parte é transmitida. O espectrômetro FTIR mede a intensidade da luz transmitida em função do comprimento de onda, gerando um espectro que pode ser interpretado para identificar os grupos funcionais presentes na amostra (Stuart, 2004). Como o diesel e o biodiesel apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho desses combustíveis contêm bandas específicas. Esta técnica pode ser usada também para quantificar o percentual de biodiesel presente em misturas biodiesel/diesel (Guarieiro *et al.*, 2008).

A espectroscopia no infravermelho tornou-se amplamente difundida no estudo de biocombustíveis (Ruschel *et al.*, 2014), por se tratar de uma técnica analítica não-destrutiva que permite a determinação rápida, direta e segura de diversas propriedades, sem pré-tratamento da amostra (Aliske, 2010), através da medida de transições entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético (Guarieiro *et al.*, 2008).

Assim, este trabalho tem como principal objetivo avaliar a estabilidade de misturas de diesel marítimo (DMA) com biodiesel de soja, em diferentes percentuais, em função do tempo e condições de armazenamento utilizando Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para identificação da ocorrência de oxidação no meio.

Metodologia

As amostras foram preparadas pela mistura de diesel marítimo e biodiesel de soja, ambas provenientes de doações de distribuidoras. Foram preparadas misturas com percentuais de 3%, 5% e 10% de biodiesel, denominadas B3, B5 e B10, respectivamente, sendo a adição de biodiesel realizada sob agitação para garantia da homogeneização. Após preparo, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro transparente à temperatura ambiente e abrigo da luz, por períodos de 7 dias, 15 dias e 70 dias. Para fins comparativos, foram feitas análises das misturas acondicionadas em frascos de polietileno de alta densidade, PEAD, (nas mesmas condições das amostras nos frascos de vidro transparente) e das misturas com 70 dias de preparo armazenadas em frascos de vidro, envoltas em saco preto e acondicionadas em armários sem interferência de luz.

Para a realização das análises por FTIR, foi utilizado um equipamento modelo NICOLET IR200 FT-IR da marca TERMO SCIENTIFIC, com base nas normas EN 14078 e ASTM D7371/14 e com adoção do método de análise por Refletância Total Atenuada (ATR), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e números de varreduras de 40. Foi empregado o método por célula de transmissão em algumas amostras, utilizando partilhas padronizadas de KBr (brometo de potássio), com o intuito de obter um espectro de alta resolução espectral e adquirir, de maneira quantitativa, o real percentual do biodiesel.

Para a obtenção dos espectros, foram analisadas tanto as amostras de misturas diesel marítimo /biodiesel de soja, quanto de diesel marítimo e biodiesel puros, para fins comparativos das suas bandas características e identificação de possíveis atividades oxidativas.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis – LAPQAP da Universidade Federal do Maranhão – UFMA.

Resultados e Discussão

As amostras B3, B5 e B10 e os combustíveis puros foram analisadas por FTIR, seguindo uma ordem cronológica de armazenamento. Os resultados são apresentados nas Figuras de 1 a 5.

Na Figura 1 consta o espectro do diesel marítimo (DMA), que exibe pelo menos duas bandas de forte absorção em torno de $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ e em $1450\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ para as frequências de estiramento $C-H$ e estiramento $-CH_3$, respectivamente. Já na Figura 2, é apresentado o espectro do biodiesel, no qual são observadas nas três regiões delimitadas (tracejada pela linha vermelha), bandas na faixa de $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, atribuídas, provavelmente, ao estiramento $C-O$; de $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$, do estiramento $C=O$ de ésteres; e de $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, a estiramento $C-H$ de alcanos, também observado na Figura 1 (sendo esta uma característica presente em quase todos os compostos). Ainda na Figura 2, na região delimitada pelo contorno azul, a faixa de $1425\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, pode ser atribuída à deformação assimétrica de $-CH_3$ (Gonçalves, 2022).

Figura 1: Espectro FTIR para diesel marítimo.

