

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**  
**Curso de Graduação em Biotecnologia**



Trabalho de Conclusão de Curso

**Emprego da Metodologia de Viscosidade para Estudos de Adulteração do**  
**Biodiesel**

**Vinícius Lenz da Silva**

**Pelotas, 2016**

**Vinícius Lenz da Silva**

**Emprego da Metodologia de Viscosidade para Estudos de Adulteração do  
Biodiesel**

Trabalho acadêmico apresentado ao  
Curso de Biotecnologia da Universidade  
Federal de Pelotas, como requisito parcial  
à obtenção do título de Bacharel em  
Biotecnologia

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Martin Pereira de Pereira

Pelotas, 2016

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

S586e Silva, Vinicius Lenz da

Emprego da metodologia de viscosidade para estudos de adulteração do biodiesel / Vinicius Lenz da Silva ; Cláudio Martin Pereira de Pereira, orientador. — Pelotas, 2016.

51 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Biotecnologia) — Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

1. Biocombustível. 2. Teste de pureza. 3. Propriedades físico-químicas. I. Pereira, Cláudio Martin Pereira de, orient. II. Título.

CDD : 333.9

## **Vinícius Lenz da Silva**

Emprego da Metodologia de Viscosidade para Estudos de Adulteração do Biodiesel

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel Biotecnologia, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

**Data da Defesa:** 02/12/2016

### **Banca examinadora:**

Claudio Martin Pereira de Pereira, Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Maria, Professor Adjunto na Universidade Federal de Pelotas (Orientador).

Clarissa Marques Moreira dos Santos, Doutora em Ciências pela Universidade Federal de Santa Maria, Professora Adjunta na Universidade Federal de Pelotas

Vanize Caldeira, Mestre em Química pela Universidade Federal de Pelotas, aluna de doutorado em Química na Universidade Federal de Pelotas.

## **Agradecimentos**

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família. Eles que sempre estiveram ao meu lado, que me deram todo o suporte que precisei, desde “paitrocínio” à deitar no “meinho” quando estou para baixo. Eles que sempre acreditaram em mim, que desde sempre me ensinaram, com muitos puxões de orelha e cintadas, mas com muito amor e pro meu bem. Poderia escrever um livro para homenageá-los, mas tive que buscar em poucas palavras escrever tamanha gratidão por ter vocês na minha vida. Amo muito vocês!

A minha namorada, futura esposa, Melanie Rachelle Burton. Ela que mesmo de longe sempre me deu o carinho e atenção que preciso. Que me ensina diversas coisas sobre a vida e me faz descobrir muitas coisas sobre mim mesmo. Sou muitíssimo grato por poder dividir minha vida com quem some tanto à ela como você.

Aos meus professores, por me passarem muito conhecimento ao longo desses anos de graduação. Em especial, gostaria de agradecer ao professor Claudio Martin Pereira de Pereira, por me receber em seu time logo em meu retorno ao Brasil e por me ensinar muito a teoria, mas muito mais a prática como as coisas funcionam. E por todo pessoal do Laboratório de Lipidômica e Bio-orgânica, em especial para o Marcelo Crizel e à Bruna Pacheco, por todo acompanhamento e ensinamentos.

Por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer aos meus colegas e amigos, os quais tornaram esse parte da minha vida inesquecível. Valeu galera do  $\alpha$ -C Transgênico. Aqueles dias de frisbee e exploração no campus estão gravados para sempre. Valeu Rafael Morales, por toda a amizade e parceria, esse último ano foi massa! Obrigado toda a galera da 6ª Turma de Biotecnologia por me adotar!

*“Conhecimento sem ação não é conhecimento,  
é obesidade mental”*

## Resumo

SILVA, Vinícius Lenz. **Emprego da Metodologia de Viscosidade para Estudos de Adulteração do Biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Bacharel em Biotecnologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Adulteração de biodiesel é normalmente realizada visando o enriquecimento ilícito e geralmente caracterizada pela adição de componentes miscíveis mais baratos ao combustível. Além de prejudicar o consumidor, o biodiesel adulterado não apenas danifica o motor do veículo devido a queima incompleta, mas também causa poluição ambiental por aumentar a emissão de gases e partículas. Nesse contexto, primeiramente foram elucidadas algumas propriedades físico-químicas do biodiesel, como índice de saponificação, índice de iodo, índice de acidez e viscosidade, e então foi proposto um protocolo alternativo para monitorar a adulteração de biodiesel. O método hipotetizado nesse estudo busca detectar adulteração nesse biocombustível através de mudanças na viscosidade do combustível. Avaliar a adulteração através do o comportamento viscosimétrico de biodiesel de quatro diferentes fontes de lipídeos, tais como óleo de arroz, soja, girassol e milho, em quatro diferentes proporções de adulterantes ( 0%, 20%, 40% e 60%). Óleo de soja foi a fonte adulterante utilizada nesse estudo. Foi obtido um coeficiente de correlação médio entre a proporção de adulterante e a viscosidade do biodiesel de 0,9920. Dessa forma, entendemos que a análise da viscosidade têm potencial para ser empregada como uma metodologia de monitoramento para detectar adulteração em biodiesel.

**Palavras-chave:** biocombustível; teste de pureza; propriedades físico-químicas.

## Abstract

SILVA, Vinícius Lenz. **Viscosity Method Application for Biodiesel Adulteration Studies**. Completion of Course Study – Bachelor in Biotechnology, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2016.

Biodiesel adulteration is normally performed seeking illicit enrichment and usually executed by adding cheaper miscible components to the fuel. In addition to harm the consumer, adulterated biodiesel not only damage car's engine due to incomplete combustion, but also exacerbate environmental pollution by increasing pollutants emission. In concern with that, firstly some physico-chemical properties were elucidated such as iodine index, acid index, saponification index and viscosity, then it was proposed an alternative protocol for monitoring biofuel adulteration. The method hypothesized in this study aims to identify adulteration in biodiesel by detecting viscosity changes in the fuel. To understand if these changes would happen, we analyzed biodiesel viscous behavior of four different sources, such as rice, soy, sunflower and corn oil, in four different adulterant ratios (0%, 20%, 40% and 60%). Raw soy oil was the adulterant source used in this work. We obtained an average correlation value between the proportion of adulterant and biodiesel's viscosity of 0.9920. We concluded that the viscosity analysis has potential to be employed as a monitoring methodology to detect adulteration in biodiesel.

**Keywords:** biocombustible; purity test; physicochemical properties.



## Lista de Figuras

Figura 1: Plantas para produção de biodiesel no Brasil.....	15
Figura 2: Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100).....	16
Figura 3: Reação geral de Transesterificação.....	20
Figura 4: a) Passos da reação básica de transesterificação homogênea. b) Passos da reação ácida de transesterificação homogênea.....	21
Figura 5: Reação de transesterificação utilizada nesse trabalho.....	30
Figura 6: Etapas da reação de transesterificação utilizada.....	31
Figura 7: Protocolo utilizado para purificação do biodiesel.....	32
Figura 8: Viscosímetro Utilizado para as análises de viscosidade cinemática.....	33
Figura 9: Comportamento viscosimétrico do biodiesel quando puro (0%), 20%, 40% e 60% adulterado com óleo comercial de soja. Apresentado o r médio.....	41

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedas físico-químicas do óleo diesel e do Biodiesel de casca de arroz.....	<b>17</b>
Tabela 2: Perfil de emissão do óleo diesel, diesel (B20) e biodiesel puro (B100) em motor em velocidade máxima.....	<b>18</b>
Tabela 3: Os parâmetros de qualidade do biodiesel no Brasil, União Européia e Estados Unidos.....	<b>25</b>
Tabela 4: Número de amostras coletadas e amostras não conformes com a legislação vigente no anos de 2014 e 2015 por tipo de combustível.....	<b>29</b>
Tabela 5: Propriedades físico-químicas de biodiesel produzidos de diferentes fontes de óleo e seus parâmetros regulamentais.....	<b>36</b>
Tabela 6: Viscosidade do Biodiesel quando adulterado 20%, 40% e 60% com óleo de soja comestível. Seguindo de desvio padrão e o coeficiente de correlação entre a viscosidade e a proporção de adulterante.....	<b>39</b>
Tabela 7: Interpretação dos valores do coeficiente de correlação.....	<b>40</b>

