



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**LUÍS FRANCISCO BIANCHESI**

**ESTUDOS RELATIVOS À SÍNTESE DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DE BLENDA  
DIESEL-BIODIESEL**

**CAMPINAS**

**2019**

**LUÍS FRANCISCO BIANCHESSI**

**ESTUDOS RELATIVOS À SÍNTESE DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DE BLENDS  
DIESEL-BIODIESEL**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na Área de Química Analítica.**

**Orientador: Prof. Dr. Matthieu Tubino**

**O ARQUIVO DIGITAL CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO LUÍS FRANCISCO BIANCHESSI, E ORIENTADA PELO PROF. DR. MATTHIEU TUBINO.**

**CAMPINAS**

**2019**

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-2121-7255>

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

B47e      Bianchessi, Luis Francisco, 1990-  
Estudos relativos à síntese de biodiesel e avaliação de blendas diesel-  
biodiesel / Luis Francisco Bianchessi. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Matthieu Tubino.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de  
Química.

1. Biodiesel. 2. Síntese. 3. Blendas. 4. Ressonância magnética nuclear. I.  
Tubino, Matthieu, 1947-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Studies about biodiesel synthesis and evaluation of diesel-  
biodiesel blends

**Palavras-chave em inglês:**

Biodiesel fuels

Synthesis

Blends

Nuclear magnetic resonance

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Analítica

**Banca examinadora:**

Matthieu Tubino [Orientador]

Eva Lúcia Cardoso Silveira

Pedro Paulo Corbi

**Data de defesa:** 06-11-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-2121-7255>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2891915935772480>

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Matthieu Tubino (Orientador)

Profa. Dra. Eva Lúcia Cardoso Silveira (ICNHS – UFMT – Sinop)

Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertações/Teses e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **LUÍS FRANCISCO BIANCHESSI**, aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de Novembro de 2019.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família, em especial à minha mãe, por acreditar em mim e em todo o meu potencial.

Aos meus amigos e colegas de trabalho por todo o incentivo que permitiram que eu chegasse até aqui.

Ao Prof. Dr. Matthieu Tubino pela orientação, pelo aprendizado, paciência e principalmente pela acolhida em seu grupo de pesquisa desde meu primeiro ano de graduação no IQ-Unicamp.

Aos membros do grupo GPQuAE pelas contribuições e toda a troca de conhecimento, em especial à Acácia, ao Willian e ao Gustavo pela amizade e pelo apoio.

À Profa. Dra. Alessandra Sussulini e ao Prof. Pedro Luiz Onófrío Volpe pela disponibilidade em participarem do meu exame de qualificação e pelas contribuições neste trabalho.

Aos técnicos das salas de aparelhos do IQ-Unicamp, em especial ao Gustavo, à Sonia e ao Anderson.

Aos membros da Diretoria, Comissão de Pós-Graduação e Departamento de Química Analítica do IQ-Unicamp.

À Refinaria de Paulínia – Replan/Petrobras pela doação de Óleo Diesel Mineral com baixo teor de enxofre utilizado neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ; processos 404808/2013-1; 420868/2016-0.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

O biodiesel é o principal produto proveniente da reação de transesterificação de óleos e gorduras. Dentre os problemas relacionados com a síntese e a qualidade deste biocombustível estão; (i) a eficiência do processo de transesterificação em fornecer produto de boa qualidade; (ii) distribuição de produto de má qualidade ou adulterado pela adição de, por exemplo, óleo vegetal. Neste cenário, é importante desenvolver estudos que visem a otimização do processo de esterificação para obtenção de biodiesel e elaborar métodos analíticos simples e confiáveis para a quantificação dos ésteres obtidos e presentes no biodiesel e, também, para a identificação e quantificação de possíveis adulterantes.

Neste trabalho, foram desenvolvidas investigações com o objetivo de aperfeiçoar a síntese de biodiesel etílico: (i) empregando menores proporções de etanol do que aquelas relatadas na literatura; (ii) avaliando a influência da adição de óleo diesel como cossolvente na reação de transesterificação. Na proporção molar de 6:1 (etanol:triacilglicerídeo) a 30 °C chegou-se a conversões próximas de 95%, o que pode ser considerado como muito satisfatório. Como fato adicional, observou-se que a adição de óleo diesel ao meio reacional retardou e diminuiu a formação de sabões após a síntese e purificação.

No que se refere à investigação visando desenvolver novo método analítico, com o objetivo de avaliar a eficiência da reação de transesterificação, a técnica de RMN  $^1\text{H}$  mostrou-se uma ferramenta muito adequada para o monitoramento da conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Ela fornece resultados rápidos, confiáveis e não há necessidade de pré-tratamento das amostras. Através dessa técnica, além de ser possível quantificar os ésteres presentes no biodiesel sintetizado pode-se, também, identificar e determinar a quantidade de óleos vegetais ou gorduras não esterificados, eventualmente presentes como resíduos do processo de transesterificação, ou que foram intencionalmente adicionados como adulterantes nos biodieseis metílico e etílico e em suas blendas com diesel mineral.

Amostras comerciais foram analisadas e tiveram resultados estatisticamente equivalentes àqueles obtidos pelas normas de referência.

## ABSTRACT

Biodiesel is the main product from the transesterification reaction of oils and fats. Among the problems related to the synthesis and quality of this biofuel, it is possible to cite (i) the efficiency of the transesterification process in supplying a good quality product; (ii) distribution of poor quality or adulterated product by the addition of, for example, unesterified vegetable oil.

In this scenario, it is important to develop studies aimed at optimizing the esterification process to obtain biodiesel and elaborate simple and reliable analytical methods for the quantification of esters in biodiesel and also for the identification and quantification of possible adulterants.

In this work, investigations were carried out to improve the synthesis of ethyl biodiesel: (i) employing lower proportions of ethanol than those reported in the literature; (ii) evaluating the influence of the addition of diesel oil as a cosolvent in the transesterification reaction. At a molar ratio of 6:1 (ethanol: triacylglyceride) at 30 °C, conversions were close to 95%, which can be considered very satisfactory. As an additional fact, it was observed that the addition of diesel oil to the reaction medium retarded and decreased soap formation after synthesis and purification.

Regarding research to develop a new analytical method, with the objective of evaluating the efficiency of the transesterification reaction, the  $^1\text{H}$  NMR technique proved to be a very suitable tool for monitoring the conversion of triacylglycerides to esters. It provides fast and reliable results and no pretreatment sample is required. Through this technique, besides being possible to quantify the esters present in the synthesized biodiesel, it is also possible to identify and determine the amount of non-esterified vegetable oils or fats, possibly present as residues of the transesterification process, or that were intentionally added as adulterants in the methyl and ethyl biodiesels and in their blends with mineral diesel.

Commercial samples were analyzed and results were statistically equivalent to those obtained by the reference method.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Equação genérica que representa o processo de transesterificação de ácidos graxos. R corresponde ao grupo alquil. R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> , representam cadeias de ácidos graxos.	<b>20</b>
<b>Figura 2.</b>	Reação de transesterificação de triacilglicerídeos com etanol. R, R' e R'' representam as cadeias longas de hidrocarbonetos [FROEHNER <i>et al.</i> , 2007].	<b>28</b>
<b>Figura 3.</b>	Equipamento comercial Metrohm 831 – Karl Fischer Coulométrico e esquema da célula de medição. (1) Membrana permeável, (2) Cátodo, (3) Ânodo.	<b>31</b>
<b>Figura 4.</b>	Esquerda - FTIR Agilent Cary 630. Direita - ABB Bomem MB-104.	<b>36</b>
<b>Figura 5.</b>	Espectros na região do Infravermelho com destaque para banda em 1745 cm <sup>-1</sup> . Superior: amostra de óleo diesel mineral sem adição de biodiesel. Inferior: blenda de óleo diesel com 5 % de biodiesel. A intensidade do sinal em 1745 cm <sup>-1</sup> pode ser correlacionada à concentração de biodiesel nas blendas.	<b>37</b>
<b>Figura 6.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H para óleos vegetais com expansão na região espectral de interesse. A intensidade do quinteto centrado em 5,28 ppm, correspondente ao H-2 metilênico do glicerol, diminui de acordo com a diminuição da proporção óleo vegetal:biodiesel na mistura.	<b>41</b>
<b>Figura 7.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H para os produtos obtidos através de reagentes com diferentes teores de água. A diminuição gradual do sinal centrado em 5,28 ppm indica a ocorrência de melhor conversão dos triacilglicerídeos em mono-ésteres.	<b>44</b>

<b>Figura 8.</b>	Biodieseis de soja obtidos em condições estequiométricas 3:1 (etanol:triacilglicerídeo), a 30 °C. Béquer da esquerda: biodiesel obtido através da reação sem adição de óleo diesel mineral; Béquer da direita: biodiesel obtido através da reação em presença de óleo diesel mineral na proporção de 20% m/m. Observa-se que, claramente, no béquer da esquerda ocorreu a precipitação de sabão.	<b>45</b>
<b>Figura 9.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H para o óleo vegetal (verde) e para o biodiesel após a transesterificação na proporção estequiométrica (3:1), a 30 °C: síntese com adição de óleo diesel no meio reacional (vermelho) e sem adição de óleo diesel (azul). Para ambos os espectros de biodiesel (azul e vermelho), pode-se observar diminuição do quinteto centrado em 5,28 ppm, indicando a conversão dos triacilglicerídeos. O quinteto centrado em 5,08 ppm, é atribuído aos diacilglicerídeos e o quinteto centrado em 4,92 ppm, é atribuído aos monoacilglicerídeos.	<b>46</b>
<b>Figura 10.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H para o biocombustível antes (azul) e após (vermelho) a purificação. Os sinais de interesse não se alteram após as etapas de purificação.	<b>48</b>
<b>Figura 11.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H para o óleo vegetal (azul) e para o biodiesel (vermelho) após a transesterificação na proporção 6:1, a 30 °C	<b>49</b>
<b>Figura 12.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H para blenda B7 (a). Expansão gráfica dos sinais dos hidrogênios metílicos do éster (3,66 ppm) e dos hidrogênios do TMS (0,00 ppm) (b).	<b>52</b>
<b>Figura 13.</b>	Curva analítica para quantificação de biodiesel metílico em blendas de óleo diesel através correlação dos valores das integrais relativa dos sinais do OCH <sub>3</sub> em espectros de RMN <sup>1</sup> H, com a concentração (% v/v) de biodiesel na blenda.	<b>53</b>

<b>Figura 14.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ para as blendas B1 a B15 com expansão para os hidrogênios metilênicos da etila (4,12 ppm) e para os hidrogênios metílicos do éster (3,66 ppm).	<b>54</b>
<b>Figura 15.</b>	Curva analítica para quantificação de biodiesel etílico em blendas de óleo diesel através da integral relativa ponderada dos sinais em 4,12 e 3,66 ppm em espectros de RMN $^1\text{H}$ .	<b>55</b>
<b>Figura 16.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o óleo de soja, biodiesel metílico de soja e óleo diesel mineral (a). Expansão gráfica dos sinais em 4,15 e 4,30 ppm referentes aos hidrogênios dos agrupamentos $\text{CH}_2$ da estrutura do triacilglicerídeo (b).	<b>56</b>
<b>Figura 17.</b>	Curva analítica para quantificação de óleo vegetal em blendas de biodiesel metílico-diesel através dos valores da integral relativa aos sinais do $\text{CH}_2$ do TAG em espectros de RMN $^1\text{H}$ .	<b>57</b>
<b>Figura 18.</b>	Espectros de RMN $^1\text{H}$ para blendas "B10" (biodiesel etílico e/ou óleo vegetal em óleo diesel). Azul: 10% de biodiesel etílico. Vermelho: 5% de biodiesel etílico + 5% de óleo vegetal. Preto: 10% de óleo vegetal.	<b>58</b>
<b>Figura 19.</b>	Curva analítica para quantificação de óleo vegetal em blendas de biodiesel etílico-diesel através dos valores da integral relativa ao quarteto em 4,30 ppm referente ao $\text{CH}_2$ do TAG em espectros de RMN $^1\text{H}$ .	<b>59</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Produção global de biocombustíveis dos 15 maiores produtores no mundo [REN21, 2019], ordenados pelo total de produção em litros de biodiesel + etanol.	<b>18</b>
<b>Tabela 2.</b>	Proporções usadas, (v/v %), dos constituintes das blendas testadas, usando biodiesel de soja (seja metílico ou etílico), com o respectivo óleo vegetal.	<b>35</b>
<b>Tabela 3.</b>	Teores de biodiesel metílico e de óleo vegetal para as blendas B10, obtidos pelos métodos de RMN <sup>1</sup> H propostos.	<b>60</b>
<b>Tabela 4.</b>	Teores de biodiesel etílico e de óleo vegetal para as blendas B10, obtidos pelos métodos de RMN <sup>1</sup> H propostos.	<b>61</b>
<b>Tabela 5.</b>	Resultados da concentração de biodiesel obtido para as amostras comerciais pelo método EN 14078 e pelo método RMN <sup>1</sup> H proposto, além dos resultados dos testes <b>F</b> e <b>t</b> de <i>Student</i> .	<b>62</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\alpha$	Nível de significância estatística
$\nu$	Graus de liberdade em estatística
$\delta$	Deslocamento químico em ressonância magnética nuclear
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>AOCS</b>	<i>American Oil Chemists' Society</i>
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>ATR</b>	Reflectância total atenuada (do inglês, <i>attenuated total reflectance</i> )
<b>BS EN</b>	<i>British Standard European Norm</i>
<b>BTE</b>	Baixo Teor de Enxofre
<b>Bx</b>	Blenda diesel-biodiesel com x% de biodiesel
<b>BxOVy</b>	Blenda diesel-biodiesel com x% de biodiesel e y% de óleo vegetal
<b>CEN</b>	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
<b>CNPE</b>	Conselho Nacional de Política Energética
<b>DAG</b>	Diacilglicerídeo
<b>F</b>	F de Snedecor
<b>FTIR</b>	Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared</i> )
<b>°INPM</b>	% de etanol em massa
<b>ISO</b>	<i>International Organization for Standardization</i>
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>MME</b>	Ministério de Minas e Energia
<b>MAG</b>	Monoacilglicerídeos
<b>n<sub>1</sub></b>	Número de replicatas do método 1
<b>n<sub>2</sub></b>	Número de replicatas do método 2
<b>r</b>	Coeficiente de correlação
<b>R<sub>x</sub></b>	Grupo alquil
<b>REN21</b>	<i>Renewable Energy Policy Network for the 21st Century</i>
<b>RMN</b>	Ressonância magnética nuclear
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

<b>S10</b>	Óleo diesel mineral com 10 ppm m/m de enxofre
<b>s</b>	Estimativa do desvio padrão
<b>t</b>	<b>t</b> de Student
<b>TAG</b>	Triacilglicerídeo
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>Capítulo 2: OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
<b>Capítulo 3: PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Síntese de biodiesel etílico.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1.1. Testes preliminares.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1.2. Etanol: teor de água da matéria prima.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.3. Aumento da quantidade de reagentes e da Proporção Molar.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2. Monitoramento de qualidade das blendas.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.1. Determinação de biodiesel nas blendas - Método Proposto .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2.2. Determinação de óleo vegetal nas blendas.....</b>	<b>34</b>
<b>3.2.3. Determinação de biodiesel em diesel comercial – Método Proposto versus EN 14078 .....</b>	<b>36</b>
<b>Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1. Síntese de biodiesel etílico.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1.1. Testes preliminares.....</b>	<b>39</b>
<b>4.1.2. Etanol: teor de água da matéria prima.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.3. Aumento da quantidade de reagentes e da Proporção Molar.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2. Monitoramento de qualidade das blendas.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.1. Determinação de biodiesel nas blendas.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.1.1. Blendas de biodiesel metílico.....</b>	<b>52</b>

4.2.1.2. Blendas de biodiesel etílico.....	54
4.2.2. Determinação de óleo vegetal nas blendas.....	56
4.2.2.1. Blendas de biodiesel metílico.....	56
4.2.2.2. Blendas de biodiesel etílico.....	58
4.2.3. Capacidade de previsão dos métodos propostos.....	60
4.2.4. Análise de amostras comerciais.....	62
<b>Capítulo 5: TRATAMENTO DOS RESÍDUOS.....</b>	<b>64</b>
<b>Capítulo 6: CONCLUSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>Capítulo 7: PERSPECTIVAS.....</b>	<b>69</b>
<b>Capítulo 8: REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

Os combustíveis fósseis, como é o caso do petróleo, são responsáveis pelo fornecimento de mais de 80% da energia consumida em todo o mundo [HAJJARI *et. al.*, 2017]. No entanto, a grande instabilidade no mercado do petróleo nos últimos anos, a disponibilidade limitada desse recurso e, principalmente, os impactos ambientais causados pela queima dos combustíveis fósseis, despertaram interesses dos mais variados setores no desenvolvimento de combustíveis alternativos, como é o caso do biodiesel [HAJJARI *et. al.*, 2017; MONTEIRO *et. al.*, 2008].