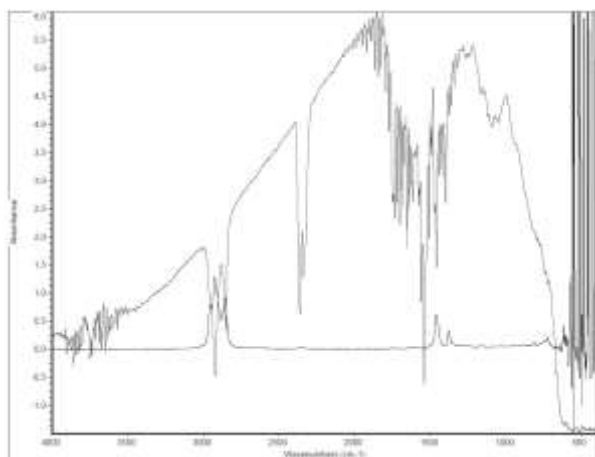
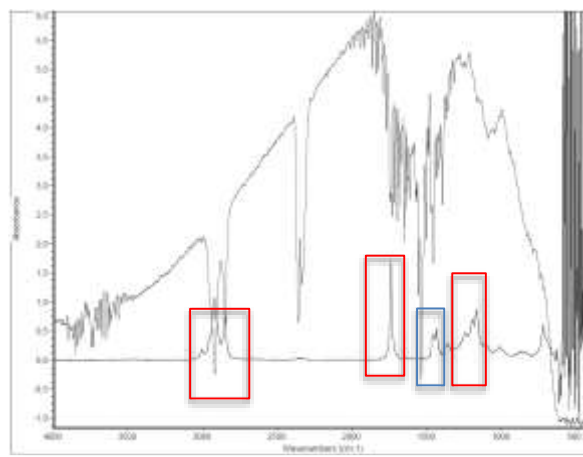


Figura 2: Espectro FTIR para biodiesel de soja.



Fonte: Próprios autores, 2024.

Nas Figuras 3 e 4 estão os espectros das misturas com diferentes períodos de armazenamento. Na Figura 3, constam os espectros obtidos pelo método ATR das misturas B3, B5 e B10, além do DMA, com armazenamento de 7 dias; na Figura 4 é apresentado o espectro da mistura B10, obtido pelo método de célula de transmissão, no tempo de armazenamento de 15 dias.

Na Figura 3, destacado pelo tracejado em vermelho, é possível observar a principal diferença entre os espectros do diesel marítimo (Figura 1) em relação às misturas (Figuras 3 e 4): bandas referentes à deformação axial dos ésteres metílicos e etílicos, característica da carbonila (vibração $C=O$), em aproximadamente $1800\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$. Essa diferença pode ser justificada pela presença do biodiesel nas misturas (Ruschel, 2014). Além disso, também é possível observar a ausência da banda característica do estiramento $C-O$ em $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ do biodiesel (Figura 2), devido ao baixo teor do biocombustível nessas amostras. Nas Figuras 3 e 4, ainda é possível verificar a presença de pico na faixa de $2400\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ (demarcado em laranja).

Figura 3: Espectro misturas B3, B5 com 7 dias.

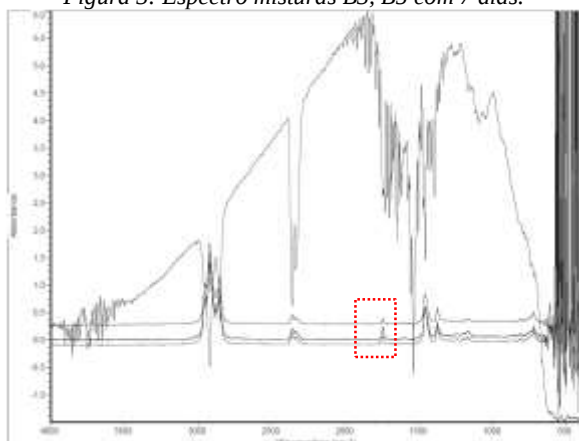
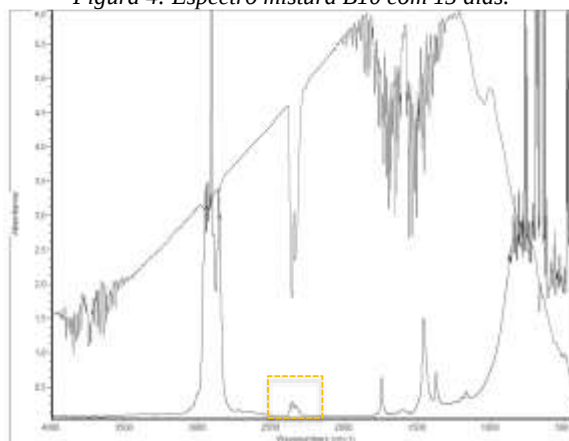


Figura 4: Espectro mistura B10 com 15 dias.