## Sumário

<b>1 Introdução.....</b>	<b>12</b>
<b>2 Objetivo Geral.....</b>	<b>13</b>
2.1 Objetivos Específicos.....	13
<b>3 Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>13</b>
3.1 Biodiesel: Aspectos Gerais.....	13
3.1.1 Os impactos do biodiesel no Brasil.....	14
3.2 Biodiesel vs. Petrodiesel.....	16
3.3 Produção do biodiesel.....	19
3.3.1 Método de transesterificação.....	19
3.3.1.1 Transesterificação homogênea.....	18
3.4 Legislação do biodiesel.....	22
3.4.1 A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis .....	22
3.4.2 A legislação do biodiesel no Brasil.....	24
3.4.3 Os parâmetros de qualidade do Biodiesel.....	24
3.5 Adulteração do biodiesel.....	26
3.5.1 Técnicas utilizadas para detectar adulteração em biodiesel.....	27
3.5.2 Técnicas utilizadas para detectar fraudes a nível de abastecimento e distribuição.....	29
<b>4 Materiais e métodos.....</b>	<b>30</b>
4.1 Padrões e reagentes.....	30
4.2 Síntese do biodiesel.....	30
4.2.1 Amostras.....	30
4.2.2 Condições de transesterificação.....	30
4.2.3 Protocolo de purificação do biodiesel.....	31
4.3 Análise das propriedades físico-químicas.....	32
4.3.1 Índice de saponificação.....	32
4.3.2 Índice de acidez.....	32
4.3.3 Índice de iodo.....	33
4.3.4 Viscosidade cinemática.....	33
4.4 Testes de simulação de adulteração.....	34
4.4.1 Análises estatísticas.....	34
<b>5 Resultados e Discussão.....</b>	<b>35</b>

5.1 Propriedades físico-químicas do biodiesel.....	35
5.2 Comportamento viscosimétrico do biodiesel adulterado.....	38
<b>6 Conclusão e Perspectivas.....</b>	<b>42</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>43</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>48</b>

## 1 Introdução

Estudos têm relatado o bom impacto do biodiesel no meio-ambiente (Granda et al., 2007; Talebi et al., 2014) quando o combustível está nas condições corretas de uso. No entanto, os combustíveis são comumente adulterados. Adulteração é normalmente realizada pela adição de componentes miscíveis, como óleo vegetal cru, óleo residual de fritura ou querosene (Soranso et al., 2008), visando enriquecimento ilícito (Pontes et al., 2011). A queima de combustíveis adulterados causa depósitos e carbono, bloqueio da injeção e queima incompleta devido a alta viscosidade do combustível adulterado, a qual reduz sua volatilidade e aumenta a formação de gomas no interior do motor (Pontes et al., 2011).

Combustíveis adulterados podem também resultar no super-aquecimento do motor, aumento do consumo e da emissão de gases e partículas poluentes (Corgozinho et al., 2008). Baseado nisso, a Agência Nacional de Petróleo, Gás-Natural e Biocombustíveis (ANP) têm desenvolvido normas para garantir a qualidade desse produto biotecnológico no Brasil. A ANP definiu parâmetros específicos de comercialização, bem como testes para detectar adulteração, contudo, não foi definido um teste a ser utilizado rotineiramente por distribuidores.

Embora um teste específico para diesel não ter sido definido pela ANP, testes mais sofisticados vem sendo utilizados pelos cientistas para compreender a composição do biodiesel (Baptista et al., 2008). Os testes mais comumente utilizados para elucidar o perfil de ácidos graxos desse biocombustível são a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Santacesaria et al., 2012; Abbaszaadeh et al., 2012). Esses testes cromatográficos são geralmente bastante precisos, porém eles requerem altos investimentos, equipamento sofisticados e mão-de-obra, por isso não são utilizados rotineiramente como ferramenta analítica de detecção de adulteração em biodiesel.

Nosso grupo hipotizou se a análise de viscosidade, uma análise simples, barata e rápida, tem potencial para ser utilizada para detectar adulteração em amostras de biodiesel. Esse trabalho tem como objetivo avaliar o emprego da metodologia de viscosidade para detecção de adulteração de biodiesel.

## **2 Objetivo Geral**

Avaliar o emprego da metodologia de viscosidade para detecção de adulteração de biodiesel.

### **2.1 Objetivos Específicos**

1. Sintetizar biodiesel de diferentes fontes de lipídeos;
2. Analisar as propriedades físico-químicas desses combustíveis sintetizados;
3. Compreender o impacto da adição de óleo de soja cru na viscosidade do biodiesel através da análises de correlação.

## **3 Revisão Bibliográfica**

### **3.1 Biodiesel: Aspectos gerais**

O combustível alternativo denominado biodiesel é definido como “combustível composto por monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gordura animal” (ASTM D6751-11b).

A história do biodiesel começa com a invenção do motor a diesel por Rudolph Diesel na Alemanha em 1893 (ano do depósito da patente). Esse motor, diferentemente do motor a gasolina, não utiliza chama ou faísca como fonte de ignição. No entanto, o motor que recebeu o nome do seu inventor, utiliza apenas a pressão como fonte percursora de ignição.

O motor inventado por Diesel utilizava óleo diesel proveniente da destilação do petróleo. Porém, após realizar modificações e de aperfeiçoar sua criação, Rudolf finalmente demonstrou um motor alimentado por óleo de amendoim na Exposição Mundial de Paris em 1911 (NITSCHKE E WILSON, 1965). Esse motor era capaz de ser alimentado por diferentes óleos crus baseado nas altas temperaturas geradas. Ele acreditava que esse motor alimentado por óleos crus iria revolucionar a agricultura nos países que dele fizesse uso, uma vez que o diesel do petróleo não estava disponível nas áreas agrícolas (MOON, 1974).

Os óleos vegetais então, foram empregados nos motores diesel até a década de 1920. Então, com o avanço das extrações de petróleo e o baixo custo do óleo diesel

proveniente do mesmo, juntamente com sua disponibilidade nas áreas agrícolas fez com que a indústria modificasse seus motores para utilização do diesel de petróleo.

Contudo, em 1970, baseado nas preocupações no que tange a cadeia energética, poluição e esgotamento de recursos, o interesse por combustíveis de fontes renováveis ressurgiu. Com isso a utilização de óleos vegetais volta ao mercado. Porém, para os motores produzidos pela indústria naquele momento e até hoje os óleos vegetais crus são muito viscosos, assim não são mais utilizados óleos vegetais crus, mas sim ésteres de ácidos graxos, os quais apresentam menor viscosidade e maior volatilidade quando comparados ao óleo cru (MA E HANNA, 1999). Assim, para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais é efetuada a reação de transesterificação com etanol ou metanol (Nascimento et al., 2001), promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel. Embora o interesse em combustíveis renováveis ter surgido em 1970, a produção de biodiesel não teve início até a década de 1990. Desde então, muitos países, como o Brasil, Alemanha e outros da União Européia, vêm incentivando a produção através de redução de impostos e obrigação da mistura de biodiesel ao diesel de petróleo comercial. O termo biodiesel surge então, para descrever o uso de óleos vegetais transesterificados para combustão em motores a diesel (DEMIRBAS, 2002).

### **3.1.1 Os impactos do biodiesel no Brasil**

De acordo com os parâmetros de qualidade nas normas européias e norte americanas o Brasil vem alcançando grandes índices de produção. Esse sucesso colocou o Brasil entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção de 2,9 bilhões de litros em 2013 e 3,9 bilhões de litros em 2015. Para ilustrar essa elevada produção, vale ressaltar que são mais de 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP (Figura 1) operando no país, totalizando uma produção 19.976,81 m<sup>3</sup>/dia, conforme apresentado na revista digital Óleos & Gorduras, Grãos & Derivados (Agosto 2016). Essa crescente produção de biodiesel no Brasil, por sua vez, vêm surgindo um grande impacto sobre o país, tanto no âmbito econômico e social.