O biodiesel é o principal produto proveniente da reação de transesterificação de óleos e gorduras, sendo uma mistura de monoalquilésteres, derivados de fontes renováveis. É um produto que substitui o diesel derivado do petróleo, emite menor quantidade de gases poluentes, é biodegradável e se origina de fontes naturais renováveis. Seus subprodutos e coprodutos são também biodegradáveis, além de terem aplicação industrial, caso este do glicerol [ARICETTI, 2010].

Este biocombustível é considerado o melhor substituinte para os motores a diesel, uma vez que apresenta propriedades físicas muito próximas às do óleo diesel mineral [TAT e VAN GERPEN, 1999]. Para o uso do biodiesel, não são necessárias modificações nos motores a diesel e nem nas estruturas de distribuição e armazenamento. Além disso, quando comparado ao óleo diesel, a queima do biodiesel emite 20% menos vapores de hidrocarbonetos, 30% menos CO e a emissão de fumaça pode diminuir em 50% [DATTA e MANDAL, 2016; SHAMSHIRBAND, *et. al.* 2016].

O Brasil tem se destacado nos últimos anos na produção de biocombustíveis, particularmente de etanol e de biodiesel. O etanol é comercializado na forma hidratada diretamente nas bombas dos postos ou ainda misturado, na forma anidra, à gasolina. No que se refere ao biodiesel, este vem sendo incluído na matriz energética através de sua adição ao óleo diesel obtido a partir do petróleo, formando uma blenda. A quantidade adicionada, em termos de concentração, vem aumentando gradativamente.

O Brasil tem se colocado, nos últimos anos, como o segundo produtor mundial de biocombustível, considerando o etanol e o biodiesel. A **Tabela 1** mostra a produção de biodiesel e de etanol para os 15 maiores produtores globais

[REN21, 2019]. O “Global Status Report” é um relatório anual, feito de forma colaborativa, divulgado pela REN21, que reúne dados de governos, organizações não-governamentais, instituições de pesquisa e acadêmicas, organizações internacionais e indústrias, para promover a energia renovável.

**Tabela 1.** Produção global de biocombustíveis dos 15 maiores produtores no mundo [REN21, 2019], ordenados pelo total de produção em litros de biodiesel + etanol.

País	Biodiesel	Etanol
	Bilhões de litros	
EUA	9,1	60,9
Brasil	5,4	33,0
China	1,0	4,1
Alemanha	3,5	1,0
Indonésia	4,0	0,1
Argentina	2,8	1,2
França	2,2	0,9
Tailândia	1,6	1,5
Espanha	2,5	0,5
Canadá	0,4	1,9
Holanda	1,8	0,3
Índia	0,2	1,4
Itália	-	1,4
Polônia	1,0	0,2
Reino Unido	0,5	0,5

Atualmente, são adicionados 11% de biodiesel ao óleo diesel de origem mineral comercializado nos postos de abastecimento a varejo, em todo o território nacional, conforme estabelecido pela lei 613/2015 sancionada em 23 de março de 2016, que estabeleceu altas progressivas para até 10% no período de três anos após sanção da lei. Essa blenda comercial é conhecida como “B10”. A norma ainda autoriza o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar a mistura obrigatória para 15%, caso testes a serem realizados validem a utilização dessa mistura nos motores [MME, 2016].

O biodiesel comercializado deve atender a uma série de especificações, regulamentadas pelos órgãos responsáveis. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução 45/2014 [ANP, 2014], publicada em 25 de agosto de 2014 e que revoga a Resoluções ANP 07/2008 e 14/2012, especifica os parâmetros de qualidade para o biodiesel comercial estabelecendo os limites e os métodos de ensaios para a determinação da qualidade do biocombustível. A determinação das características do biodiesel deve ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN)

Para atender a todas essas especificações, os cuidados com o biodiesel devem começar a partir de sua produção. A eficiência da reação de síntese e o uso de procedimentos adequados de separação do subproduto (glicerol), de precursores e de impurezas são muito importantes para a obtenção de biodiesel de boa qualidade.

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel. Neste processo, os triacilglicerídeos reagem com álcoois de baixa massa molecular, como metanol e etanol, formando glicerol e uma mistura de monoalquilésteres que constitui o biodiesel [TUBINO, et. al., 2014]. Esta reação é representada simplificada na **Figura 1**.



**Figura 1.** Equação genérica que representa o processo de transesterificação de ácidos graxos. R corresponde ao grupo alquil. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, representam cadeias de ácidos graxos.

A transesterificação dos triacilglicerídeos à monoalquilésteres se dá através do uso de catalisadores que podem ser classificados como básicos, ácidos ou enzimáticos. Ainda, podem ter caráter homogêneo ou heterogêneo. Dentre esses processos, destaca-se a catálise alcalina, que proporciona altas conversões em tempos relativamente curtos [ANDRADE, *et al.*, 2005, THIEBAUD-ROUX, *et al.*, 2011].

A estequiometria da transesterificação para os triacilglicerídeos corresponde à três moles de álcool para cada mol de triacilglicerídeo. No entanto, por se tratar de um equilíbrio, as rotas de síntese mais comuns são conduzidas com grandes excessos de álcool, que é um dos reagentes, para favorecer a formação dos produtos. Além disto, temperaturas relativamente elevadas são utilizadas para acelerar a conversão dos triacilglicerídeos em monoalquilésteres (metílicos ou etílicos) [MEHER *et al.*, 2006; TUBINO *et al.*, 2015].

O metanol é o álcool mais utilizado nos processos de transesterificação, sendo o mais reativo a temperaturas baixas, e de menor preço, quando comparado a álcoois de cadeia superior. No entanto, o metanol apresenta algumas desvantagens não só por ser um produto importado, no caso do Brasil, mas também por apresentar maior toxicidade quando comparado ao etanol. Além disso, seu processo de obtenção industrial se dá, principalmente, a partir de gases de origem fóssil, contrariando os princípios da química verde [TUBINO *et al.*, 2015]. Por outro lado, o etanol é um álcool obtido em larga escala no Brasil a partir da cana de açúcar, o que mostra a necessidade de se estudar cuidadosamente a sua aplicação nas reações de transesterificação.

Apesar de bem consolidada, a obtenção de biodiesel através da catálise alcalina apresenta algumas desvantagens que abrem espaço para melhoria desses processos de síntese. A alta demanda energética, a dificuldade na recuperação do glicerol, os grandes excessos de álcool empregados como reagente, a formação de sabões, a necessidade de remoção do catalisador alcalino e a necessidade de tratamento dos resíduos alcalinos são alguns exemplos de aspectos que necessitam de mais estudo visando melhorias no processo de síntese [MEHER *et al.*, 2006; TUBINO *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2008].

Outro aspecto importante refere-se ao monitoramento da qualidade do biodiesel, desde a sua síntese até a venda ao consumidor. Isto não se aplica somente ao biocombustível puro, mas também às suas blends com óleo diesel mineral, forma na qual o biodiesel é comumente vendido para uso, inclusive em nosso país.

Internacionalmente, os métodos oficiais para determinação do teor de biodiesel em blends com óleo mineral são o EN 14078 e o ASTM D7371-07, que usam espectroscopia na região do infravermelho (IR) com calibrações uni e multivariadas, respectivamente [BS EN 14078, 2014; ASTM D7371, 2014]. No entanto, estes métodos não consideram a presença de óleo vegetal como um contaminante [PAIVA *et al.*, 2015]. Na calibração univariada considera-se a banda de estiramento da carbonila C=O que aparece no infravermelho médio, presente tanto no biodiesel como no óleo vegetal, e que estão muito próximas uma da outra.

O óleo diesel vendido nos postos de combustíveis (blenda de diesel mineral + biodiesel) pode ser facilmente adulterado com óleo vegetal, seja com uma adição intencional e ilegal desta matéria prima ou, ainda, com adição de biodiesel com baixo grau de conversão no processo de transesterificação [PAIVA *et al.*, 2015]. De qualquer maneira, o óleo vegetal não transesterificado (incluindo triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos) em misturas diesel-biodiesel não é conveniente. A presença de óleos vegetais em combustível altera várias características e parâmetros, podendo causar danos aos motores a diesel [ANDRADE *et al.*, 2005].

Neste cenário, faz-se necessário estabelecer métodos simples para a avaliação de adulterações dessas blends e para a quantificação de biodiesel nestas.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas vem sendo utilizada para quantificar os ésteres metílicos nas blendas de biodiesel, porém esta técnica não detecta os triacilglicerídeos [MUSHARRAF *et al.*, 2015]. A cromatografia líquida aliada a ferramentas quimiométricas permite realizar previsões para os teores de óleo vegetal nas blendas [BRANDÃO *et al.*, 2012]. Alguns métodos utilizando espectroscopia no infravermelho para análise de blendas de biodiesel em diesel têm sido relatados, normalmente associados a ferramentas de análise multivariada [SOARES, *et al.*, 2011, GAYDOU, *et al.*, 2011, MAHAMUNI, *et al.*, 2009, PIMENTEL, *et al.*, 2006]. A RMN  $^1\text{H}$  também tem sido empregada para análise das blendas associada à quimiometria [MONTEIRO, *et al.*, 2009a; MONTEIRO, *et al.*, 2009b, MONTEIRO, *et al.*, 2009c].

Apesar dos métodos analíticos relatados para avaliação das blendas, ainda há perspectivas para que se desenvolvam outros procedimentos mais simples, com menos etapas e que não lancem mão de métodos computacionais, para que se determine não só os teores de biodiesel nas blendas, como também os teores de óleo vegetal adicionado como adulterante.

A partir de RMN  $^1\text{H}$ , é possível extrair informações sobre as fórmulas moleculares, estruturais e geométricas de compostos orgânicos. Além disso, as análises, qualitativa e quantitativa, podem ser feitas simultaneamente, sem necessidade de isolamento da substância a analisar [SIMPSON, 2008], o que é uma vantagem, dada a complexidade dessas blendas. No presente trabalho, além de estudos relacionados à síntese de biodiesel, buscou-se, a partir de espectros de RMN  $^1\text{H}$ , obter informações quantitativas do teor de biodiesel em suas blendas, investigando-se possíveis adulterações com óleo vegetal não transesterificado ou com mistura óleo-biodiesel com baixo grau de transesterificação.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

O presente trabalho teve como principais objetivos:

### **Síntese de biodiesel etílico**

1. Sintetizar biodiesel a partir de óleo de soja;
2. Investigar a respeito das condições reacionais, objetivando otimizar o processo.
3. Otimizar a síntese de biodiesel etílico.
4. Investigar a influência do óleo diesel, empregado como cossolvente, na reação de transesterificação.

### **Desenvolvimento de metodologia analítica**

1. Desenvolver metodologias analíticas para a caracterização e o controle de qualidade do biodiesel e da blenda diesel-biodiesel, visando à redução ou eliminação da utilização de solventes e da geração de resíduos nos procedimentos de análise.
2. Desenvolver metodologias analíticas que possam fornecer informações que contribuam para caracterizar amostras (óleos vegetais, biodieseis e blends diesel-biodiesel), com o intuito de investigar possíveis adulterações.

**CAPÍTULO 3**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1. Síntese de biodiesel etílico

Dada a importância da catálise alcalina para produção de biodiesel, optou-se por investigar este processo reacional com o objetivo de obter informações que possam contribuir para o aperfeiçoamento do procedimento de obtenção deste biocombustível.

Industrialmente, o metanol é o álcool mais utilizado para obtenção de biodiesel. No caso do etanol, particularmente no caso do Brasil, que é grande produtor deste álcool, é muito importante desenvolver conhecimento para a otimização do procedimento da síntese de biodiesel etílico que, também, apresenta excelentes características como substituto de diesel [TUBINO *et. al.*, 2015]. A formação dos etil-ésteres, a partir da reação de triacilglicerídeos com etanol, é mais difícil quando comparada à formação dos metil-ésteres. Além de ser menos reativo do que o metanol, na reação de transesterificação, o etanol é responsável pela formação de emulsões estáveis durante o processo reacional, que permanecem ao final do processo, dificultando a formação de duas fases, fato que impede a separação do glicerol.

Outro problema que aparece no procedimento de transesterificação com o uso de etanol, é que a razão molar de álcool comumente empregada é maior do que a razão molar utilizada para o metanol, fato que é atribuído à sua menor reatividade. Enquanto que para o metanol, essa razão fica em torno de 6:1, para o etanol, ela fica em torno de 12:1, chegando até 15:1.

Na síntese de biodiesel etílico, o fato de a razão molar de etanol com relação aos triacilglicerídeos ser muito grande interfere de modo importante na separação do glicerol ao final do procedimento de síntese. O motivo desse comportamento está relacionado à formação de emulsão estável entre o biodiesel e a glicerina, na presença de etanol. Também, com a glicerina emulsificada no meio reacional a reação de conversão dos triacilglicerídeos a monoalquilésteres, é prejudicado no sentido da formação dos produtos, o que leva à diminuição da produção de mono-ésteres [MEHER *et al.*, 2006; TUBINO *et. al.*, 2015; ENCINAR *et. al.*, 2002].

Outro aspecto importante a ser levado em conta no processo de síntese de biodiesel refere-se à solubilidade desses álcoois de cadeia curta nos mono, di e triacilglicerídeos e na mistura de mono-ésteres. Metanol e etanol não são solúveis, à temperatura ambiente, em tais substâncias. Sendo assim, as reações de transesterificação são conduzidas sob vigorosa agitação mecânica para favorecer o processo reacional [MEHER *et al.*, 2006; TUBINO *et al.* 2014].

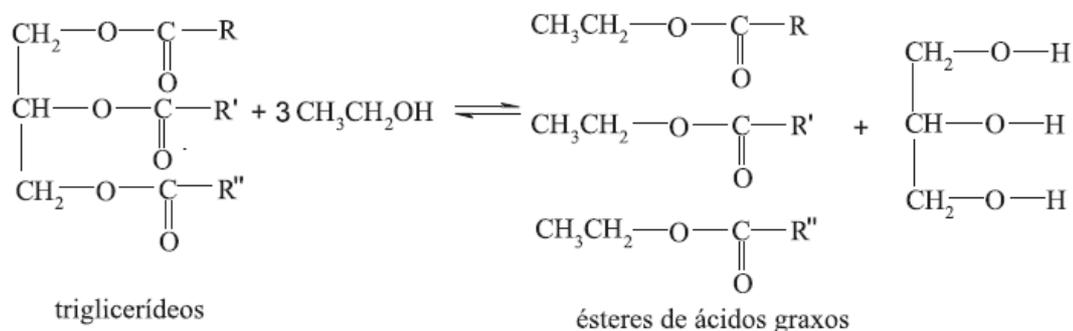
Nos processos de metanólise ou etanólise, para produção de biodiesel, os catalisadores alcalinos ficam dissolvidos no álcool. Sob agitação constante e vigorosa, as gotículas de álcool contendo o catalisador dissolvido ficam dispersas em meio ao óleo. Nesse contexto, é de se supor que a reação de transesterificação que deve ocorrer na região limítrofe entre as fases, isto é, na fronteira entre as gotículas de álcool que contém o catalisador e o óleo. [BOOCOCK *et. al.*, 2007, TUBINO *et. al.*, 2014]. Por isso, a agitação mecânica é um parâmetro muito importante a ser considerado nas reações de transesterificação.