Fonte: Próprios autores, 2024.

Sinais nessa região indicam presença de grupo nitrila $C\equiv N$ (Stuart, 2004) nas misturas B3, B5 B10, também observados na Figura 5, na qual é apresentado o espectro de 70 dias de armazenamento para todas as misturas avaliadas. Esse tipo de comportamento tende a ser incomum quando se trata de espectro de biodiesel. A presença de grupos nitrila pode indicar, possivelmente, uma oxidação ou degradação de compostos orgânicos, devido à forma de armazenamento.

Segundo Gonçalves (2022), a oxidação do biodiesel ocorre através de um mecanismo de radicais livres em três etapas: a primeira é a etapa de iniciação, que é lenta e envolve a formação dos radicais; em seguida, ocorre a etapa de propagação, na qual os radicais formados reagem com outras moléculas presentes no meio, gerando novos radicais e continuando a reação; na etapa de terminação, os radicais são consumidos, levando à formação de moléculas estáveis e concluindo o processo de oxidação.

Estudos indicam que grupos metileno, em posições alílicas e bis-alílicas, são mais propensos a perder um radical hidrogênio devido à ação de iniciadores e radicais livres (Yaakob *et al.*, 2014). Os radicais formados nessa etapa podem reagir com o oxigênio, formando radicais peroxila, que posteriormente produzem ácidos e radicais R. A reação de oxidação do biodiesel resulta em uma grande variedade de produtos, tais como aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos e dímeros.

Figura 5: Espectro da misturas de B3,B5, B10 em 70 dias sem luz.

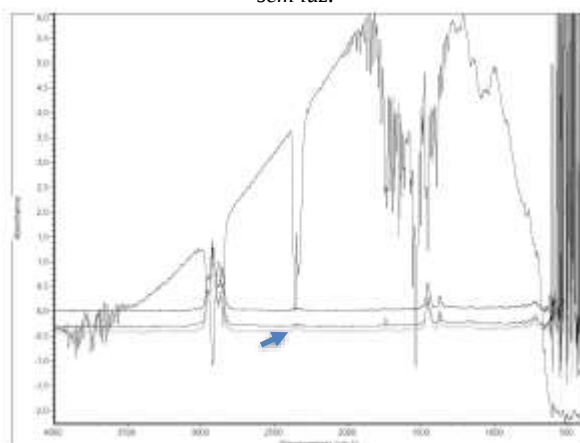
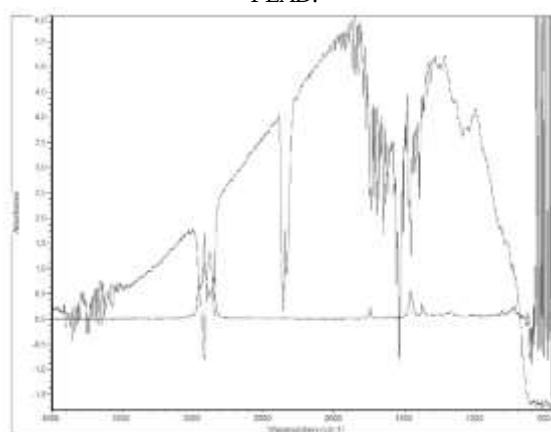


Figura 6: Espectro da mistura B10 com 7 dias em frasco PEAD.



Fonte: Próprios autores, 2024.

Na Figura 5, referente ao armazenamento máximo de 70 dias, ainda pode ser observado que essa degradação foi mínima comparada às dos outros dias, apesar de ter sido feito o acondicionamento no mesmo tipo de frasco (vidro). Essa diferença pode ser justificada por essa amostra ter sido acondicionada em um local livre de entrada de ar e de luz, sendo exposta somente no momento das análises. As demais amostras foram mantidas em local aberto, com entrada de luz natural.