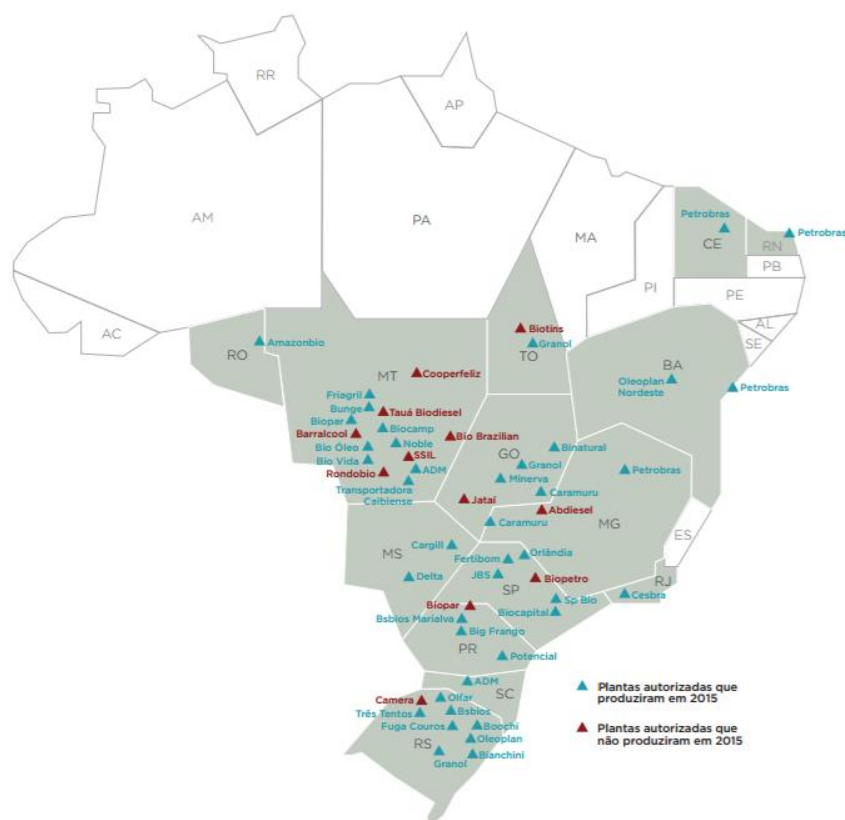


Figura 1: Plantas para produção de biodiesel no Brasil

O grande impacto econômico causado pela indústria do biodiesel é a diminuição da importação de óleo diesel. A mistura de biodiesel ao óleo diesel fez com que US\$ 5,3 bilhões fossem economizados da importação de óleo diesel, entre 2007– quando iniciou-se o PNPB- e 2014, de acordo com o Ministério de Minas e Energia. Além de diminuir os gastos com a importação do óleo diesel, o biodiesel trás vantagens para todo o setor econômico, pois engloba a produção de matérias-primas, processamento, assistência técnica, produção, transporte e armazenamento. Esses fatos aliados levam ao aumento de renda e arrecadação tributária, assim trazendo o desenvolvimento regional a médio prazo.

Dessa maneira a revitalização rural e criação de novos empregos são as principais vantagens do biodiesel para sociedade, conforme apresentado por Kiss (2008). Essas vantagens se devem ao fato de que diferentes variedades vegetais podem ser utilizadas para a produção de matéria-prima para a síntese do biodiesel, como dendê, pinhão-mansão, tungue, entre outras. Por exemplo, como relatou Soares (2011), o óleo de palma é mais comum na região norte, enquanto o óleo de ricino é mais comum na região nordeste e o óleo de soja é principalmente oriundo das regiões sul e sudeste. Dessa forma, a produção acontece de forma descentralizada, gerando



empregos e oportunidades em áreas mais isoladas. Ver figura 2 sobre as principais matérias-primas utilizadas entre 2006 e 2015 para a produção de biodiesel no Brasil.

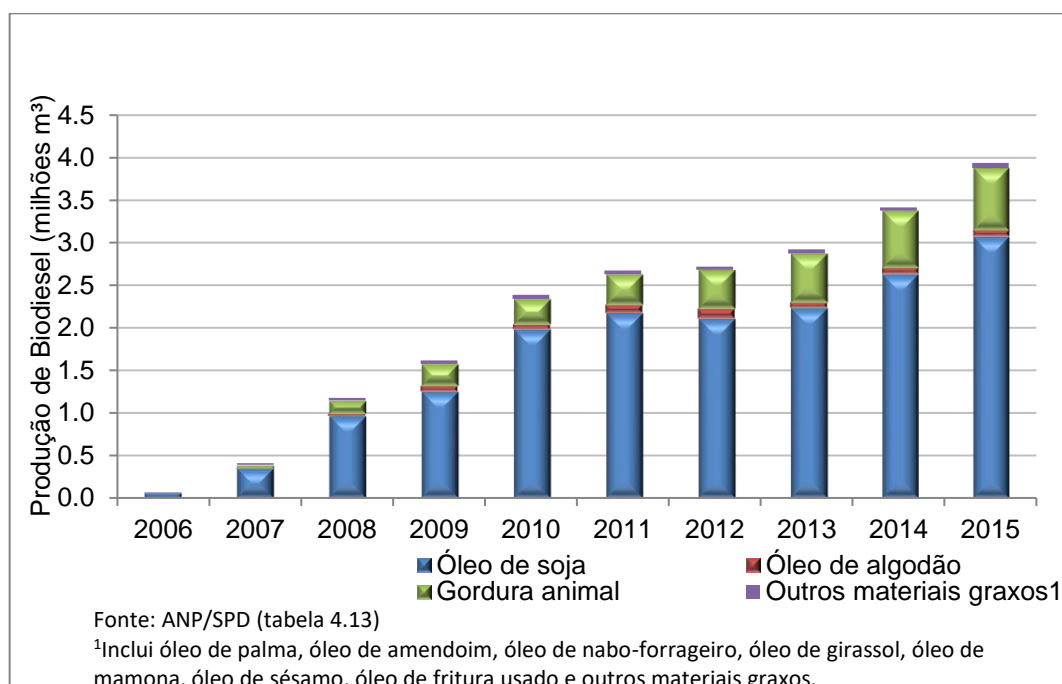


Figura 2: Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100)

Mesmo com possíveis diferentes fontes, de acordo com o anuário estatístico de 2016 da ANP, figura 2, as matérias-primas mais utilizadas para a produção do biodiesel no país são o óleo de soja, responsável por 77,8%, seguido da gordura animal (18,7%), óleo de algodão (2%) e outros materiais graxos (1,5%), os quais incluem o óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de ricino, óleo de sésame, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Além de gerar empregos e movimentar o setor rural, o biodiesel quando comparado ao diesel de petróleo tem diversas vantagens para o meio ambiente. Porém, conforme apresentado por Bakeas e colaboradores (2011) a emissão depende da qualidade do biodiesel

### 3.2 Biodiesel vs. Petrodiesel

O biodiesel mesmo apresentando propriedades físico-químicas muito semelhantes ao do diesel de petróleo (Tabela 1) tem desvantagens em relação a certos parâmetros e vantagens em relação a outros. As desvantagens estão relacionadas ao seu uso em ambientes frios e ao elevado preço (YAAKOB et al., 2013). Já as vantagens desse combustível renovável são, além do próprio fato de ser renovável, a menor emissão de

poluentes, o elevado valor de aquecimento e a melhor lubrificação do motor. Ver Tabela 1, para comparação das propriedades físico-químicas na íntegra.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo diesel e do Biodiesel de casca de arroz

Propriedades	Diesel	B100
Densidade 26 °C (Kg/L)	0,84	0.88
Viscosidade 26 °C (mm <sup>2</sup> /s)	3.20	4.30
Valor Calorífico (kJ/Kg)	42.902	40.763
Ponto de Fulgor (°C)	58	148
Número de cetano	48	51
Valor de enxofre (ppm)	0,05	<0,01
Valor de Acidez	0,22	0,13

Fonte: Adaptado de C. İlkiliç (2010).