Para se contornar o problema da insolubilidade dos álcoois nos óleos vegetais, pode-se empregar cossolventes, com o intento de fazer com que a reação ocorra em uma única fase, isto é, em fase homogênea, situação em que ocorre maior interação entre as moléculas de álcool e de triacilglicerídeo. Krisnangkura e Simamaharnnop [1992] empregaram tolueno, benzeno e tetrahidrofurano (THF) como cossolventes para obtenção de metil-ésteres a partir de óleos vegetais. Éter etílico, 1,4-dioxano e, novamente, tetrahidrofurano também foram testados como cossolventes [BOOCOCK *et. al.*, 1996]. A utilização do THF aliada a elevadas proporções molares de álcool com relação ao óleo vegetal estão consideradas em patente para a obtenção de ésteres em fase única [BOOCOCK, 2003]. Apesar de que, em alguns casos, a adição de cossolventes apresentar ganhos na conversão ou na velocidade da reação, estes solventes necessitam ser separados dos ésteres ao final do processo, o que acaba encarecendo o processo de produção [MEHER *et al.*, 2006]. Além disso, alguns desses solventes apresentam alto grau de toxicidade, como nos casos do tolueno e do benzeno.

Neste contexto, uma das linhas de investigação do presente trabalho foi a mistura de óleo diesel mineral no meio reacional para se avaliar possíveis ganhos na reação de transesterificação.

### 3.1.1. Testes preliminares

O biodiesel foi sintetizado pela reação de transesterificação entre etanol e óleos vegetais refinados, conforme mostrado na **Figura 2**.



**Figura 2.** Reação de transesterificação de triacilglicerídeos com etanol. R, R' e R'' representam as cadeias longas de hidrocarbonetos [FROEHNER *et al.*, 2007].

Nos testes preliminares, a reação foi processada em etapa única, utilizando-se 87,5 g de óleo de girassol, equivalente a 100 mmol de óleo refinado [FROEHNER *et al.*, 2007], 13,1 g de etanol 99,5% (m/m) e 0,73 g de metóxido de sódio (solução 30% m/m em metanol). A porção de etanol utilizada equivale a 15% m/m com relação ao óleo. A quantidade de etanol adicionado e a fração de metanol proveniente da solução do catalisador resultam em 300 mmol de álcool. Portanto, a reação foi realizada na proporção molar 3:1 (álcool:triacilglicerídeo), ou seja, na condição estequiométrica para a reação de transesterificação. Normalmente, trabalha-se com grandes excessos de álcool, a fim de se favorecer a reação no sentido da obtenção dos mono-ésteres de ácidos graxos, cuja mistura constitui o biodiesel [MEHER *et al.*, 2006; ROCHA Jr., 2013].

Inicialmente o óleo vegetal foi adicionado em um balão de três bocas de fundo redondo, com capacidade de 250 mL. O balão foi mantido parcialmente imerso em banho de água termostaticada, visando o controle de temperatura da reação. Em uma das bocas, adaptou-se um condensador e, na boca central, um agitador mecânico ajustado em 1000 rpm. A terceira boca do balão foi utilizada para a adição dos demais reagentes. Em um béquer, o metóxido de sódio (catalisador) foi dissolvido no etanol e então adicionado ao sistema sob agitação constante.

Decorrido o tempo de 1 hora, a agitação mecânica foi interrompida e o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação de 250 mL, a fim de obter a separação de fases e a posterior retirada do glicerol presente na fase inferior, resultante este como subproduto da reação de transesterificação.

Após a etapa de síntese do biodiesel e retirada do glicerol na fase inferior, iniciou-se o processo de purificação, com lavagem sequencial do produto obtido com 8 porções de 5-10 mL de água destilada a 60 °C, em funil de separação. Nesta etapa foram retirados, em primeira instância, o álcool e o catalisador remanescentes e, também, o glicerol residual. Em seguida, o biodiesel foi colocado em estufa a 105 °C por uma hora, com agitação a cada 15 minutos, para evaporação da água e do etanol residuais. Após esta etapa, o biodiesel foi percolado em uma coluna contendo resina Amberlite BD10DRY de troca catiônica para retenção de impurezas ainda presentes, em pequenas quantidades, como, por exemplo, água, etanol e glicerol [AMBER ADVANTAGE, 2008]. Os biodieseis sintetizados foram armazenados na geladeira em frascos de vidro âmbar. O procedimento convencional descrito acima foi otimizado, ao longo do tempo, por mestrados e doutorandos do nosso grupo de pesquisa com o objetivo de melhorar a qualidade do biodiesel sintetizado, tendo em vista os principais parâmetros de qualidade estabelecidos pela ANP.

Este processo de transesterificação em etapa única foi executado em três temperaturas, 30, 40 e 50 °C, a fim de se avaliar a conversão dos triacilglicerídeos em função da temperatura. Além disso, para cada uma das temperaturas, foi realizada a reação utilizando-se óleo diesel mineral "S10" como co-solvente. A proporção de diesel que foi misturado ao óleo vegetal na etapa inicial da reação foi de 20% m/m com relação ao óleo.

### 3.1.2. Etanol: teor de água na matéria prima

Outro parâmetro importante avaliado foi o teor de água no etanol utilizado como reagente. Na catálise alcalina, a presença de água no meio reacional pode levar à formação de sabão resultando em formação de emulsão, fato que reduz o rendimento da reação e dificulta a separação do glicerol [THIEBAUD-ROUX, *et al.*, 2011].

Quando presente nos combustíveis em altos teores, a água reduz as propriedades lubrificantes, promove a degradação microbiana dos produtos e leva à formação de lodo nos tanques de armazenagem. Além disso, acelera os processos de corrosão de metais ferrosos e não ferrosos. Também, é importante lembrar que a presença de água prejudica o desempenho de óleos isolantes utilizados em transformadores e na engenharia de alta tensão, tornando-os eletricamente condutores [METROHM, 2012].

Em temperaturas baixas, altos teores de água são responsáveis pela turbidez dos combustíveis podendo levar à formação de cristais de gelo e à rápida diminuição da lubricidade [METROHM, 2012].

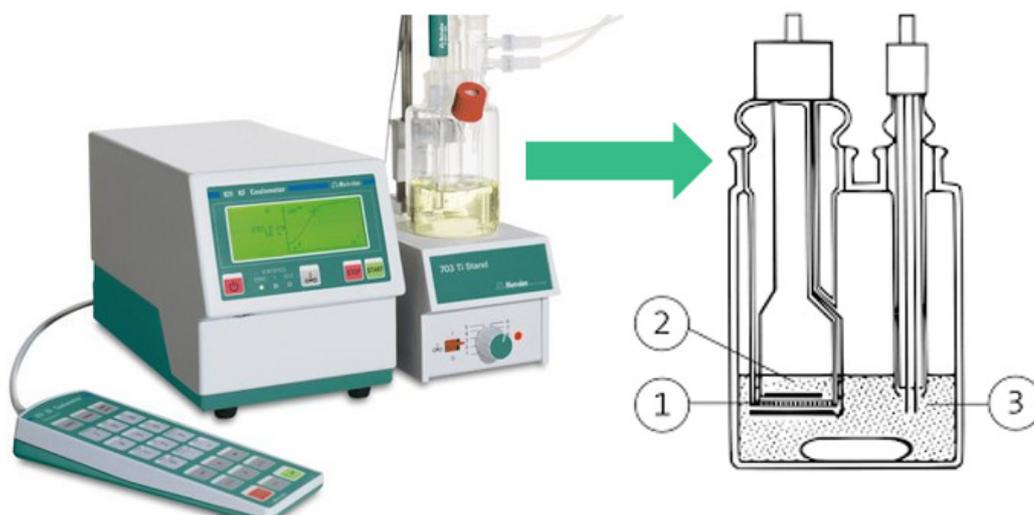
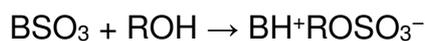
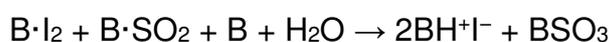
Em vista disso, o conhecimento do teor de água nas matérias primas e nos combustíveis comerciais, é de primordial importância. A titulação por Karl Fischer Coulométrico, é um dos métodos mais utilizados, sendo recomendado em normas [ASTM D6304, 2016].

No presente trabalho, para a síntese do biodiesel etílico, foi utilizado etanol absoluto ITAJÁ 99,5 %INPM (% de álcool em massa) e etanol P.A. Dinâmica 99,5%. Ambos tiveram o teor de água determinado por Karl Fisher Coulométrico.

Os equipamentos utilizados para determinação do teor de água por Karl Fischer Coulométrico, são, comumente, constituídos por dois compartimentos, conforme mostrado na **Figura 3**. No compartimento principal, onde se encontra o ânodo, é que se adiciona a alíquota da amostra a ser analisada. A solução do ânodo consiste em um álcool (ROH), uma base (B), dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, além de iodo, I<sub>2</sub>. É muito frequente o uso do etanol ou do dietilenoglicol. Como base é frequentemente usado o imidazol. O cátodo consiste de um compartimento menor do que o ânodo. Ele fica imerso na solução que banha o ânodo no compartimento

principal. Os dois compartimentos são separados por uma membrana permeável à íons.

No ânodo de platina, Pt, é gerado iodo, I<sub>2</sub>, assim que é fornecida corrente elétrica. A reação de interesse analítico, conforme mostrado abaixo, consiste na oxidação do dióxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, por I<sub>2</sub> na presença de água, H<sub>2</sub>O, que também participa na reação. Para cada molécula de I<sub>2</sub> que reage é consumida uma molécula de H<sub>2</sub>O. Assim sendo, o excesso de I<sub>2</sub>, no meio reacional, indica que toda a água presente na amostra foi consumida, fornecendo o ponto final da titulação [ASTM D6304, 2016].



**Figura 3.** Equipamento comercial Metrohm 831 – Karl Fischer Coulométrico e esquema da célula de medição. (1) Membrana permeável, (2) Cátodo, (3) Ânodo.

### 3.1.3. Aumento da quantidade de reagentes e da Proporção Molar

De acordo com os resultados obtidos nos testes preliminares, nos quais foi estudada a influência da temperatura, optou-se por testar a repetibilidade da síntese a 30 °C, uma vez que esta condição foi a que se apresentou mais favorável, como será discutido mais adiante.

As sínteses a 30 °C foram feitas em triplicatas, usando maiores quantidades de reagentes e solvente do que no caso dos testes preliminares. Trabalhou-se com cerca de 825 g de óleo vegetal, equivalente à aproximadamente 0,94 mol de óleo [FROEHNER *et al.*, 2007]. Optou-se por trabalhar com óleo de soja, por ser o óleo vegetal mais barato e mais comumente encontrado no Brasil. A proporção de catalisador metóxido de sódio (solução 30% m/m em metanol) foi de 0,70 % m/m – do catalisador - em relação à massa de óleo. Mais uma vez, as reações foram conduzidas com e sem a adição de 20% m/m de óleo diesel.

Testou-se, ainda, a variação da proporção de etanol na mistura reacional. As reações foram realizadas nas proporções molares 3:1; 4,5:1 e 6:1 (álcool:triacilglicerídeo), o que representa uma redução de, pelo menos, 50% em relação às frações de etanol utilizadas tipicamente [MEHER *et al.*, 2006].

A reação foi conduzida em etapa única, em balão de fundo redondo de 2 L parcialmente submerso em banho de água termostaticada a 30 °C, sob agitação de 1000 rpm, durante 1 hora. A purificação do biodiesel foi feita de maneira análoga às sínteses anteriores sendo que, nestes testes, a lavagem do produto obtido foi feita com 5 porções de 120 mL de água deionizada. A etapa de secagem em estufa e percolação em resina também foi realizada.

## 3.2. Monitoramento da qualidade das blendas

### 3.2.1. Determinação de biodiesel nas blendas – Método Proposto

A fim de se desenvolver uma metodologia alternativa para a quantificação de biodiesel em blendas com óleo diesel mineral - forma na qual o biocombustível é vendido no Brasil - foram preparadas blendas utilizando biodiesel B100, e óleo diesel mineral "S10". Para cada blenda foi obtido o respectivo espectro de RMN  $^1\text{H}$ , a fim de identificar a presença de sinais espectrais que pudessem ser correlacionados com a concentração de biocombustível na blenda. Também, desejava-se verificar a possibilidade de determinar a possível concentração de óleo vegetal adicionado ao biodiesel, quer tenha sido feita esta adição de modo intencional ou, ainda, devido ao uso de biodiesel com baixo grau de conversão de transesterificação [PAIVA *et al.*, 2015].

Para construir uma curva analítica referente à concentração de biodiesel nas blendas diesel-biodiesel, foram preparadas misturas de óleo diesel e biodiesel utilizando balões volumétricos de 5 mL. As misturas foram preparadas de modo a obter as seguintes concentrações de biodiesel: 1,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0%, 9,0%, 11,0%, 13,0% e 15,0% v/v.

Amostras externas à curva de calibração, ou seja, não usadas para a construção da mesma, contendo 6,0%, 8,0% e 10,0% v/v de biodiesel, foram preparadas posteriormente, sendo usadas para avaliar a capacidade de previsão da curva analítica obtida para o método proposto.

Esses testes foram realizados tanto com biodiesel metílico como com biodiesel etílico.

### 3.2.2. Determinação de óleo vegetal nas blendas

Para investigar se o método em estudo teria a habilidade de detectar possível adulteração do biocombustível, foram preparadas blendas nas quais foi propositalmente adicionado óleo vegetal.

Para construir uma curva analítica referente ao teor de biodiesel em blendas diesel-biodiesel adulteradas com óleo vegetal, foram preparadas misturas contendo óleo diesel mineral, biodiesel e óleo vegetal. Para tal foi feito uso de balões volumétricos de 5 mL. A **Tabela 2** mostra a composição das blendas preparadas.

A proporção de diesel na blenda preparada foi fixada em 90%. A porção remanescente, de 10%, corresponde à mistura de óleo vegetal + o biodiesel preparado com o mesmo óleo vegetal.

O óleo diesel mineral utilizado neste estudo foi doado pela Refinaria de Paulínia – Replan – Petrobras. Esse diesel usado é o do tipo S 10, com baixo teor de enxofre (BTE), ou seja, com 10 mg de enxofre por kg de óleo diesel.

Vale ressaltar, que o “óleo diesel” vendido nas bombas dos postos de combustível é uma blenda, que contém, atualmente, 10 % (v/v) de biodiesel e 90% (v/v) óleo diesel mineral.

O biodiesel utilizado, nos experimentos realizados neste trabalho, foi o biodiesel de óleo de soja, uma vez que este óleo é a principal fonte vegetal para a produção de biodiesel no Brasil, como já dito anteriormente. Para este estudo foram preparadas blendas utilizando tanto o biodiesel metílico como o etílico.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram obtidos num aparelho Bruker Avance III 600 MHz NMR spectrometer, utilizando-se 50  $\mu\text{L}$  de cada blenda dissolvida em 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$  (com 0,03% TMS). O tetrametilsilano (TMS) é utilizado para a calibração dos sinais de hidrogênio nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ . A janela espectral foi de -4.00 a 16.00 ppm, fazendo-se 16 *scans* (varreduras).

**Tabela 2.** Proporções em volume, (v/v %), dos constituintes das blendas testadas, utilizando-se biodiesel de soja (seja metílico ou etílico), com o respectivo óleo vegetal.

Blenda	Biodiesel (%)	Óleo Vegetal (%)	Diesel (%)
1	10,0	0,0	
2	9,0	1,0	
3	8,0	2,0	
4	7,0	3,0	
5	6,0	4,0	
6	5,0	5,0	90,0
7	4,0	6,0	
8	3,0	7,0	
9	2,0	8,0	
10	1,0	9,0	
11	0,0	10,0	

### 3.2.3. Determinação de biodiesel em diesel comercial - Método Proposto *versus* EN 14078

Para se testar o método proposto no item 3.2.1., foi feita a análise de amostras comerciais de óleos dieiseis (blendas) adquiridas em postos de combustível do comércio local.

Essas amostras foram analisadas, para determinar o teor de ésteres, segundo o método por RMN  $^1\text{H}$ , aqui proposto. Os resultados assim obtidos foram comparados com aqueles resultantes dos procedimentos realizados através da aplicação da norma britânica BS EN 14078:2014, recomendada pela ANP.