Na Figura 6 é apresentado um dos espectros da mistura B10 com 7 dias de armazenamento em frasco polietileno de alta densidade (PEAD). Nele é possível observar a ausência da banda do agrupamento nitrila quando comparado aos outros espectros das misturas, que foram armazenadas em frascos com influência de luz (vidro). Convém ressaltar que, apesar de as condições de armazenamento (temperatura ambiente e abrigo de luz) serem as mesmas para ambos os tipos de frascos, o comportamento de formação de grupo nitrila, identificado pelas vibrações $C\equiv N$, não foi observado nas misturas B3, B5 e B10, armazenadas em frascos polietileno, o que pode ser justificado pela menor influência de luz para este tipo de frasco.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos com as amostras (misturas) armazenadas em diferentes ambientes, é possível constatar que a incidência de luz influencia no estado de degradação das misturas diesel marítimo/biodiesel, aumentando-o com a maior exposição à luz e influenciando na oxidação do combustível. As misturas avaliadas (B3, B5 e B10) não apresentaram outras divergências além desse parâmetro.

A avaliação da estabilidade de misturas de óleo diesel marítimo com biodiesel de soja, usando espectroscopia FTIR indicou que esta pode ser uma ferramenta eficaz e precisa no monitoramento da degradação desse tipo de combustível. A análise espectroscópica permite identificar e quantificar produtos de oxidação, como aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos, fornecendo uma visão detalhada das mudanças químicas ocorridas no biodiesel durante a oxidação. Essa técnica não apenas facilita a detecção de compostos específicos envolvidos no processo de degradação, mas também oferece uma metodologia rápida e não destrutiva, essencial para acompanhar a qualidade e estabilidade do biodiesel.

Agradecimentos

Agradecemos à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), por meio Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás-PRH-ANP (PRH 54.1 – UFMA), pelo apoio financeiro, e ao Laboratório de Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis – LAPQAP da Universidade Federal do Maranhão, pelo espaço e estrutura disponibilizados.

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **Resolução ANP Nº 903, de 18 de novembro de 2022.** Rio de Janeiro, 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **Resolução ANP Nº 967, de 12 de abril de 2024.** Rio de Janeiro, 2024.

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. 2010. Dissertação (Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em: https://acervodigital.ufpr.br/xmlui/bitstream/handle/1884/24912/Dissertacao_Mestrado_Marcelo_Adriano_Aliske.pdf. Acesso em: 7 ago. 2024.

GONÇALVES, V. P. **Monitoramento da estabilidade oxidativa de biodiesel empregando espectroscopia vibracional associada a ferramentas quimiométricas**. 2022. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/50680/1/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20Vinicius_vers%c3%a3o%20final_certo.pdf. Acesso: 7 ago. 2024.

GUARIEIRO, L. L. N *et al.* Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 31, p. 421-426, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/3Qvvg5nX3mjnKpsRr8vwm6d/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 7 ago. 2024.

KOGA, E. K. *et al.* **Biodiesel: uma relação viável entre Ciência, Tecnologia, Meio Ambiente, Sociedade e Economia**. Artigo (Mestrado em Administração de Empresas) - Centro Educacional UNINOVE, São Paulo, 2006. Disponível em: http://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos06/965_ArtigoBiodiesel.pdf. Acesso em: 7 ago. 2024.

PETROBRAS. **Combustíveis Marítimos**: Informações Técnicas. Rio de Janeiro: CENPES, 2021. Disponível em: https://petrobras.com.br/documents/2677942/3190768/Manual_Combustiveis_Maritimos_2021.pdf/65371333-76ab-1c2c-38c5-03954e9baa82?version=1.0&t=1691773220000&download=true. Acesso em: 7 ago. 2024.

RUSCHEL, C. F. C. *et al.* Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. **Química nova**, v. 37, n. 5, p. 810-815, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/DVn9wZDZYhrbCmfpyMnx6r/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 7 ago. 2024.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: Taylor and Francis Group, LLC, 2011.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy**: Fundamentals and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

YAAKOB, Z. *et al.* A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136-153, jul. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032114002275>. Acesso em: 7 ago. 2024.