A aplicação do biodiesel em ambientes frios pode ser um problema, uma vez que nestas regiões, a partida do motor é dificultada pela mudança na viscosidade do combustível causada pelo frio. Como consequência, a injeção do combustível é dificultada o que diminui a atomização, retarda o aquecimento e evaporação, tornando difícil dar partida no motor em ambientes frios (CHARTIER et al., 2009). Além de problemas de partida, Dardiotis et al. (2013), demonstrou o aumento da emissão de poluentes resultante da queima do biodiesel em ambientes que tiveram temperaturas de até -7°C, como hidrocarbonetos e NO<sub>x</sub>. Stanton et al. (1998), relatou que grande parte do combustível que foi injetado não foi queimado e se depositou no pistão e cilindro, assim causando uma maior emissão de matéria particulada. Em resumo o problema de “cold-start” não apenas dificulta a partida do veículo, mas também aumenta a emissão de poluentes e pode causar dano ao motor.

Além desses problemas mecânicos mencionados, outro fator que ainda impede o amplo uso do biodiesel é o seu preço de mercado. Segundo Yusuf e colaboradores (2011), o custo médio varia de 1,5 a 3 vezes maior do que o diesel de petróleo, no entanto é comparável ao preço da gasolina. O elevado custo desse combustível é consequência do alto preço da sua matéria-prima e dos reagentes necessários para sua síntese, contudo, pesquisas estão sendo realizadas na busca de fontes de lipídeos mais baratas, como óleo de farelo de arroz (LIN et al., 2009), óleo residual de fritura (YAAKOB et al., 2013) e microalgas (WEYER et al., 2010; MESKO & JACOB-LOPES, 2013).

Mesmo com desvantagens o biodiesel tem diversas vantagens, as quais o tornam bastante interessante. A principal, com certeza, é ser um combustível oriundo de uma fonte renovável, assim não dependendo das reservas petrolíferas. Além de não depender do petróleo, o biodiesel ainda é menos poluente do que o óleo diesel apresentando uma menor emissão de dióxido de carbono, óxido de enxofre, partículas, monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, tabela 2 (Khan, et al. 2013).

Tabela 2: Perfil de emissão do Óleo diesel, diesel (B20) e biodiesel puro (B100) em motor em velocidade máxima.

	Diesel	B20	B100
Monóxido de Carbono (CO) (ppm)	1,292	1,172	456
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) (%)	9,38	8,86	7,84
Óxido de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) (ppm)	1,275	1,251	1,180
Dióxido de Nitrogênio (NO <sub>2</sub> ) (mg/Nm <sup>3</sup> )	2,873	2,716	2,214
Oxigênio (O <sub>2</sub> ) (%)	8,06	8,86	14,4
Eficiência de Combustão (%)	92,9	91,8	90,8
Temperatura de Exaustão (°C)	506	495	489

Fonte: Adaptado de C. İlkiliç (2010).

O fato de ser renovável e menos poluente se complementam e são os carros-chefe do emprego do biodiesel, uma vez que a busca por combustíveis renováveis e com menor impacto ambiental têm sido o grande desafio para o desenvolvimento sustentável (VICHÍ & MANSOR, 2009). Porém, essas não são as únicas vantagens da utilização desse biocombustível. O biodiesel é mais seguro quando comparado ao diesel de petróleo, pois apresenta um ponto de fulgor mais alto, é atóxico pois não contém sulfetos e é biodegradável (YAAKOB et al., 2013).

Mesmo poluindo menos e sendo mais seguro, o biodiesel apresenta um valor de aquecimento semelhante ao dos combustíveis fósseis. O valor de aquecimento do biodiesel (42.65 MJ/kg) é comparável ao dos combustíveis de origem fóssil, como a gasolina (46 MJ/kg), óleo diesel (43 MJ/kg) e petróleo (42 MJ/kg) (DEMIRBAS, 2009; DEMIRBAS, 2008). Além de ter um potencial calorífico semelhante aos demais combustíveis o biodiesel, de acordo com Demirbas (2008), é um lubrificante 66% melhor do que o diesel de petróleo - diminuindo o desgaste e aumentando a vida útil do motor.

Enfim, o biodiesel é um combustível renovável, que surgiu como alternativa aos combustíveis oriundos do petróleo e apresenta vantagens quanto aspectos ambientais e tecnológicos. Esse biocombustível têm diversas vantagens e o sua favorece o

desenvolvimento sustentável. As desvantagens da aplicação do biodiesel são pontuais e muitas pesquisas têm sido realizadas para minimizá-las. No entanto, não basta apenas sabermos as vantagens e desvantagens em relação ao petrodiesel, temos que saber como esse combustível pode ser sintetizado.

### **3.3 Produção do biodiesel**

Uma vez que os motores a diesel foram modificados para a utilização de óleos vegetais, e então remodificados novamente para a utilização do petrodiesel, o uso direto dos óleos vegetais, bem como suas misturas em motores a diesel são considerados insatisfatórios e impraticáveis. Isso se dá devido a alta viscosidade, a composição ácida e o conteúdo de ácidos graxos livres desses óleos. Essas características acarretam na formação de depósitos de carbono, bem como o espeçamento do óleo lubrificante. Assim, muitos estudos vêm procurando diferentes metodologias para tornar os óleos vegetais menos viscosos.

Atualmente, os métodos capazes de tornar óleo cru menos viscoso e por isso utilizados na produção do biodiesel são divididos em transesterificação - homogênea e heterogênea, assistida por ultrassom (ROCKEMBACH et al., 2014), assistida por micro-ondas (GUDE, 2013)- processo supercrítico, processo enzimático, conforme apresentado por Aransiola e colaboradores (2014).

#### **3.3.1 Método de Transesterificação**

A reação de transesterificação não é um processo novo, no entanto ainda é bastante utilizada atualmente para a produção do biodiesel. Sua origem data do ano de 1853, quando Duffy e Patrick a realizaram (MCNEILL et al., 1991). Contudo, muitos estudos têm sido realizados para aperfeiçoar essa técnica, visando maior rendimento dos produtos (ARANSIOLA, 2014) e adequação da técnica aos padrões da química verde (PACHECO et al., 2014).

O termo “transesterificação” é usado para descrever o processo no qual um éster é transformado em outro através da troca de grupamentos alcóxi. Já quando o éster original reage com um álcool, o processo é chamado alcólise, no entanto no campo científico, o termo transesterificação é utilizado como sinônimo de alcólise (SCHUCHARDT, et al. 1998). A transesterificação foi o primeiro método aplicado pela

indústria para a síntese de biodiesel e ela pode ser realizada utilizando catalizadores básicos, ácidos ou ambos<sup>1</sup>. O método de transesterificação é o método mais simples e econômico para a produção de um combustível com características similares ao diesel fóssil e com poucos ou inexistentes depósitos no motor. Essa demonstrada abaixo no Figura 3.

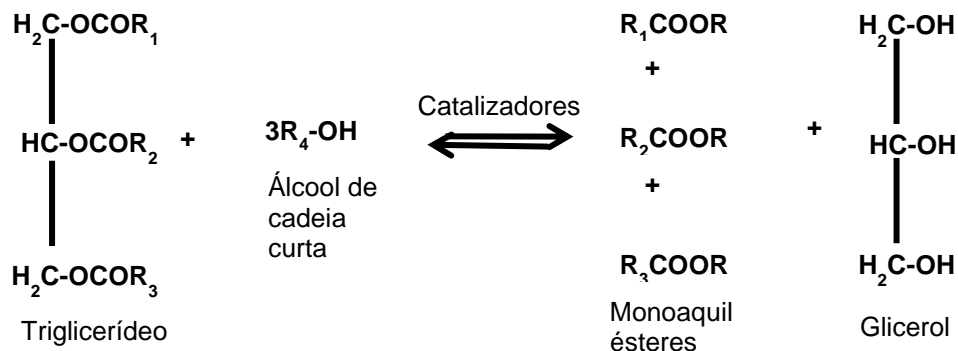


Figura 3: Reação geral de transesterificação

Como podemos ver na figura 3, a reação de transesterificação é um processo no qual um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol, normalmente) na presença de um catalizador (ácido ou base ou enzima) é utilizado para lisar a molécula de triglicerídeo, oriundo tanto de óleos vegetais ou gorduras animais, em glicerol e metil ou etil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa os quais compreendem esse combustível renovável. O método de transesterificação se subdivide em transesterificação - homogênea e heterogênea, assistida por ultrassom (ROCKEMBACH et al., 2014), assistida por microondas (GUDE, 2013). Contudo nessa revisão será abordada a transesterificação homogênea, uma vez que foi a utilizada para a síntese do biodiesel no presente trabalho.