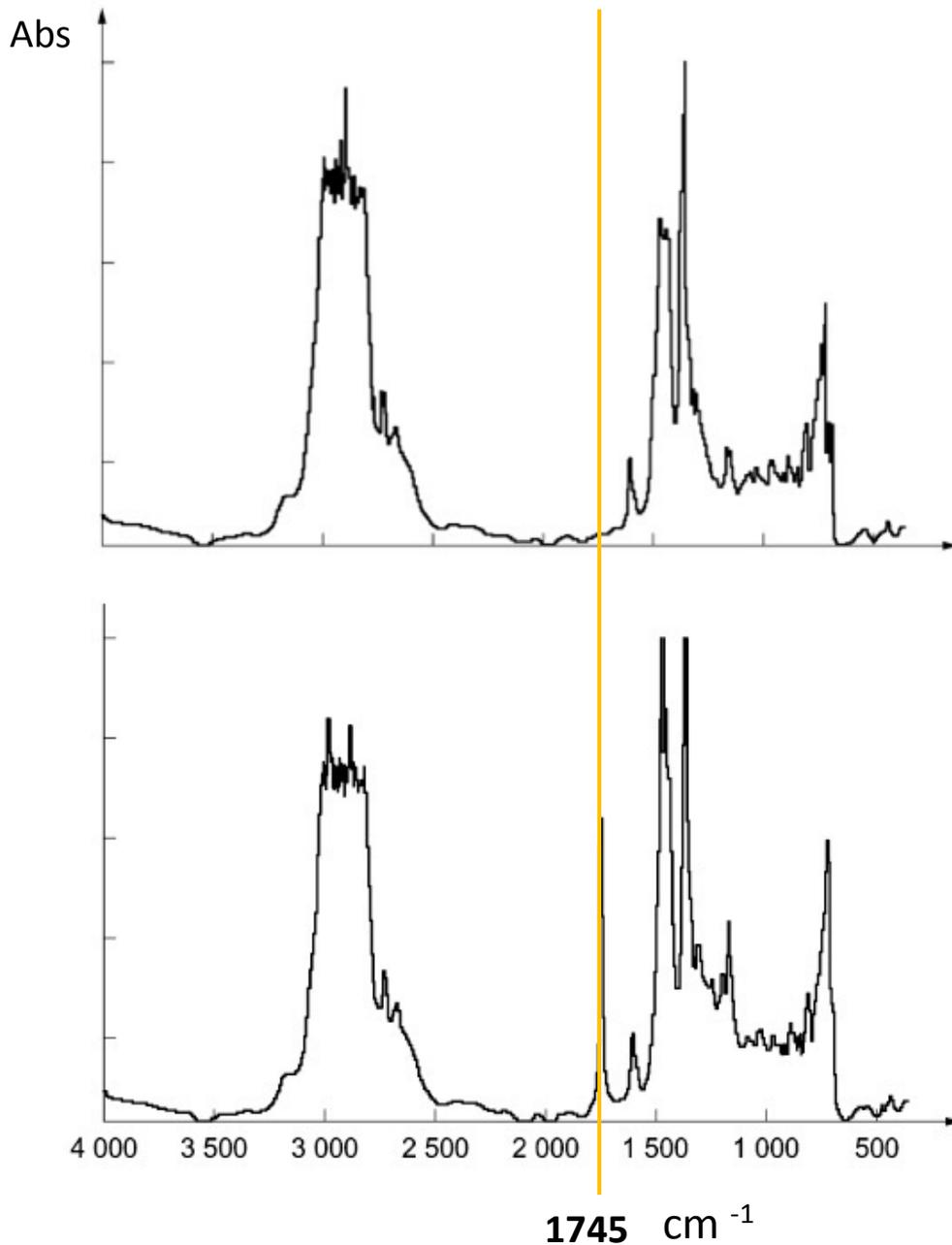
A EN 14078 baseia-se na obtenção de um espectro na região do infravermelho médio. A intensidade da absorção em  $1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , característica da carbonila dos ésteres, é correlacionada com a concentração de biodiesel nas blendas.

No presente trabalho, os espectros foram obtidos na faixa espectral entre 4000 e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$  em 64 varreduras. A **Figura 4** mostra os equipamentos utilizados: os espectrofotômetros FTIR Agilent Cary 630 e o ABB Bomem MB-104.



**Figura 4.** Esquerda - FTIR Agilent Cary 630. Direita - ABB Bomem MB-104.

De maneira análoga ao preparo das misturas para calibração do teor de biodiesel por RMN, utilizou-se o diesel S10, de origem mineral, para preparação dos padrões de calibração, através da adição de biodiesel B100, conforme previsto na norma EN 14078. É importante ressaltar que o óleo diesel mineral não apresenta sinais no infravermelho na região da carbonila, conforme mostrado na **Figura 5**.



**Figura 5.** Espectros na região do Infravermelho com destaque para banda em  $1745 \text{ cm}^{-1}$ . Superior: amostra de óleo diesel mineral sem adição de biodiesel. Inferior: blenda de óleo diesel com 5 % de biodiesel. A intensidade do sinal em  $1745 \text{ cm}^{-1}$  pode ser correlacionada à concentração de biodiesel nas blendas.

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4.1. Síntese de biodiesel etílico

### 4.1.1. Testes preliminares

As sínteses descritas no item 3.1.1., foram feitas em apenas uma etapa de ataque com catalisador, usando a proporção estequiométrica etanol:triacilglicerídeo (3:1).

Os procedimentos convencionais usados na rota etílica envolvem excesso de álcool, chegando à proporção de 12:1 (álcool:TAG) [MEHER *et al.*, 2006; TUBINO *et al.*, 2015; ENCINAR *et al.*, 2002], o que equivale a 60% de etanol em massa com relação ao óleo. Além disso, usualmente são realizados dois ataques, sendo que o segundo ataque se dá após a separação do glicerol gerado na reação resultante do primeiro ataque. Esse procedimento, ou seja, o segundo ataque com catalisador, tem como objetivo completar a reação no sentido da formação dos monoalquilésteres, isto é, do biodiesel.

No entanto, este processo convencional utiliza grandes volumes de álcool e envolve várias operações unitárias, uma vez que se realizam dois procedimentos reacionais sucessivos.

As etapas de purificação merecem atenção especial, uma vez que o álcool remanescente da síntese pode afetar de maneira significativa algumas propriedades do biocombustível, como, por exemplo, o ponto de fulgor [MATTOS *et al.*, 2015]. Além disto, a recuperação do álcool em excesso demanda número adicional de etapas no processo produtivo, envolvendo o uso de mais equipamentos e implicando em maior dispêndio de energia, o que conduz necessariamente a maiores custos, coisa que não é conveniente em nenhum processo industrial.

Neste contexto, o uso de um processo reacional em ataque único e onde os reagentes estejam nas proporções estequiométricas, apresentaria vantagens frente aos processos atualmente propostos.

Neste ponto da pesquisa, foram realizadas sínteses em três temperaturas distintas, 30, 40 e 50 °C, a fim de se poder avaliar se existem diferenças significativas na conversão dos triacilglicerídeos. Em cada temperatura a transesterificação foi realizada em apenas uma etapa. Em todos os casos foram

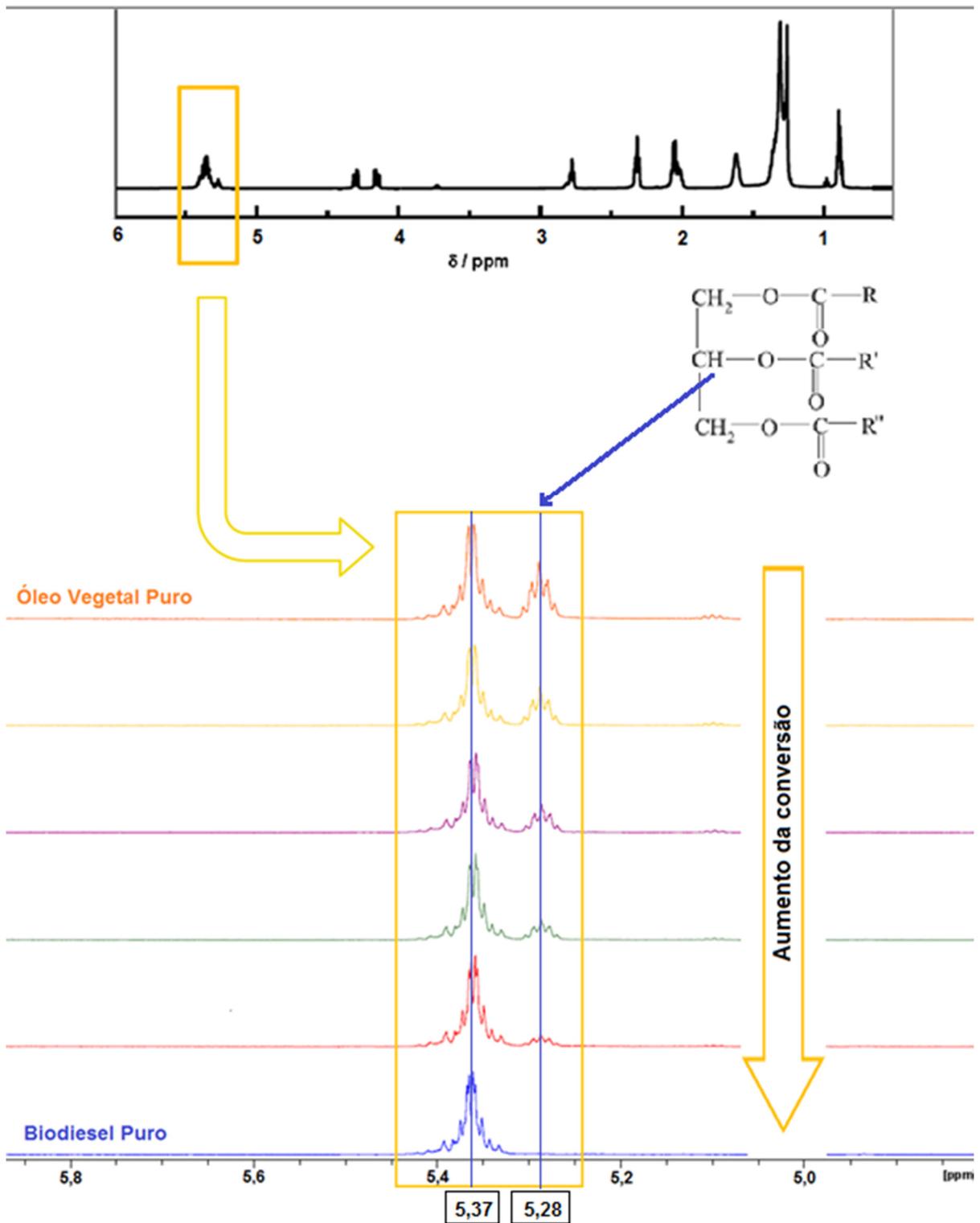
aplicadas duas condições, ou seja, uma com a adição de 20 % m/m de óleo diesel S10 no meio reacional e outra reação sem a adição de diesel.

Para se avaliar essa conversão, foram obtidos espectros de RMN  $^1\text{H}$  de alíquotas da mistura reacional. O quinteto que aparece centrado em 5,28 ppm, do H-2 metilênico do glicerol, foi comparado aos sinais dos hidrogênios olefínicos dos triacilglicerídeos, que ocorrem em 5,37 ppm [FRANZ e ANDERSON, 2012].

Esses sinais foram escolhidos devido ao fato do H-2 metilênico do glicerol estar presente nos mono, nos di e nos triacilglicerídeos, mas não nos mono-ésteres. Sendo assim, o sinal em 5,28 ppm tende a diminuir ao longo do progresso na conversão dos triacilglicerídeos a monoalquilésteres, conforme mostrado na **Figura 6**. Além disso, apesar de se tratar de uma matriz complexa, o óleo diesel não apresenta sinais de  $^1\text{H}$  nessa região dos espectros de RMN, não influenciando, portanto, as medidas espectrais de interesse por ocasião de análises de suas blendas com biodiesel onde também pode haver presença de mono, de di e de triacilglicerídeos.

Para realizar tal acompanhamento, foram considerados, como referência, os espectros dos óleos vegetais antes das etapas de transesterificação. Os óleos vegetais puros foram submetidos a todos os processos da síntese, ou seja, aquecimento, agitação, secagem em estufa e percolação por resina. Isto foi feito a fim de avaliar a integridade dos sinais dos hidrogênios olefínicos (em 5,37 ppm), uma vez que eles foram utilizados como referência para monitorar a conversão dos triacilglicerídeos. Observou-se que esses sinais não sofrem quaisquer alterações em função de aquecimento, agitação, secagem em estufa e percolação através da resina utilizada no procedimento purificação do biodiesel após a síntese. Portanto, eles podem ser utilizados como referência na avaliação da conversão dos triacilglicerídeos.

A integração do sinal dos hidrogênios olefínicos (em 5,37 ppm) foi normalizada para 1,00, e a integral do quinteto referente ao sinal H-2 metilênico do glicerol (5,28 ppm) foi calculada para o óleo vegetal e para os biodieseis após a síntese e devida purificação. Analisando-se a proporção dessas integrais, é possível estimar a conversão dos triacilglicerídeos a monoalquilésteres.



**Figura 6.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para óleos vegetais com expansão na região espectral de interesse. A intensidade do quinteto centrado em 5,28 ppm, que corresponde ao H-2 metilênico do glicerol, diminui de acordo com a diminuição da proporção óleo vegetal:biodiesel na mistura.

Para a proporção 3:1, os resultados preliminares apontam para uma maior conversão de triacilglicerídeos em ésteres quando as reações foram realizadas em temperaturas menores. Assim, numa única etapa reacional, na presença de catalisador básico, foram obtidas conversões de 86, 84 e 82% dos triacilglicerídeos para as transesterificações feitas à 30, 40 e 50 °C, respectivamente.

A diminuição do valor da conversão em função do aumento da temperatura pode ser consequência de reações secundárias, favorecidas pelo aumento de energia térmica, levando à formação de outros produtos, como sabão por exemplo.

Diante dos resultados obtidos, optou-se por conduzir os trabalhos de síntese na temperatura 30 °C, não só pelo fato de nessa condição ocorrer maior conversão em baixa proporção de etanol, mas também por ser mais interessante tecnicamente, uma vez que ela demanda menos energia para o aquecimento do meio reacional, fato que é de fundamental importância na indústria.

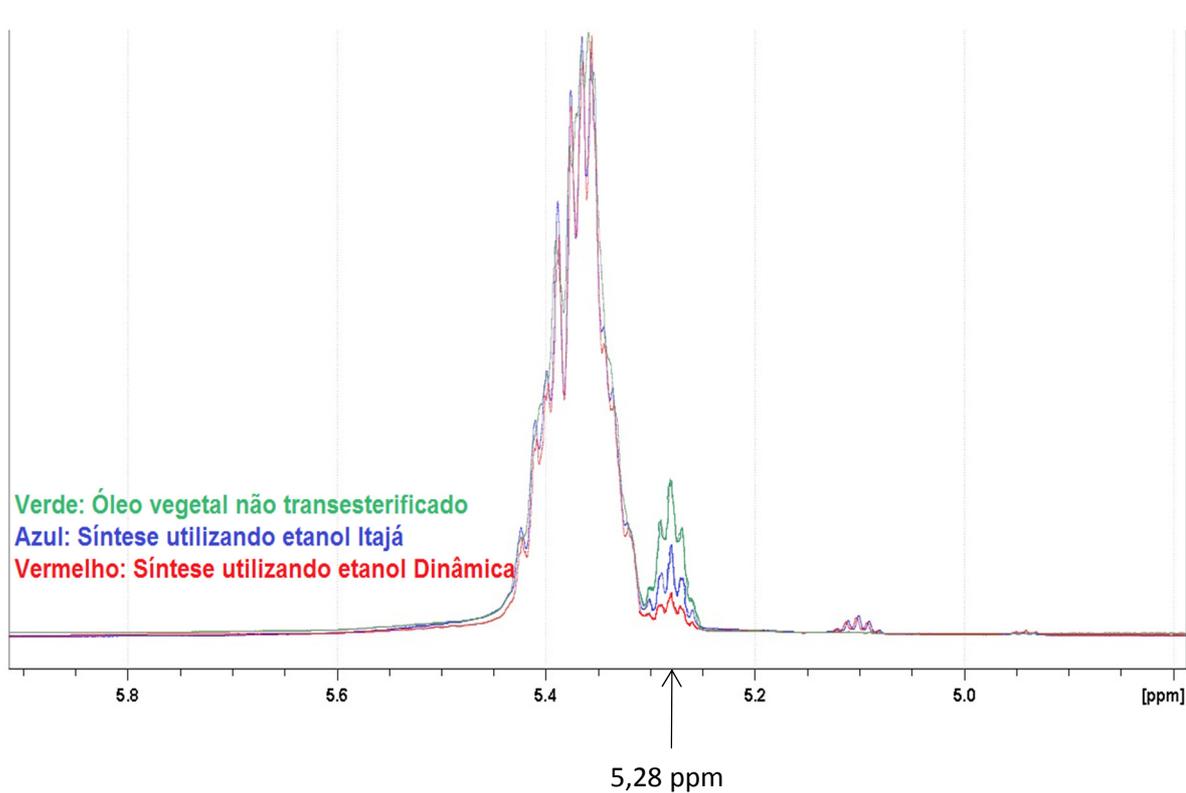
#### 4.1.2. Etanol: teor de água da matéria prima

A síntese de biodiesel etílico, na temperatura de 30 °C e na proporção estequiométrica (3 moles de etanol para 1 mol de triacilglicerídeo), foi realizada utilizando-se etanol, rotulado como anidro, de duas origens diferentes. O teor de água de cada um deles foi determinado pelo método Karl Fisher Coulométrico, em consonância com a norma ASTM D6304.

- Etanol absoluto ITAJÁ 99,5 °INPM  
Teor de água encontrado: 16503 mg/kg
- Etanol P.A. Dinâmica 99,5 %  
Teor de água encontrado: 2140 mg/kg

A síntese foi conduzida em triplicata de maneira análoga à descrita no item 3.1.1., em balão de 2 litros, aumentando, proporcionalmente, as quantidades dos reagentes. A proporção de óleo diesel foi mantida em 20% m/m.

As sínteses nas quais se utilizou o etanol ITAJÁ apresentaram menor conversão dos triacilglicerídeos em ésteres do que àquelas onde foi usado o etanol Dinâmica. Esse fato deve-se, muito provavelmente, ao maior teor de água contida no etanol ITAJÁ, fato que favorece reações paralelas, uma vez que a água promove a hidrólise dos ésteres, e também reage com o catalisador formando íons hidróxido. Os ácidos graxos formados consomem o catalisador formando sabões [DEMIBRAS, 2008]. A **Figura 7** mostra os espectros de RMN <sup>1</sup>H, com expansão na região de interesse, onde se pode observar que ocorreu menor conversão quando foi utilizado etanol contendo maiores teores de água, fato que é evidenciado pelo sinal mais intenso do quinteto do H-2 metilênico do glicerol, em 5,28 ppm.

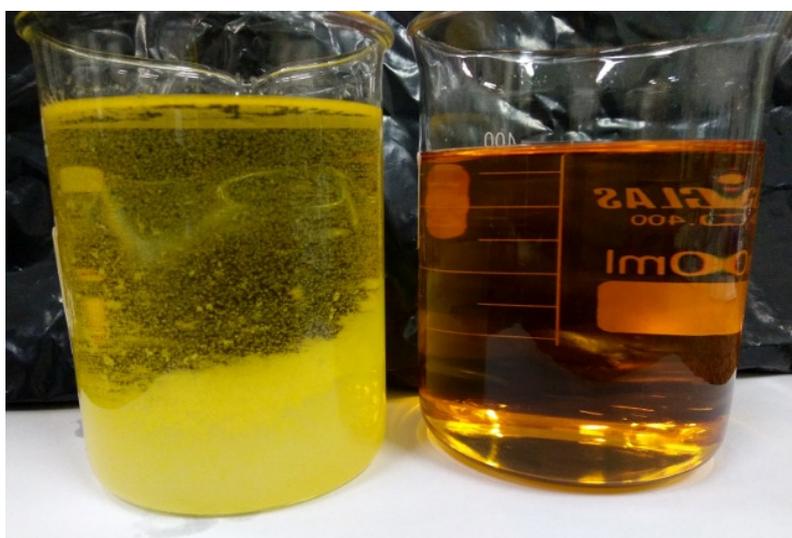


**Figura 7.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os produtos obtidos através de reagentes com diferentes teores de água. A diminuição gradual do sinal centrado em 5,28 ppm indica a ocorrência de melhor conversão dos triacilglicerídeos em monoésteres.

#### 4.1.3. Aumento da quantidade de reagentes e da Proporção Molar

A fim de se avaliar a repetibilidade das sínteses na proporção estequiométrica (3:1) a 30 °C, e de se estudar a influência da adição de óleo diesel mineral ao meio reacional, foram conduzidas novas sínteses aumentando as quantidades dos reagentes. Nesta etapa, utilizou-se Etanol P.A. Dinâmica 99,5 %, que foi o que apresentou menor teor de água. Todas as sínteses, com e sem a adição de óleo diesel, foram realizadas em triplicata.

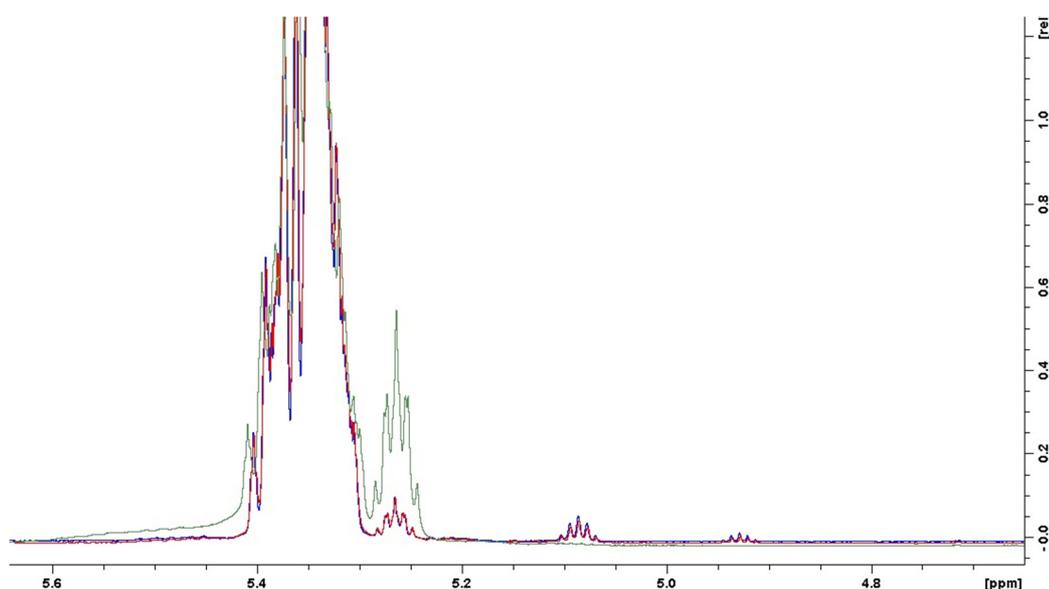
Para as sínteses realizadas sem adição de óleo diesel, em todas as replicatas, foi observada, após as últimas etapas de purificação, a formação de sabão. Mesmo após a secagem e percolação em resina Amberlite BD10DRY, ocorreu precipitação de sabão no biocombustível, fato que está ilustrado na **Figura 8**. Vale ressaltar que, como não foi usado etanol em excesso na síntese, tal condição deve levar à menores taxas de conversão. Sendo assim, havendo triacilglicerídeos e catalisador remanescentes, na presença de água pode ocorrer a reação de saponificação.



**Figura 8.** Biodieseis de óleo soja obtidos em condições estequiométricas 3:1 (etanol:triacilglicerídeo), a 30 °C. Béquer da esquerda: biodiesel obtido através da reação sem adição de óleo diesel mineral; Béquer da direita: biodiesel obtido através da reação em presença de óleo diesel mineral na proporção de 20% m/m. Observa-se que, claramente, no béquer da esquerda ocorreu a precipitação de sabão.

A **Figura 9** mostra dois espectros de RMN  $^1\text{H}$ . Um deles referente ao óleo vegetal (em azul). O outro (em vermelho) corresponde ao biodiesel após a transesterificação na proporção estequiométrica (3:1), a 30 °C. Esta observação foi feita para a reação na presença e na ausência de diesel mineral.

Pode-se verificar a ocorrência da diminuição da intensidade do quinteto em 5,28 ppm, indicando a conversão dos triacilglicerídeos (TAG). No entanto, após a reação de transesterificação, ocorre o aparecimento de um quinteto em 5,08 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos dos diacilglicerídeos (DAG) e um quinteto em 4,92 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos dos monoacilglicerídeos (MAG). Estes sinais indicam que não foi obtida uma boa conversão a monoalquilésteres. Devido à precipitação de sabão após as etapas de purificação do biodiesel, não foi possível estimar a conversão dos triacilglicerídeos a monoalquilésteres. Não foram observadas mudanças significativas nos sinais dos hidrogênios metilênicos dos TAG, DAG e MAG quando se adicionou óleo diesel mineral à mistura reacional.



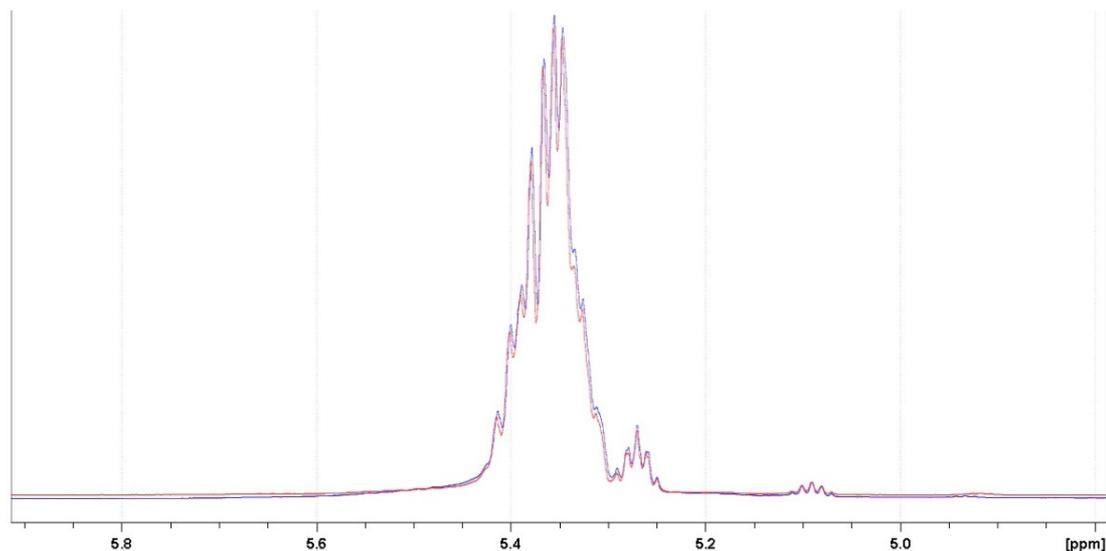
**Figura 9.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o óleo vegetal (verde) e para o biodiesel após a transesterificação na proporção estequiométrica (3:1), a 30 °C: síntese com adição de óleo diesel no meio reacional (vermelho) e sem adição de óleo diesel (azul). Para ambos os espectros de biodiesel (azul e vermelho), pode-se observar diminuição do quinteto centrado em 5,28 ppm, indicando a conversão dos triacilglicerídeos. O quinteto centrado em 5,08 ppm, é atribuído aos diacilglicerídeos e o quinteto centrado em 4,92 ppm, é atribuído aos monoacilglicerídeos.

Frente aos sinais dos hidrogênios metilênicos dos TAG, DAG e MAG, que indicam que a conversão apenas de modo parcial, decidiu-se estudar alternativas que possam trazer ganhos da conversão para monoalquilésteres. Dentre as possibilidades, optou-se por aumentar a proporção molar de etanol, mantendo-se a temperatura de 30 °C e os demais parâmetros da reação, que ainda desta vez foi conduzida em ataque único de catalisador.

Os ensaios para a realização da reação de transesterificação usando óleo diesel mineral S10 como solvente continuaram a ser realizados em paralelo com a síntese convencional.

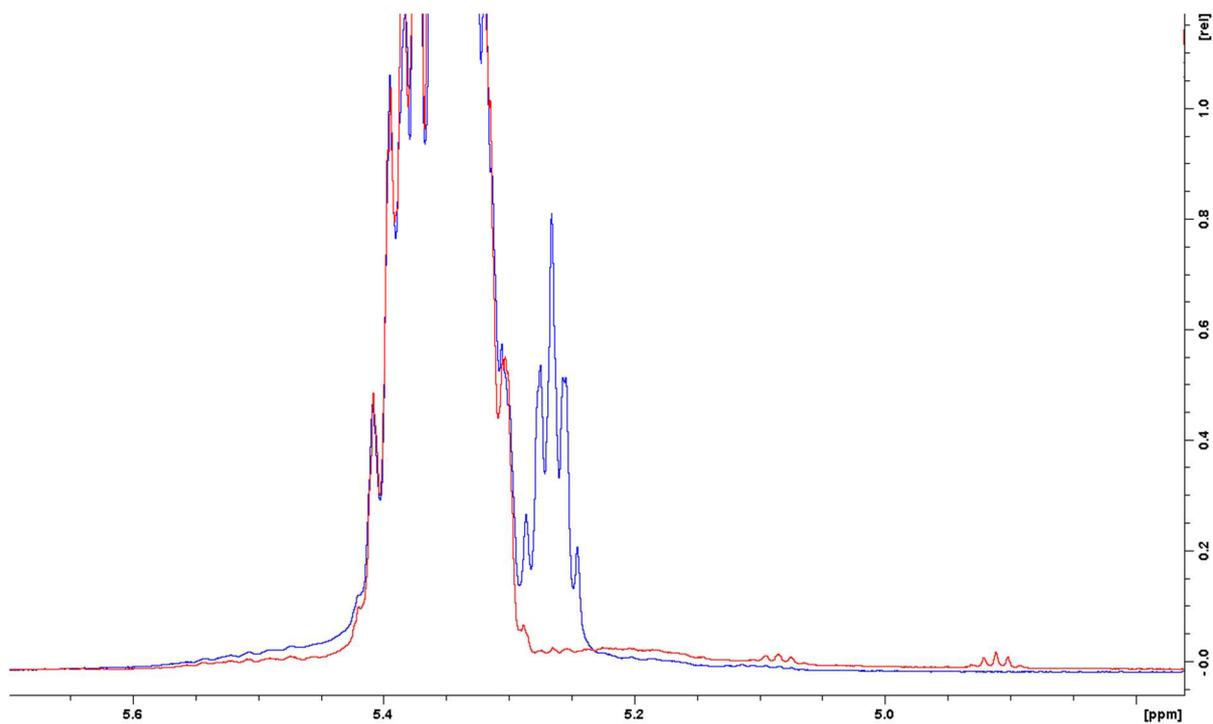
Além do processo de síntese, outro aspecto muito importante é o tratamento do biodiesel obtido para a retirada de impurezas. As etapas de separação, lavagem, secagem em estufa e percolação através de coluna com resina de troca iônica demandam tempo e energia. No entanto, essas etapas de purificação não eram de nosso interesse, em primeiro plano, naquele momento em que se priorizava investigar com mais atenção a conversão dos triacilglicerídeos, e não os parâmetros de qualidade do biocombustível.

A porcentagem da conversão foi medida em função da intensidade sinais dos hidrogênios metilênicos nos espectros de RMN <sup>1</sup>H dos TAG, DAG e MAG. Essas regiões não são afetadas pela presença de impurezas que seriam removidas se os biodieseis tivessem sido tratados adequadamente. Esta constatação é importante, pois a etapa de purificação envolve muitos processos, sendo a etapa mais demorada na síntese do biodiesel em laboratório. Portanto, os estudos passaram a ser conduzidos sem a etapa de purificação do biocombustível. A **Figura 10** mostra os sinais em 5,28 e 5,37 ppm antes e após a purificação. Como se pode observar, os mesmos não sofrem alterações significativas. Essa constatação foi feita para os processos de síntese com e sem a adição de óleo diesel ao meio reacional.