### 3.3.1.1 Transesterificação homogênea

Se caracteriza pela utilização de um catalisador miscível na reação de transesterificação. O processo compreende três reações reversíveis de quebra do triglicerídeo por transesterificação básica ou ácida:

- A primeira reação um intermediário tetraedro (Fig. 4a e b);
- A segunda quebra o intermediário instável em íon diglicerídio e éster ácido

<sup>1</sup> "two-step" ou mista, é a reação na qual primeiro se realiza uma catálise básica e na sequência uma catálise ácida, ou vice-versa.

- A terceira recupera o catalisador catalisador por transferência de próton.

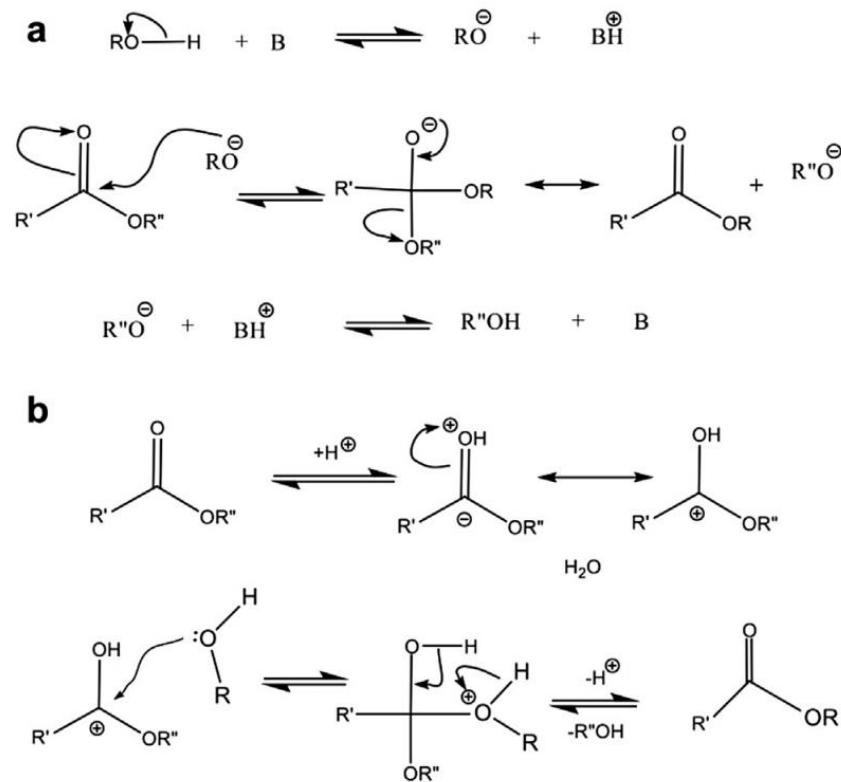


Figura 4: a) Passos da reação básica de transesterificação homogênea. b) Passos da reação ácida de transesterificação homogênea. Adaptado de Ariansola et al. 2014.

Esses processos são repetidos para a clivagem de cada éster de ácido graxo, por fim o glicerol é formado (DEMIRBAS, 2008). Na catálise homogênea básica, o fator importante é a criação de um alcóxido nucleofílico formado pelo ataque do álcool a parte eletrofílica do grupo carbonila dos triglicerídeos. Já, o ponto crucial da catálise ácida é a protonação do grupo carbonila e o álcool atacando o grupo protonado para criar o tetraedro intermediário.

A catálise básica, é a reação mais comumente utilizada pela indústria e pesquisadores, uma vez que é uma técnica barata, rápida e tem rendimentos satisfatórios. Normalmente são empregados o F. Lin (2008) obteve rendimento de conversão de até 98,7% através da catálise alcalina, utilizando a combinação de 6:1 metanol/ razão molar de óleo, 0.9% m/m de KOH em relação a quantidade de óleo inicial, 60 °C e 60 minutos de tempo de reação. No entanto o custo energético, bem como a presença de ácidos graxos livres (AGL) na amostra se mostram desfavoráveis para a síntese de biodiesel através da catálise básica.

Fontes de óleos mais baratas, como óleo residual ou óleo de fritura residual, apresentam elevado conteúdo de AGL, logo para essas amostras recomenda-se a catálise ácida ou a catálise “*two-step*”.

A catálise ácida, por sua vez, é uma reação mais demorada quando comparada à alcalina (FUKUDA, 2001) e é mais sensível a presença de água, pois, conforme apresentado por Canakci e Van Gerpen (1999), até mesmo pequenas concentrações ( $1\text{g/kg}^{-1}$ ) podem diminuir o rendimento (BASU E NORIS, 1996). Os ácidos normalmente empregados são o ácido sulfúrico, ácidos clorídrico ou o ácido fosfórico (Ariansola, 2014).

Baseado nisso, muitos estudos tem encontrado melhores rendimentos de conversão para essas amostras ricas em AGL utilizando a catálise “*two-step*”, uma vez que ela é capaz de transesterificar de maneira eficiente tanto os triacilglicerídeos e os AGL presentes na amostra. (KISS 2011; CHEN, 2012; SUGANYA, 2013). Sendo a catálise ácida responsável pela transesterificação dos ácidos graxos livres e a catálise alcalina pelos triglicerídeos da amostra.

Porém, independente do método utilizado para a síntese e obtenção do biodiesel, esse combustível deve apresentar características físico-químicas de acordo com a legislação.

### **3.4 Legislação do Biodiesel**

A legislação do biodiesel difere de cada país, porém três grandes normas são as mais utilizadas. Nesse tópico abordaremos a agência que regulamenta os combustíveis no Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Um breve histórico será apresentado inicialmente, tendo em vista importância dessa agência no cenário nacional e posteriormente as leis e resoluções que regulam o biodiesel no Brasil. Por fim serão comparados os parâmetros regulados no Brasil, nos Estados Unidos e na Europa.

#### **3.4.1 A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**

A atuação da ANP encontra-se vinculada com o Ministério de Minas e Energia, sendo então, a autarquia federal que executa a política nacional para o setor, com foco na garantia do abastecimento de combustíveis e na defesa dos interesses do

consumidor. Ela foi implementada através do Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, sendo assim o órgão responsável por regular as atividades que integram a indústria do petróleo, até o momento. Nos anos seguintes, suas atividades foram ampliadas para atender a demanda de gás natural e biocombustíveis em todo o território nacional.

Conforme apresentado na página da agência, suas finalidades são:

REGULAR- estabelecer regras por meio de portarias, instruções normativas e resoluções para o funcionamento das indústrias e do comércio de óleo, gás e biocombustíveis.

CONTRATAR- Promover licitações e assinar contratos em nome da União com os concessionários em atividades de exploração, desenvolvimento e produção de petróleo e gás natural, e autorizar as atividades das indústrias reguladas.

FISCALIZAR- Fazer cumprir as normas nas atividades das indústrias reguladas, diretamente ou mediante convênios com outros órgãos públicos.

Seu histórico com biocombustíveis começa em 1974, quando foi criado no Brasil o Proálcool e desde então a agência vem regulando a proporção de etanol adicionada à gasolina. No entanto, o biodiesel foi apenas incluído na matriz energética do Brasil e na área de atuação da ANP em janeiro de 2005, através da Lei 11.097.