**Figura 10.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o biocombustível antes (azul) e após (vermelho) a purificação. Os sinais de interesse não se alteram após as etapas de purificação.

Novas sínteses foram realizadas aumentando-se a razão molar de etanol, para 4,5:1 e posteriormente 6:1 (etanol:triacilglicerídeo). Somente com a proporção 6:1 obteve-se uma diminuição significativa no sinal dos hidrogênios metilênicos em 5,28 dos TAG que, praticamente, desapareceram. Os sinais em 5,08 ppm dos DAG também tiveram uma redução significativa. O único quinteto ainda presente, apesar da grande diminuição da intensidade, é o dos monoacilglicerídeos, em 4,92 ppm, como mostrado na **Figura 11**. Novamente, não foram observadas mudanças significativas nos sinais dos TAG, DAG e MAG nas sínteses com a adição de óleo diesel. Observou-se, porém, uma maior facilidade na separação do glicerol e uma menor tendência na precipitação de sabões.



**Figura 11.** Espectros de RMN <sup>1</sup>H para o óleo vegetal (azul) e para o biodiesel (vermelho) após a transesterificação na proporção 6:1, a 30 °C.

## 4.2. Monitoramento da qualidade das blendas

### 4.2.1. Determinação de biodiesel nas blendas

De acordo com a EN 14078 [BS EN 14078, 2014], a quantificação de biodiesel em blendas comerciais é feita levando-se em conta a absorção da carbonila do éster, que se dá na região do infravermelho médio, em  $1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Porém, tanto o biodiesel como os óleos vegetais (não transesterificados) apresentam essa banda no espectro infravermelho, impossibilitando o reconhecimento e/ou quantificação de quaisquer quantidades de óleo vegetal presente nas blendas comerciais de biodiesel. Essa condição abre caminho para eventuais adulterações do combustível com óleo vegetal ou ainda para a utilização de biodiesel com um baixo grau de conversão.

Além disso, a presença de produtos de oxidação do biodiesel afeta a precisão do resultado fornecido pelo método padrão EN 14078 em relação ao teor de biodiesel nas blendas. Uma mistura B5 submetida à oxidação acelerada foi determinada como B10 através da EN 14078, o que representa um erro de quase 100% [SUAREZ *et al.*, 2014].

Outro aspecto importante refere-se às propriedades físicas dos componentes das blendas estudadas. Diesel mineral, biodiesel e óleo vegetal têm valores de densidade variando de 0,82 a 0,92  $\text{kg m}^{-3}$ . Já o índice de refração varia entre 1,4 e 1,5. A princípio, a viscosidade desponta como uma possível alternativa para eventual detecção da presença desses contaminantes, uma vez que exibe valores distintos para o óleo vegetal, em comparação com diesel e biodiesel. A viscosidade para o óleo de soja pode variar de 58,5 a 62,2  $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ , que é substancialmente maior em comparação com diesel (2,0 a 4,5  $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e biodiesel (3,0 a 6,0  $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [FERNANDES, *et al.*, 2014]. No entanto, trabalhos realizados por Fernandes e colaboradores [2014], mostram que adulterações com quantidades relativamente expressivas de óleo vegetal em uma blenda não alteram de maneira significativa os valores de viscosidade do combustível. Soma-se a isso a variabilidade do óleo diesel mineral produzido nas refinarias, podendo oscilar em faixas amplas de viscosidade e densidade, dependendo do elenco de petróleo processado pelas unidades de destilação no refino. Portanto, valores elevados da

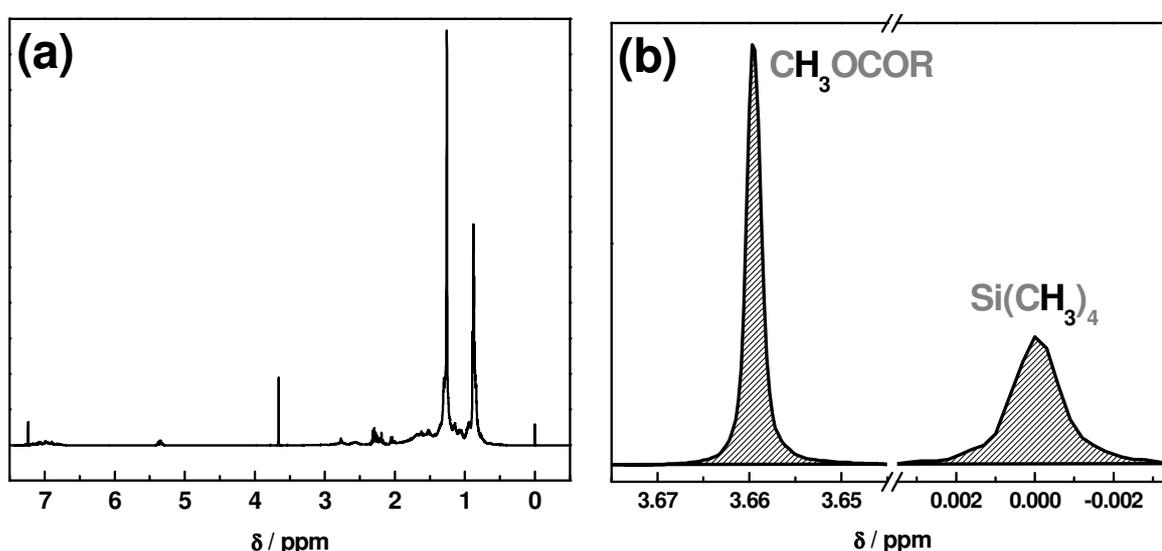
viscosidade de uma blenda, que supostamente poderiam ser diretamente relacionados à presença de óleo vegetal são, na verdade, resultantes de múltiplos fatores.

Como discutido anteriormente, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  permitem monitorar a conversão dos triacilglicerídeos que se formam nas reações de transesterificação. Mas, além disso, outras informações importantes podem ser obtidas a partir dos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , tanto para o biodiesel puro como para suas blends.

Os biodieseis metílico e o etílico foram dissolvidos em óleo diesel mineral S10, a fim de obter blends para cada um dos tipos do biocombustível. Para cada uma das amostras obteve-se o espectro de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ , na presença de 0,03% de tetrametilsilano (TMS).

#### 4.2.1.1. Blendas de biodiesel metílico

A **Figura 12** mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de uma blenda do tipo B7 diesel-biodiesel (7% de biodiesel metílico em óleo diesel mineral), com expansões gráficas em duas regiões espectrais de interesse para o método proposto. Em 0,00 ppm tem-se o sinal do tetrametilsilano (TMS) presente no  $\text{CDCl}_3$ . Em 3,66 ppm tem-se os sinais referentes aos hidrogênios metílicos do metil éster. Este sinal pode ser correlacionado à concentração de biodiesel metílico nas blendas.



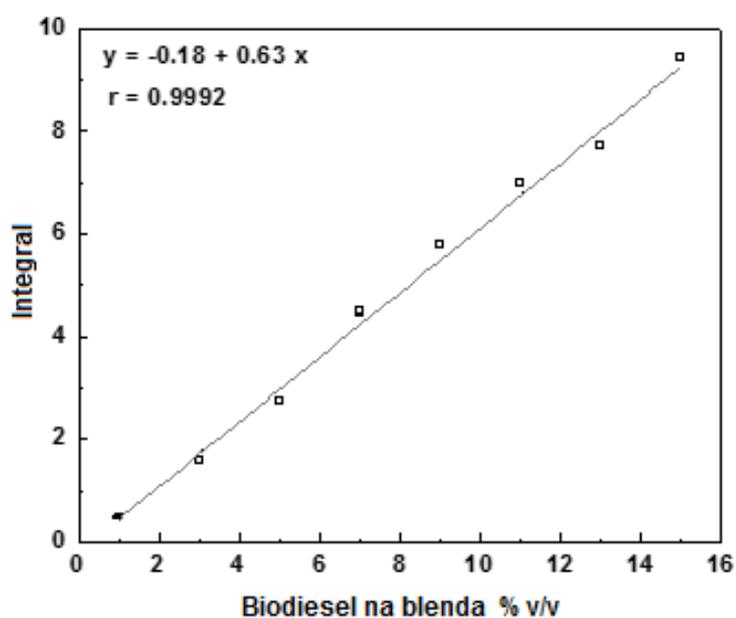
**Figura 12.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para blenda B7 (a). Expansão gráfica dos sinais dos hidrogênios metílicos do éster (3,66 ppm) e dos hidrogênios do TMS (0,00 ppm) (b).

O sinal dos hidrogênios do  $\text{CH}_3$  do TMS de referência (0,00 ppm), contido no solvente, não se altera com as variações de concentração de biodiesel e óleo diesel, portanto, a integral do sinal em 0,00 ppm foi normalizada para 1,00, obtendo-se, em função dele, a integral relativa do sinal em 3,66 ppm, referente ao grupamento  $\text{OCH}_3$  do biodiesel metílico. A partir dessas integrais para as diferentes misturas preparadas, obteve-se uma curva analítica correlacionando estes valores com a concentração de biodiesel nas blendas, de 1,0 a 15,0 % v/v. A **Figura 13** mostra a curva obtida, apresentando boa correlação entre as integrais relativas e o teor de biodiesel metílico nas blendas. Essa relação linear entre os valores das

integrals relativas dos sinais em 3,66 ppm e a concentração de biodiesel nas blendas é descrita pela **Equação 1**, cujo coeficiente de correlação é 0,9992.

$$IN = - 0,18 + 0,63 C \quad \text{Equação 1}$$

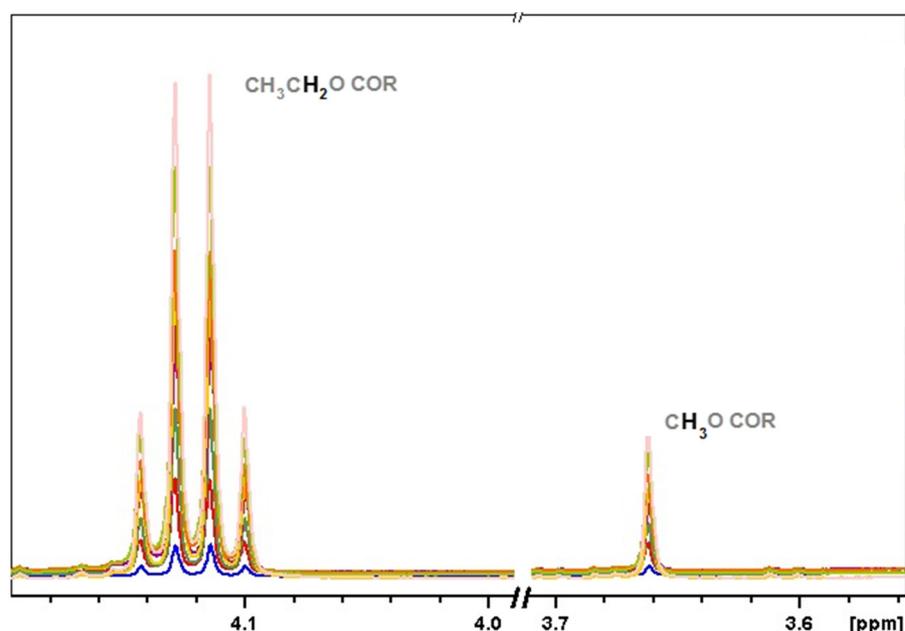
IN corresponde aos valores das integrais relativas de cada sinal e C representa a concentração de biodiesel, em % v/v, na blenda.



**Figure 13.** Curva analítica para quantificação de biodiesel metílico em blendas de óleo diesel através correlação dos valores das integrais relativa dos sinais do OCH<sub>3</sub> em espectros de RMN <sup>1</sup>H, com a concentração (% v/v) de biodiesel na blenda.

#### 4.2.1.2. Blendas de biodiesel etílico

De maneira análoga, as misturas contendo biodiesel etílico em óleo diesel mineral foram analisadas, na faixa de 1 a 15% v/v de biodiesel etílico (B1 a B15). O quarteto referente ao grupamento  $\text{CH}_2$  da etila do etil-éster em 4,12 ppm é um sinal que pode ser correlacionado à concentração de biodiesel etílico, uma vez que não se altera com os demais componentes do óleo diesel mineral. A **Figura 14** mostra os espectros de RMN  $^1\text{H}$  na região de interesse para as blendas de biodiesel etílico. Pode-se observar, no entanto, um singleto em 3,66 ppm que, como vimos, refere-se à formação de biodiesel metílico. A formação de uma pequena quantidade de biodiesel metílico é esperada, uma vez que o catalisador utilizado para a síntese do biodiesel com etanol foi o metóxido de sódio em solução 30% m/m em metanol. Sendo assim, o produto da rota etílica sempre terá uma pequena parcela de ésteres metílicos no biodiesel, desde que seja utilizado como catalisador o metóxido de sódio.



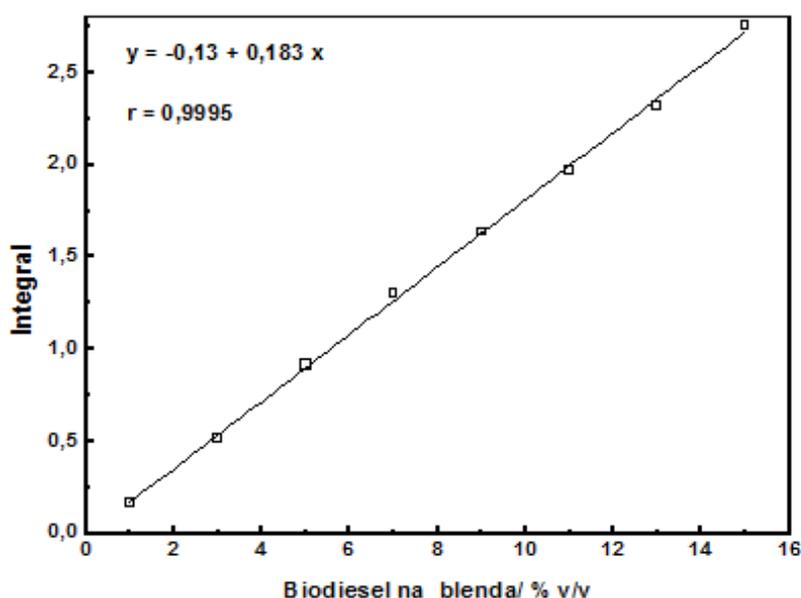
**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para as blendas B1 a B15 com expansão para os hidrogênios metilênicos da etila (4,12 ppm) e para os hidrogênios metílicos do éster (3,66 ppm).

Para que as integrais dos sinais em 4,12 e 3,66 ppm sejam quantitativas e possam ser correlacionadas com a concentração de biodiesel nas blendas, o sinal do CH<sub>3</sub> do TMS de referência (0,00 ppm), contido no solvente, foi integrado e normalizado para 1,00. Obteve-se, então, as integrais relativas aos sinais em 4,12 e 3,66 ppm. A integral em 4,12 ppm refere-se aos dois hidrogênios do metileno da etila dos ésteres etílicos. A integral em 3,66 ppm refere-se aos três hidrogênios da metila dos ésteres metílicos. Portanto, os valores dessas duas integrais foram ponderados, dividindo-os por 2 e por 3, respectivamente. Os valores ponderados de cada um dos sinais foram somados e correlacionados com a concentração de biodiesel adicionado à cada blenda. A **Figura 15** mostra a curva obtida, apresentando boa correlação entre as integrais relativas ponderadas e o teor de biodiesel etílico nas blendas. Essa relação linear entre os valores das integrais dos sinais e a concentração de biodiesel nas blendas é descrita pela **Equação 2**, cujo coeficiente de correlação é 0,9995.

$$IN = -0,13 + 0,183 C$$

**Equação 2**

IN corresponde aos valores das integrais relativas ponderadas de cada sinal e C representa a concentração de biodiesel, em % v/v, na blenda.



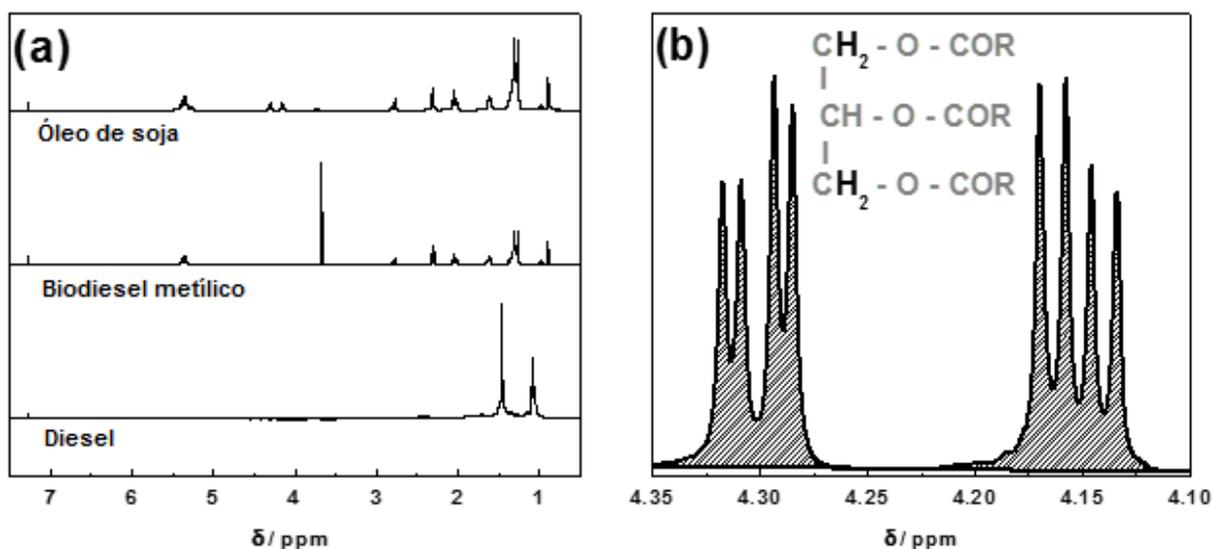
**Figura 15.** Curva analítica para quantificação de biodiesel etílico em blendas de óleo diesel através da integral relativa ponderada dos sinais em 4,12 e 3,66 ppm em espectros de RMN <sup>1</sup>H.

#### 4.2.2. Determinação de óleo vegetal nas blendas

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  permitem, ainda, identificar e quantificar óleos vegetais que, eventualmente, estejam presentes na blenda de biodiesel com óleo diesel mineral.

##### 4.2.2.1. Blendas de biodiesel metílico

A **Figura 16** mostra os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o óleo de soja, biodiesel metílico de soja e para óleo diesel mineral enfatizando, com uma expansão gráfica, a região de interesse, entre 4,15 e 4,30 ppm, que corresponde aos grupamentos  $\text{CH}_2$  da estrutura do triacilglicerídeo.



**Figura 16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o óleo de soja, biodiesel metílico de soja e óleo diesel mineral (a). Expansão gráfica dos sinais em 4,15 e 4,30 ppm referentes aos hidrogênios dos agrupamentos  $\text{CH}_2$  da estrutura do triacilglicerídeo (b).

Os sinais em 4,15 e 4,30 ppm são referentes aos quartetos dos hidrogênios dos grupamentos  $\text{CH}_2$  dos carbonos 1 e 3 da estrutura do glicerol dos triacilglicerídeos. Por serem sinais atribuídos ao triacilglicerídeo, podem ser utilizados para quantificar óleos vegetais que, eventualmente, estejam presentes em blendas biodiesel-diesel. Sendo assim, calibrou-se o sinal do TMS para 1,00, e

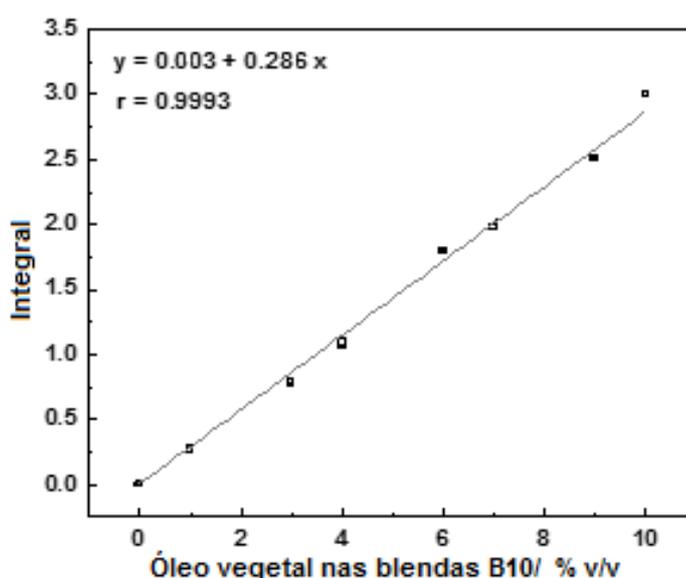
obteve-se a integral relativa dos sinais em 4,15 e 4,30 ppm para as amostras do tipo “B10” descritas na **Tabela 2** (página 35), preparadas com biodiesel metílico e óleo vegetal a fim de simular amostras adulteradas.

A partir dos valores dessas integrais relativas, obteve-se uma curva analítica correlacionando estes valores com a concentração de óleo vegetal adicionado nas blendas de biodiesel metílico. As blendas 3, 6 e 9 da **Tabela 2** (página 35), contendo, respectivamente, 8,0%, 5,0%, e 2,0% v/v de biodiesel e 2,0%, 5,0%, e 8,0% v/v de óleo vegetal foram utilizadas para avaliar a capacidade de previsão da curva analítica obtida. A **Figura 17** mostra a curva analítica obtida, apresentando boa correlação entre as integrais relativas e o teor de óleo vegetal adicionado em cada blenda. Essa relação linear entre os valores das integrais dos sinais e a concentração de óleo vegetal nas blendas é descrita pela **Equação 3**, cujo coeficiente de correlação é 0,9993.

$$IN = 0,003 + 0,286 C$$

**Equação 3**

IN corresponde aos valores das integrais relativas de cada sinal e C representa a concentração de óleo vegetal, em % v/v, na blenda.

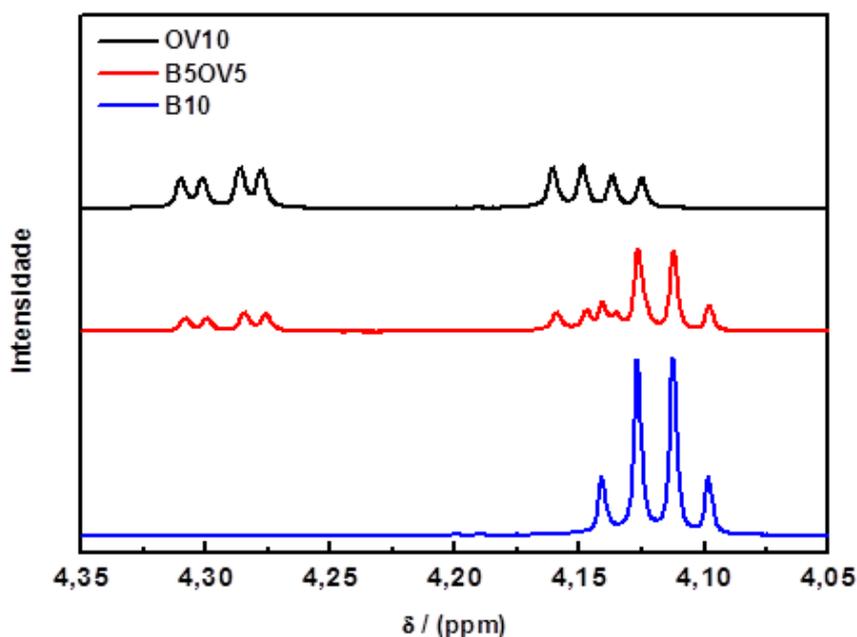


**Figura 17.** Curva analítica para quantificação de óleo vegetal em blendas de biodiesel metílico-diesel através dos valores da integral relativa aos sinais do CH<sub>2</sub> do TAG em espectros de RMN <sup>1</sup>H.

#### 4.2.2.2. Blendas de biodiesel etílico

Assim como para o biodiesel metílico, blendas tipo “B10” foram preparadas com biodiesel etílico conforme mostrado na **Tabela 2**, no capítulo 3. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram adquiridos nas mesmas condições. Porém, os sinais do quarteto em 4,15 ppm do  $\text{CH}_2$  da estrutura do óleo vegetal, mostrados na **Figura 16**, ficam sobrepostos com o quarteto em 4,12 ppm, atribuído aos hidrogênios metilênicos da etila do biodiesel, como já mostrado anteriormente.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para blendas do tipo “B10” com e sem adição de óleo vegetal como adulterante são mostradas na **Figura 18**. Pode-se observar a sobreposição dos quartetos dos hidrogênios metilênicos da etila do biodiesel (4,12 ppm) com um dos quartetos do  $\text{CH}_2$  da estrutura do triacilglicerídeo (4,15 ppm). Porém, a sobreposição desses sinais não prejudica a quantificação de óleo vegetal na blenda, uma vez que a integração de cada um dos quartetos em 4,15 e em 4,30 ppm equivale a dois hidrogênios, ou seja, as duas integrais são equivalentes em termos de área.



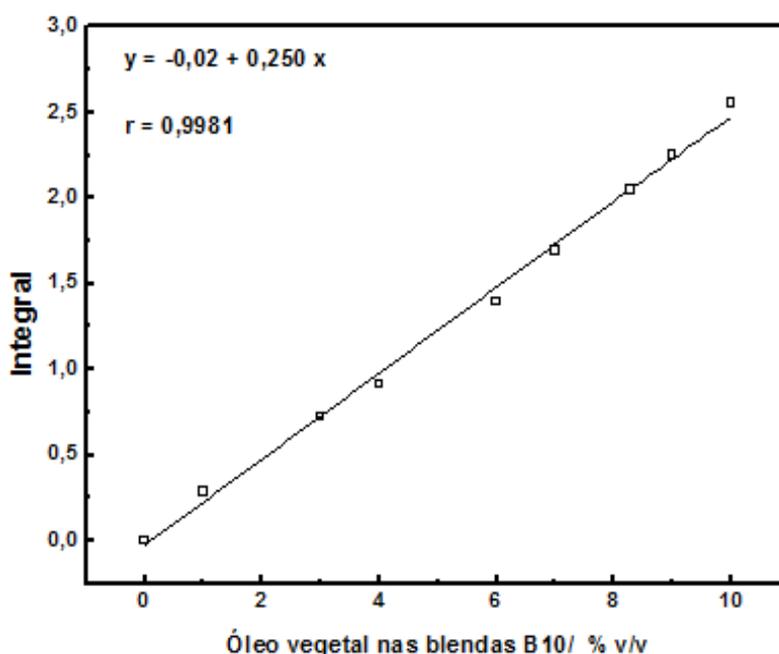
**Figura 18.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para blendas “B10” (biodiesel etílico e/ou óleo vegetal em óleo diesel). Azul: 10% de biodiesel etílico. Vermelho: 5% de biodiesel etílico + 5% de óleo vegetal. Preto: 10% de óleo vegetal.

Diante da equivalência dos quartetos, o sinal do TMS foi normalizado como sendo 1,00. A seguir obteve-se a integral relativa do quarteto em 4,30 ppm para as amostras do tipo “B10” descritas na **Tabela 2**, preparadas com biodiesel etílico e óleo vegetal a fim de simular amostras adulteradas. A partir dos valores dessa integral relativa, obteve-se uma curva analítica correlacionando estes valores com a concentração de óleo vegetal adicionado nas blendas de biodiesel etílico. Novamente, as blendas 3, 6 e 9 da **Tabela 2** foram utilizadas para avaliar a capacidade de previsão da curva analítica obtida. A **Figura 19** mostra a curva analítica obtida, apresentando boa correlação entre as integrais relativas e o teor de óleo vegetal adicionado em cada blenda. Essa relação linear entre os valores das integrais dos sinais e a concentração de óleo vegetal nas blendas é descrita pela **Equação 4**, cujo coeficiente de correlação é 0,9981.

$$IN = -0,02 + 0,250 C$$

**Equação 4**

IN corresponde aos valores das integrais relativas em 4,30 ppm e C representa a concentração de óleo vegetal, em % v/v, na blenda.



**Figura 19.** Curva analítica para quantificação de óleo vegetal em blendas de biodiesel etílico-diesel através dos valores da integral relativa ao quarteto em 4,30 ppm referente ao CH<sub>2</sub> do TAG em espectros de RMN <sup>1</sup>H.

### 4.2.3. Capacidade de previsão dos métodos propostos

Para avaliar a capacidade de previsão do teor de óleo vegetal através das curvas obtidas, foram analisadas amostras externas contendo biodiesel e óleo vegetal. As blendas 3, 6 e 9 da **Tabela 2**, contendo, respectivamente, 8,0%, 5,0%, e 2,0% v/v de biodiesel e 2,0%, 5,0%, e 8,0% v/v de óleo vegetal simulam amostras do tipo “B10” adulteradas e têm o teor de biodiesel e o teor de óleo vegetal conhecidos.

As amostras foram preparadas por outro pesquisador do grupo e analisadas por este mestrando sem conhecimento prévio das concentrações do óleo e do biodiesel (metílico ou etílico).

A preparação, em laboratório, de amostras simulando adulteração com óleo vegetal se faz necessário, pois, comercialmente, não se espera obter óleo diesel (blenda) adulterado nos postos de combustível.

O teor de biodiesel também foi determinado pelo método previsto na norma EN14078. Os resultados obtidos para as blendas contendo biodiesel metílico são mostrados na **Tabela 3**. Os resultados obtidos para as blendas contendo biodiesel etílico são mostrados na **Tabela 4**. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H foram coletados e tratados em triplicata, e as estimativas de desvio padrão foram calculadas.

**Tabela 3.** Teores de biodiesel metílico e de óleo vegetal para as blendas B10, obtidos pelos métodos de RMN <sup>1</sup>H propostos.

Blenda	Biodiesel (% v/v)		Óleo Vegetal (% v/v)	
	Valor Referência	Método RMN <sup>1</sup> H Figura 13	Valor Referência	Método RMN <sup>1</sup> H Figura 17
B8VO2	8,0 ± 0,5	8,1 ± 0,1	2,0 ± 0,5	1,81 ± 0,04
B5VO5	5,0 ± 0,5	4,9 ± 0,3	5,0 ± 0,5	4,6 ± 0,1
B2VO8	2,0 ± 0,5	2,21 ± 0,04	8,0 ± 0,5	8,0 ± 0,2

**Tabela 4.** Teores de biodiesel etílico e de óleo vegetal para as blends B10, obtidos pelos métodos de RMN  $^1\text{H}$  propostos.

Blenda	Biodiesel (% v/v)		Óleo Vegetal (% v/v)	
	Valor Referência	Método RMN $^1\text{H}$ Figura 15	Valor Referência	Método RMN $^1\text{H}$ Figura 19
B8VO2	$8,0 \pm 0,5$	$8,2 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,1$
B5VO5	$5,0 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,5$	$4,99 \pm 0,09$
B2VO8	$2,0 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,5$	$7,87 \pm 0,05$

Para a quantificação do biodiesel etílico por RMN  $^1\text{H}$ , precisamos obter o valor da integral do quarteto referente ao grupamento  $\text{CH}_2$  da etila do etil éster em 4,12 ppm. No entanto, caso haja presença de óleo vegetal, este sinal fica sobreposto com um dos quartetos do  $\text{CH}_2$  da estrutura do triacilglicerídeo (4,15 ppm), conforme mostrado na **Figura 18**. Porém, devido à equivalência das integrais em 4,15 e 4,30 ppm, pode-se obter, por diferença, o valor da integral do grupamento  $\text{CH}_2$  da etila do etil éster em 4,12 ppm. Sendo assim, através deste método, pode-se determinar simultaneamente o teor de biodiesel etílico e ainda quantificar o óleo vegetal, que possa estar presente na blenda.

Os resultados da **Tabela 3** e da **Tabela 4** demonstram que, além da técnica de RMN  $^1\text{H}$  quantificar o biodiesel corretamente, mesmo na presença de óleo vegetal, ela ainda pode proporcionar a detecção e a quantificação de óleo vegetal simultaneamente. Como já discutido, a eventual presença de óleo vegetal no óleo diesel vendido nos postos, pode ser resultado de uma adição intencional e ilegal desta matéria-prima (adulteração) ou pode ser devida à utilização de um biodiesel de baixo grau de conversão no processo de síntese.