Conforme a Lei 12.490 de 2011, principais atribuições da ANP no que tange biocombustíveis são:

- autoriza e fiscaliza as atividades de **produção**, importação, exportação, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, distribuição, revenda e **comercialização de biocombustíveis** (grifo nosso);

- **estabelece as especificações técnicas** (características físico-químicas) dos derivados de petróleo, gás natural e dos biocombustíveis e **realiza permanente monitoramento da qualidade** desses produtos nos pontos-de-venda (grifo nosso);

Além de estabelecer normas, a ANP busca incentivar a produção e o mercado do biodiesel no geral. A abordagem que vêm sendo utilizada pela ANP é através da adição de biodiesel no óleo diesel comercial. A lei número 13.263, de 23.03.2016 (DOU 24.3.2016) sancionada pela até então presidenta Dilma Rouseff diz:

Art. 1º São estabelecidos os seguintes percentuais de adição obrigatória, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional:

I - 8% (oito por cento), em até doze meses após a data de promulgação desta Lei;

II - 9% (nove por cento), em até vinte e quatro meses após a data de promulgação desta Lei;

III - 10% (dez por cento), em até trinta e seis meses após a data de promulgação desta Lei.



E em parágrafo único apresenta que:

Realizados os testes previstos no *caput* deste artigo, é o Conselho Nacional de Política Energética - CNPE autorizado a elevar a mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel em até 15% (quinze por cento), em volume, em todo o território nacional.

Dessa forma, desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel podendo chegar à 15%, caso validados os testes. Esse contínuo aumento do acréscimo de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

### **3.4.2 A legislação do Biodiesel no Brasil**

Desde 2005, quando o biodiesel foi introduzido na matriz energética do país, a ANP vêm consolidando o sistema de legislação desse biocombustível através da publicação atos, normas e leis no Diário Oficial da União (DOU). A legislação corrente da produção e propriedades físico-químicas do biodiesel está sob jurisdição da Resolução nº 45 de 25/8/2014 (DOU de 26/8/2014), já a proporção obrigatória de biodiesel adicionado ao diesel está disposta na Lei nº 13.263, de 23.3.2016 (DOU 24.3.2016).

A resolução nº 45 foi baseada no interesse do Brasil em apresentar sucedâneos ao óleo diesel e no fato do biodiesel ser um combustível renovável o qual tem como expectativa substituir total ou parcialmente o diesel oriundo do petróleo. Essa resolução estabelece o padrão de qualidade do biodiesel a ser comercializado em território nacional e veta, em parágrafo único, a comercialização de qualquer produto que não esteja de acordo com o Regulamento Técnico ANP Nº 3/2014, o qual apresenta as especificações do biodiesel (na íntegra no anexo A).

### **3.4.3 Os Parâmetros de Qualidade do Biodiesel**

A determinação das características do biodiesel no Brasil é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN).

Os padrões de qualidade mais conhecidos e utilizados como referência são os da União Européia, através da normativa EN 14214, e dos Estados Unidos, através da normativa ASTM D-6751. A ANP definiu suas especificações similares as normas européias e americanas, porém com certa flexibilidade, para assim permitir o uso de matérias-primas nacionais.

Tabela 3: Os parâmetros de qualidade do biodiesel no Brasil, União Européia e Estados Unidos

Parâmetros	Unidade	Brasil	União Européia	Estados Unidos
		ANP Nº 3/2014	EN 14214	ASTM D-6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica	Kg/m <sup>3</sup>		860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Índice de Acidez	mg KOH/g	<0,50	<0,5	<0,8
Índice de iodo	g I <sub>2</sub> /100 g	Anotar	<120	---
Água e sedimentos	% volume	---	---	<0,05
Ponto de fulgor.	°C	>100	>120	>130
Destilação; 90% vol. recuperados	°C	---	---	<360
Resíduo de carbono dos, máx.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas	% massa		<0,02	---
Enxofre total	mg/kg		<10	<15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C	---	<1	<1	<3
Número de cetanos	---	Anotar	51 (mín)	47 (mín)
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	<19	Por região	---
Ponto de fluidez (pour point - PP)	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (cloud point - CP)	°C	---	---	Anotar
Sódio + Potássio	mg/kg	<5	<5	---
Cálcio + Magnésio	mg/kg	<5	<5	---
Fósforo	mg/kg	<10	<10	<10
Contaminação total	mg/kg	<24	<24	---
Teor de éster	% massa	>96,5	>96,5	---

Monoglicéridos	% massa	Anotar	<0,8	---
Diglicéridos	% massa	Anotar	<0,2	---
Triglicéridos	% massa	Anotar	<0,2	---
Glicerina livre	% massa	<0,02	<0,02	<0,02
Glicerina total	% massa	<0,25	<0,25	<0,24
Metanol ou Etanol	% massa	<0.20	<0.20	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	<12	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	---	<1	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	H	6	6	---

### 3.5 Adulteração do Biodiesel

Assim para garantir o impacto positivo do biodiesel, é de suma importância que o combustível apresente sua composição íntegra, uma vez que sua constituição está diretamente ligada aos níveis de emissões de poluentes e danos aos veículos (KALLIGEROS et al., 2003; BAKEAS, 2011). Contudo os combustíveis ainda são muitas vezes adulterados.

A adulteração se entende por modificações imperceptíveis a olho nu na constituição dos combustíveis as quais visam o enriquecimento ilícito e a evasão de impostos. Em respeito a adulteração do biodiesel, Soares et al. (2009) diz que a adulteração mais comum é a adição de óleos crus ao produto, uma vez que o custo do processo de produção e do produto final são bastante elevados.

Os principais danos causados pela alteração da constituição do biodiesel são a queima incompleta a qual causa depósitos de carbono e conseqüentemente bloqueio da injeção. A queima incompleta ocorre devido a alta viscosidade e baixa volatilidade do combustível adulterado, assim gerando o depósito de gomas no interior do motor (PONTES et al., 2011). Os combustíveis adulterados ainda podem causar superaquecimento do motor, aumento do consumo e da emissão de gases e partículas poluentes (CORGOZINHO et al., 2008).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás-Natural e Biocombustíveis é o órgão governamental responsável por realizar a coleta e análise das amostras. E através de

forças-tarefas, contando com o auxílio de outros órgãos federais e estaduais, bem como universidades, tem tentado ao máximo garantir a qualidade do combustível ao consumidor, porém a prática de adulteração ainda existe, como afirmou o superintendente de Fiscalização do Abastecimento da ANP, Carlos Orlando da Silva, em notícia publicada no site da ANP em março de 2016. Todavia, o tema adulteração de combustíveis não é apenas abordado pela ANP, mas também por pesquisadores que visam desenvolver técnicas para detectar biodiesel adulterado.

### **3.5.1 Técnicas utilizadas para detectar adulteração em biodiesel**

A literatura relata muitas técnicas para analisar amostras de diesel e biodiesel. As técnicas que vem sendo desenvolvidas são baseadas em espectrometria na região do infravermelho e ultravioleta visível, ressonância nuclear magnética no domínio do tempo, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e a cromatografia líquida de alta eficiência.

Dentre elas, a técnica de espectroscopia médio-infravermelho é bastante investigada, sendo também a técnica utilizada para análises das proporções de biodiesel misturadas ao diesel recomendadas como técnicas padrão (EN 14078; ASTM D7371-14). Porém essa análise padrão não é capaz de distinguir a presença de óleos crus no diesel. Então a técnica de infravermelho vem sendo aperfeiçoada para conseguir fazer essas distinções. Para isso a espectroscopia infra-vermelho vem sendo pesquisada em diferentes faixas e com o auxílio de outras ferramentas e métodos (SITOE et al., 2016; PAIVA et al., 2015; GAYDOU et al., 2011). Zhang, W. B. (2012) afirmou que as técnicas infravermelho junto com métodos multivariados e ferramentas quimiométricas são necessárias, pois permitem um melhor controle e análise de amostras de biodiesel e que com o aumento da potência dos computadores e instrumentos o uso das análises infravermelho tende a aumentar nos próximos anos.