#### 4.2.4. Análise de amostras comerciais

Amostras de óleo diesel foram adquiridas em postos de combustível na cidade de Paulínia-SP. O óleo diesel vendido nos postos à granel devem conter 10% de biodiesel, conforme resolução do Ministério de Minas e Energia [MME, 2016]. A **Tabela 5** mostra as concentrações de biodiesel obtidas pelo método proposto por RMN  $^1\text{H}$  e pelo método descrito na norma BS EN 14078, por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os resultados obtidos foram comparados estatisticamente usando o teste  $t$  pareado de *Student* e o teste **F** [MILLER, 1993]. Os resultados estatísticos também são apresentados na **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Resultados da concentração de biodiesel obtido para as amostras comerciais pelo método EN 14078 e pelo método RMN  $^1\text{H}$  proposto, além dos resultados dos testes **F** e  $t$  de *Student*.

Amostra	BS EN 14078	Método RMN $^1\text{H}$	<b>F</b> <i>calc</i>	$t$ <i>calc</i>
S10-16	10,7 ± 0,5	10,6 ± 0,2	5,7	0,1
S500-16	10,3 ± 0,4	10,6 ± 0,4	1,4	0,5
S500-07	8,7 ± 0,1	8,2 ± 0,3	6,8	2,4

\*Valor crítico ( $n_1 = n_2 = 3$ ,  $v = 4$ ,  $\alpha=0,05$ );  $t_{\text{tab}} = 2,78$ ;  $F_{\text{tab}} = 19,0$

De acordo com a **Tabela 5**, os valores de  $t$  *calc* e **F** *calc* são menores que os valores tabelados, ao nível de confiança de 95%, o que indica que os resultados obtidos através do método proposto por RMN  $^1\text{H}$  são estatisticamente equivalentes aos resultados obtidos com o método BS EN 14078, tanto em exatidão como em precisão.

Para as amostras comerciais, observou-se a utilização somente de biodiesel metílico para composição do óleo diesel comercial. A amostra “S500-07” apresentou resultados abaixo do limite esperado para o teor de biodiesel, em ambos os métodos. Essa amostra foi obtida no dia 07 de Junho de 2018, poucos dias após o encerramento da greve dos caminhoneiros, que afetou a distribuição de combustíveis em todo o Brasil. Na ocasião, por questões logísticas, a ANP flexibilizou a obrigatoriedade da adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel

comercializado nos postos [AGENCIA BRASIL, 2018], podendo ser este o motivo da amostra com menor teor de biodiesel. Vale ressaltar que em nenhuma das amostras comerciais foi observado sinais no espectro de RMN  $^1\text{H}$  que pudessem ser atribuídos à estrutura dos triacilglicerídeos, portanto não há indícios de adulteração em nenhuma das amostras comerciais analisadas.

Os métodos propostos para quantificação de biodiesel e/ou óleo vegetal em blendas, não utilizam ferramentas quimiométricas. As curvas analíticas são obtidas através das integrais relativas dos grupamentos específicos no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Vale ressaltar, ainda, que a detecção de óleo vegetal como adulterante não depende da fonte de óleo vegetal. Isto significa que qualquer tipo de óleo vegetal pode ser detectado, uma vez que os sinais que são usados para detectá-los são específicos da estrutura de glicerol dos triacilglicerídeos, independentemente dos grupamentos alquila da matéria prima. O óleo de soja foi usado neste estudo, porque é o óleo vegetal mais barato e o mais comumente encontrado no Brasil, inclusive o biodiesel preparado a partir dele. Portanto, constitui o principal candidato para uso como adulterante.

**CAPÍTULO 5**  
**TRATAMENTO DOS RESÍDUOS**

Todos os resíduos líquidos gerados durante os trabalhos experimentais, isto é, cerca de, 35 litros, principalmente constituídos por glicerina, foram coletados, adequadamente armazenados e, a seguir, descartados e/ou tratados corretamente de acordo com as Normas de Gerenciamento de Resíduos Químicos do Instituto de Química da UNICAMP, aprovadas na 224<sup>a</sup> sessão da Congregação e Resolução da Congregação IQ 134/2005 em 23/11/2005.

As soluções aquosas, ácidas ou básicas, uma vez que não continham substâncias tóxicas e eram de pequenos volumes (menores do que 100 mL) depois de adequada neutralização eram diluídas e descartadas na pia.

Os compostos orgânicos foram separados entre “clorados” e “não clorados”, armazenados em frascos adequados e entregues à Comissão de Segurança para enviá-los para incineração.

**CAPÍTULO 6**  
**CONCLUSOES**

Os resultados, obtidos neste trabalho, relativos à síntese de biodiesel etílico mostram que a conversão dos triacilglicerídeos à monoalquilésteres, através da reação de transesterificação, pode ocorrer em temperaturas moderadas (por exemplo 30 °C) e sem uso de grande excesso de álcool.

Vale ressaltar que, para os estudos da síntese de biodiesel, foram realizadas reações de transesterificação em etapa única. Assim foi feito de modo a ser possível melhor avaliar a eficiência do processo reacional e, também, para minimizar o gasto de reagentes e a geração de resíduos. Na proporção estequiométrica de 6:1 (etanol:triacilglicerídeo) não se observou sinais no espectro de RMN <sup>1</sup>H que pudessem ser atribuídos à estrutura dos triacilglicerídeos.

A utilização de menor razão molar de etanol no processo de transesterificação, além de significar menor custo, minimiza o volume de resíduos após a síntese e facilita o processo de separação do etanol remanescente. As reações paralelas, como a de saponificação, ainda podem ser um problema neste procedimento de síntese, principalmente se houver água presente na mistura reacional. No entanto, na síntese estequiométrica (3:1) a 30 °C, observou-se que a adição de óleo diesel mineral ao meio reacional pode minimizar muito a formação de sabão.

A qualidade do etanol utilizado como reagente se mostrou muito importante no que se refere ao teor de água livre, uma vez que a presença desta substância favorece o processo de formação de sabão, resultando em menores conversões dos triacilglicerídeos à mono-ésteres.

O procedimento analítico por RMN <sup>1</sup>H, desenvolvido neste trabalho, mostrou ser uma interessante e adequada ferramenta para monitoramento da conversão dos triacilglicerídeos à monoalquilésteres, apresentando resultados rápidos, sem que haja necessidade de pré-tratamento das amostras. Através dessa técnica foi possível, ainda, desenvolver um método que é capaz de quantificar simultaneamente o biodiesel e os óleos vegetais presentes nas blendas, tanto para o caso de biodiesel metílico como para o etílico. Esses óleos podem ser adicionados intencionalmente nas blendas, de má fé, ou, ainda, podem ser provenientes da produção de biodiesel com baixa conversão na reação de transesterificação.

A espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  mostrou-se capaz de discriminar sinais que se referem exclusivamente ao óleo vegetal, não os confundindo com sinais do biodiesel, como acontece com a espectroscopia no infravermelho (conforme preconizado pela EN 14078), técnica que não discrimina os sinais das carbonilas referentes a esses diferentes compostos. Além disto, não se faz necessário o uso de modelos estatísticos com calibração multivariada, para determinação da concentração de biodiesel e de óleo vegetal presentes nestas blendas, bastando o uso de correlações lineares monovariadas, entre os sinais analíticos e as concentrações das substâncias em estudo.

**CAPÍTULO 7**  
**PERSPECTIVAS**

Como perspectivas para o presente trabalho, podemos destacar:

- Estudo mais detalhado, inclusive mecanístico, da reação de transesterificação na presença de óleo diesel mineral como cossolvente, inclusive na rota metálica, além da etílica. Podem ser estudados vários aspectos, inclusive as proporções das substâncias a serem usadas no meio reacional, além de melhor averiguação do efeito da temperatura, em que a reação é conduzida, sobre a velocidade da reação e na qualidade do produto final.
- Uma vez que o glicerol é produto que é necessariamente obtido na reação de transesterificação, aplicar esforços no sentido de obtê-lo com características de boa qualidade, visando o seu uso direto, ou com mínimo tratamento, no mercado ou, ainda, a sua transformação para a obtenção de outros produtos.
- Ampliar a aplicação dos métodos de análise desenvolvidos neste trabalho para um grande número de amostras comerciais. Essa divulgação poderá estimular a utilização dos mesmos, o que favorecerá, sem dúvida, o controle e a qualidade do biodiesel produzido e comercializado, uma vez que esses métodos oferecem resultados analíticos de muito boa qualidade usando procedimentos bastante simples.

**CAPÍTULO 8**  
**REFERÊNCIAS**

AGÊNCIA BRASIL, “ANP flexibiliza regras para garantir combustível durante paralisação”. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br>>, acesso em 13 de março de 2019.

AMBER ADVANTAGE, Biodiesel Users Guide 2008, acessado em [www.amberlyst.com](http://www.amberlyst.com) em 16 ago 2016.

ANDRADE, J. B.; PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; “Biodiesel: An Overview”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2005, vol. 16, 1313.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP Nº 45, DE 25.08.2014 - DOU 26.08.2014, 2014. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 07 de março de 2019.

ARICETTI, J. A.; “Métodos titulométricos alternativos para avaliação da qualidade do biodiesel”, Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2010.

ASTM D7371-14; Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method); 2014.

ASTM D6304-16; Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration; 2016.

BS EN 14078:2014. Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl ester (FAME) content in middle distillates - Infrared spectrometry method; 2014.

- BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. "Fast one-phase oil-rich process for the preparation of vegetable oil methyl esters", *Biomass Bioenergy*, 1996, vol. 11, 43 -53.
- BOOCOOCK, D. G. B.; "Single-phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids". US 6 642 399 B2, 2003.
- BOOCOOCK, D. G. B.; MAHAJAN, S.; KONAR, S. K.; "Variables Affecting the Production of Standard Biodiesel", *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2007, vol. 84, 189-195.
- BRANDÃO, L. F. P.; BRAGA, J. W. B.; SUAREZ, P. A. Z.; "Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods", *Journal of Chromatography A*, 2012, vol. 1225, 150-157.
- DATTA, A.; MANDAL, B. K.; "A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, 799–821.
- DEMIBRAS, A.; "Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats", *Energy Conversion and Management*, 2008, vol. 49, 125-130.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRIGUEZ, J. J.; TAJEDOR, A.; "Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol", *Energy & Fuels*, 2002, vol. 16, 443-450.

- FERNANDES, D. D. S.; GOMES, A. A.; FONTES, M. M.; COSTA, G. B.; ALMEIDA, V. E.; ARAÚJO, M. C. U.; GALVÃO, R. K. H.; VÉRAS, G.; "UV-Vis Spectrometric Detection of Biodiesel/Diesel Blend Adulterations with Soybean Oil", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, vol. 25, nº 1, 169-175.
- FRANZ, A. K.; ANDERSON, L. A.; "Real-time monitoring of transesterification by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy: Catalyst comparison and improved calculation for biodiesel conversion", *Energy & Fuels*, 2012, vol. 26, 6404-6410.
- FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA Jr. L. F.; "Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade", *Química Nova*, 2007, vol. 30, nº 8, 2016-2019.
- GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N.; "Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, vol. 106 (2), 190 - 197.
- HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H.; "A review of the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 72, 445-464.
- IQM-UNICAMP; Normas de Gerenciamento de Resíduos Químicos do Instituto de Química da UNICAMP, aprovadas na 224ª sessão da Congregação e Resolução da Congregação IQ 134/2005 em 23/11/2005.
- KRISNANGKURA, K.; SIMAMAHARNNOP, R.; "Continuous transmethylation of palm oil in an inorganic solvent". *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1992, vol. 69 (2), 166 - 169.

- MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G.; “Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel-biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil”, *Energy & Fuels*, 2009, vol. 23 (7), 3773 – 3782.
- MATTOS, R. A.; BASTOS, F. A.; TUBINO, M.; “Correlation Between the Composition and Flash Point of Diesel-Biodiesel Blends”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015, vol . 26, nº 2, 393-395.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; “Technical aspects of biodiesel production by Transesterification - a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006, 10, 248.
- METROHM – Metrohm Petrochemical Analysis - Quality control of petroleum products, 2012; – Disponível em: <[http://www.mep.metrohm.com.au/wp-content/uploads/2016/02/Metrohm\\_Petrochemical\\_analysis.pdf?\\_ga=2.245378244.1508910113.1563213013-1888731632.1563213013](http://www.mep.metrohm.com.au/wp-content/uploads/2016/02/Metrohm_Petrochemical_analysis.pdf?_ga=2.245378244.1508910113.1563213013-1888731632.1563213013)> Acesso em 15 de junho de 2019.
- MILLER, J.C.; MILLER, J.N.; “Statistics for analytical chemistry”, 3th ed. London: Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 1993.
- MME - Ministério de Minas e Energia, 2016; – Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/sancionada-lei-que-eleva-percentual-de-biodiese-l-ao-oleo-diesel-para-8-](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/sancionada-lei-que-eleva-percentual-de-biodiese-l-ao-oleo-diesel-para-8-)>. Acesso em 07 de março de 2019.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A.G. “Critical Review on analytical methods for biodiesel characterization”. *Talanta*, 2008, vol. 77, 593-605.

- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FERREIRA, A. G.; “ $^1\text{H}$  NMR and multivariate calibration for the prediction of biodiesel concentration in diesel blends”, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2009a, vol. 86, 581-585.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G.; Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using  $^1\text{H}$  NMR and chemometrics, *Talanta*, 2009b, vol. 78, 660 - 664.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G.; “Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by  $^1\text{H}$  NMR”, *Fuel*, 2009c, vol. 88, 691-696.
- MUSHARRAF, S. G.; AHMED, M. A.; ZEHRAA, N.; “Quantification of FAMES in biodiesel blends of various sources by gas chromatography tandem mass spectrometry”, *Analytical Methods*, 2015, vol. 7, 3372-3378.
- PAIVA, E. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F.; PEREIRA, C. F.; “Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer”, *Fuel*, 2015, vol. 160, 57-63.
- PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO-FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; “Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration”. *Microchemical Journal*, 2006, vol. 82, 201 – 206.
- REN21, Renewables 2019 – Global Status Report, 2019, 216. Disponível em: <[https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr\\_2019\\_full\\_report\\_en.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf)> Acesso em 20 de setembro de 2019.

ROCHA Jr., J. G.; "Síntese de Biodiesel: Estudo da influência de catalisadores alcalinos na reação de metanólise por monitoramento online do índice de refração" tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2013.

SHAMSHIRBAND, S.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; YEE, L.; PETKOVIC, D.; "Support vector machine-based exergetic modelling of a DI diesel engine running on biodiesel-diesel blends containing expanded polystyrene", *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 94, 727-747.

SIMPSON, J. H. Organic structure determination using 2D NMR spectroscopy: a problem-based approach; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 83-91.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; PEREIRA, R. C. C.; SANTOS, C. G.; FORTES, I. C. P.; "Determination of biodiesel adulteration with raw vegetable oil from ATR-FTIR data using chemometric tools", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2011, 22 (7), 1229 - 1235.

SUAREZ, P. A. Z.; PINHO, D. M. M.; SANTOS, Jr. V. O.; SANTOS, V. M. L.; OLIVEIRA, M. C. S.; SILVA, M. T.; PIZA, P. G. T.; PINTO, A. C.; REZENDE M. J. C.; "Evaluating the use of EN 14078 for determination of biodiesel in diesel blends sold in the Brazilian market", *Fuel*, 2014, vol. 136, 136-142.

TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H.; "The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with Diesel fuel". *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1999, vol. 76, 1511-1513.

THIEBAUD-ROUX, S.; RICHARD, R.; LI, Y.; DUBREUIL, B.; PRAT, L.; "On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography" *Bioresource Technology*, 2011, vol.102 , 6702-6709.

TUBINO, M.; ROCHA Jr.; J. G.; BAUERFELDT, G. F.; “Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study”, *Fuel*, 2014, vol. 125, 164-172.

TUBINO, M.; da SILVA, W. L. G.; de SOUZA, P. T.; SHIMAMOTO, G. G.; “Separation of the Glycerol-Biodiesel Phases in an Ethyl Transesterification Synthetic Route Using Water”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2015, Vol. 26, Nº 9, 1745-1750.