Shimamoto e Tubino (2016), utilizaram a técnica de UV-vis para analisar misturas de biodiesel e diesel, bem como amostras adulteradas. De acordo com seu estudo, a técnica de UV-vis se mostrou eficiente não apenas para quantificar o biodiesel nas misturas de diesel-biodiesel, mas também para detectar adulterações, sendo assim uma técnica quantitativa.

Cunha e colaboradores (2016), investigaram o potencial da Ressonância Nuclear Magnética no Domínio do Tempo para detectar biodiesel adulterado com

querosene. A técnica se mostrou, satisfatória para detecção e quantificação de adulteração em biodiesel. Segundo os autores, a detecção foi possível devido a mudanças na mobilidade molecular, a qual causou um aumento no tempo de relaxamento transversal do diesel adulterado com querosene.

Já Musharraf e colaboradores (2015), quantificaram misturas de biodiesel de várias fontes utilizando a cromatografia gasosa acoplada ao espectômetro de massas. O pesquisador Pauls (2011), escreveu uma excelente revisão sobre o uso de técnicas cromatográficas para a análise de biodiesel e suas misturas. Ele encontrou uma variedade de técnicas cromatográficas têm sido aplicadas para caracterizar biodiesel, quantificar impurezas e elucidar sua composição. Segundo Pauls (2001), Muitos estudos têm utilizado a cromatografia gasosa, porém a cromatografia líquida tende ganhado espaço, devido à avanços nos sensores e maior aplicabilidade.

Brandão e colaboradores (2012), por sua vez, utilizaram a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e métodos multivariados para a determinação de óleos e gorduras adulterantes em diesel. Segundo os autores, uma vantagem do HPLC é que ele é capaz de quantificar os ácidos graxos livres.

Todas essas técnicas apresentam vantagens e desvantagens, assim como toda e qualquer metodologia. Porém, um ponto comum nessas análises mencionadas é o fato de todas elas requerem equipamentos sofisticados, condições especiais, operadores qualificados e conhecimento para interpretação dos dados. Com isso, esses testes são até o momento aplicáveis apenas à nível de laboratórios especializados ou pesquisa.

No entanto, de acordo com anuário estatístico de 2016 publicado pela ANP, as infrações estão distribuídas ao longo da cadeia de produção e distribuição dos combustíveis. Em outras palavras a maior parte das infrações são realizadas por revendedores e distribuidores. Logo, testes de para detecção de irregularidades a nível de distribuição e abastecimento são imprescindíveis.

### 3.5.2 Técnicas Utilizadas para Detectar Fraudes a Nível de Abastecimento e Distribuição

A ANP em sua página apresenta os testes de qualidade de combustível que o consumidor pode exigir nos postos de gasolina quando lhe convier. Para gasolina o consumidor pode requisitar o teste da proveta e para o etanol pode ser requisitado o teste do teor alcoólico. O estabelecimento tem como obrigação a realização desses.

O teste da proveta consiste na quantificação da proporção de álcool presente na gasolina. Para a realização do teste é utilizada uma proveta de 1L, na qual as fases são separadas e uma solução saturada de NaCl, para auxiliar na separação das fases. Essa técnica demora em torno de 15 minutos. Já, o teste do teor alcólico é não é exatamente um teste, mas sim um instrumento o qual está acoplado a bomba de gasolina e afere o teor de álcool, sendo é bastante efetivo, pois o consumidor não precisa requisitar a realização do teste.

A agência determina a obrigatoriedade desses testes e dá assim autoridade ao consumidor, porém não menciona teste algum para garantir a qualidade do diesel. A falta de um teste rápido de diesel o qual possa ser realizado nos distribuidores é um grande problema, tendo em vista que no Brasil o óleo diesel foi o combustível que apresentou o maior número de casos de não conformidade com a legislação, tabela 4.

Tabela 4: Número de amostras coletadas e amostras não conformes com a legislação vigente no anos de 2014 e 2015 por tipo de combustível.

Combustível	Tipo de amostra	Número de Amostras		15/14 (%)
		2014	2015	
Etanol	Coletadas	44,433	24,070	-45.83
	Não Conformes	705	355	-49.65
Gasolina C	Coletadas	89,862	47,223	-47.45
	Não Conformes	1,070	897	-16.17
Óleo diesel	Coletadas	83,359	43,104	-48.29
	Não Conformes	2,203	1,341	-39.13

Fonte: ANP/SBQ, conforme Resolução ANP n° 8/2011.

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Padrões e Reagentes

Soluções de cloreto de potássio 85% (KOH, Vetec, Brazil), metanol (MeOH P.A., Vetec) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma, Brazil) foram os reagentes e catalizadores utilizados na reação de transesterificação.

Para a determinação do índice de acidez, uma solução de éter/etanol (2:1 v/v), fenoftaleína e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec) foram empregados. Para o índice de saponificação, ácido clorídrico (HCl, Proquimios, Brazil) foi utilizado. As soluções de ciclohexano (Synth, Brazil), Cloreto de iodo (Wijs, Synth), e iodeto de potássio (KI, Vetec) e tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sytnh) foram empregadas para a determinação do índice de iodo.

### 4.2 Síntese do Biodiesel

#### 4.2.1 Amostras

Óleos comestíveis de soja, girasol, milho e arroz foram adquiridas em Pelotas, RS, Brasil e empregadas como matéria-prima para a síntese do biodiesel.

#### 4.2.2 Condições de Transesterificação

A reação de síntese do biodiesel foi realizada de acordo com a figura X.

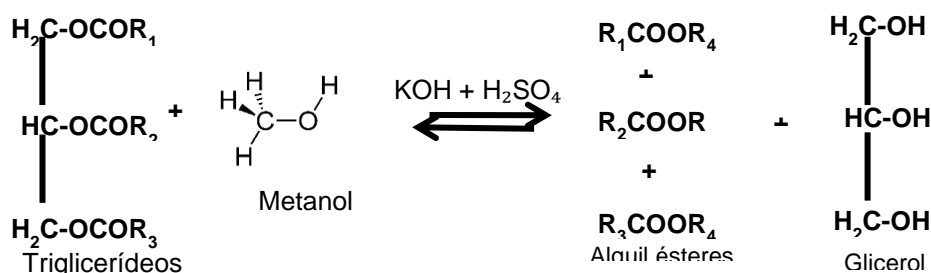


Figura 5: Reação de transesterificação utilizada nesse trabalho

O procedimento de síntese foi realizado utilizando uma catálise mista, de acordo com Oliveira et al. (2013), conforme apresentado na figura 6.

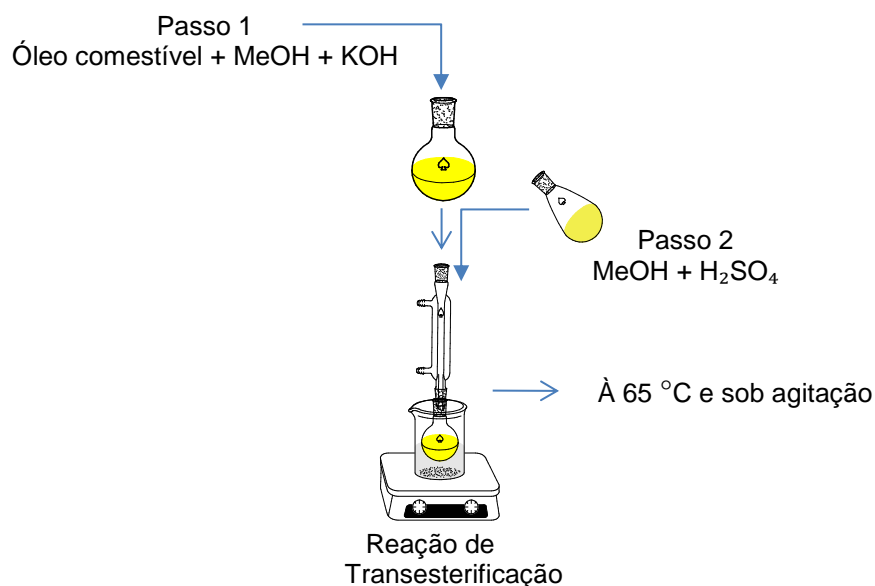


Figura 6: Etapas da reação de transesterificação utilizada

#### 4.2.3 Protocolo de purificação do biodiesel

Logo após a reação de transesterificação, vêm o processo de purificação do biodiesel. Esse processo é a parte mais demorada e também a mais sujeita a problemas. Então, inicialmente, o conteúdo foi filtrado com auxílio de uma bomba a vácuo para retirar o sal formado em quando o ácido sulfúrico foi adicionado a reação. Então, a fração líquida foi levada a um funil de separação para a retirada da glicerina. Ainda no balão, o biodiesel foi lavado duas vezes com água quente 70 °C. Em seguida, a amostra foi levada ao rotaevaporador para separação do solvente e seca por borbulhamento de Nitrogênio por 15 minutos sob um fluxo de a 0,4 mL min<sup>-1</sup> (Oliveira et al., 2013), conforme apresentado na Figura 7.



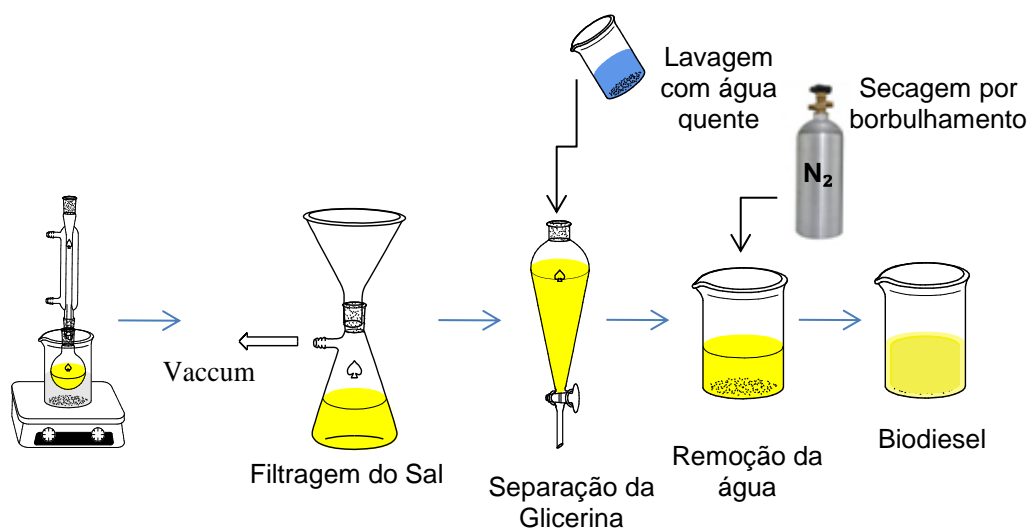


Figura 7: Protocolo utilizado para purificação do biodiesel

### 4.3 Análise das propriedades físico-químicas

#### 4.3.1 Índice de saponificação

50 mL de KOH 4% em Metanol (MeOH) foram adicionados em 4,5g do biodiesel. Essa mistura foi mantida sob agitação e temperatura de 90 °C por 60 minutos. Após resfriamento, 1 mL of fenoftaleína (1%) foi adicionado e a mistura foi titulada com  $HCl_{(aq)}$  0,5 mol L<sup>-1</sup> até o desaparecimento da coloração rosa (SENDZIKIENE et al., 2005).

#### 4.3.2 Índice de acidez

4g de biodiesel foram adicionadas em 25 ml de éter/etanol (2:1), a qual foi previamente neutralizada. Após, duas gotas de fenolftaleína (1%) foram adicionadas à mistura de éter/etanol e biodiesel. O conteúdo foi titulado com uma solução aquosa de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento da coloração rosa (SENDZIKIENE et al., 2005).

### 4.3.3 Índice de iodo

0,25 g de biodiesel foram pesadas em um Erlenmeyer de 500 ml com tampa, em seguida, 10 ml de ciclohexano e 25 ml da solução de Wijs foram também adicionados nos frascos. O conteúdo então foi mantido no escuro por 30 minutos. Após, 10 ml de solução aquosa de KI 15% e 100 ml de H<sub>2</sub>O foram adicionadas e a titulação foi realizada com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de uma coloração amarela. Na sequência, 2 ml da solução indicadora de amido (1% p/v) foram adicionados e a titulação com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi continuada até o desaparecimento da coloração azul (SENDZIKIENE et al., 2005).

### 4.3.4 Viscosidade Cinemática

Amostras de biodiesel, aproximadamente 60 ml foram adicionadas no viscosímetro Saybolt (Q288SR) (Figura 8) o qual foi regulado para 40 °C (SENDZIKIENE et al., 2005). Os testes foram realizados em triplicata e os dados utilizados nesse estudo mostram a média e o desvio padrão. Esse viscosímetro atende as normas ASTM-D88 e ABNT- MB326 para determinação de viscosidade de combustíveis.



Figura 8: Viscosímetro Utilizado para as análises de viscosidade cinemática.

#### **4.4 Testes de Simulação de Adulteração**

Os testes de adulteração foram realizados no mesmo equipamento utilizado para aferir a viscosidade cinemática do biodiesel. As amostras foram adulteradas em 3 diferentes proporções (20%, 40% e 60%) com óleo de soja cru. Os testes foram realizados em triplicata.

##### **4.4.1 Análises Estatísticas**

As análises estatísticas foram realizadas no software GraphPad InStat v.3.0.1. Foram realizados os testes de correlação entres as proporções de adulterante e a viscosidade da amostra, bem como o teste One-way ANOVA (Intervalo de confiança de 95%).

## 5 Resultados e Discussão

Atualmente, cientistas tem dedicado muitas horas de trabalho para investigar a produção de ésteres utilizando diferentes matérias-primas e metodologias. O estudo que empregou energia ultrassônica como meio promotor e ácido sulfúrico como catalisador é um bom exemplo de metodologia viável para a produção de ésteres alifáticos (HOBUSS et al., 2012; PACHECO et al., 2014). As principais vantagens dessa metodologia baseada em ultrassom é a rapidez de produção.

O tempo é justamente uma das desvantagens da metodologia utilizada no presente trabalho, no total o processo de produção durou duas horas de reação, sendo uma hora de catálise básica e mais uma hora de catálise ácida. Porém, o processo mais longo na obtenção do biodiesel é sua purificação.

A purificação do biodiesel requer no mínimo três horas para sua realização, sendo a parte mais demorada a separação das fases e a evaporação da umidade. A separação das fases é dificultosa pela presença do excesso de metanol utilizado. Para a retirada da umidade, têm-se utilizado o sulfato anidro de sódio. O emprego do sulfato anidro de sódio, por sua vez, torna o processo mais rápido e econômico, pois o tempo para filtrar o sulfato de sódio e obter o biodiesel é menor do que esperar até que a água seja retirada por burbulhamento de N<sub>2</sub> e assim, também economizamos nitrogênio, o qual é caro e bastante requisitado no laboratório.

Nesse contexto, nosso grupo tem elucidado as propriedades, bem como a métodos de produção de biodiesel oriundo de biomassa de microalgas (HOBUSS et al., 2011), semente de uva (ROCKEMBACH et al., 2014) e mais recentemente semente de butiá (VIEIRA et al., 2016). Embora, o presente trabalho tem como o objetivo investigar o potencial da técnica de viscosidade para garantir a qualidade desse produto biotecnológico que chega ao consumidor. Porém antes de realizada a simulação da adulteração, foram elucidadas algumas propriedades físico-químicas das amostras, dentre elas a viscosidade, o índice de iodo, de saponificação e de acidez.

### 5.1 Propriedades Físico-químicas do Biodiesel

Subsequente a síntese do biodiesel, foi realizada a análise das propriedades físico químicas das amostras, tais como viscosidade, índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação. Os resultados dessas análises encontram-se na tabela Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas de biodiesel produzidos de diferentes fontes de óleo e seus parâmetros regulamentais

Propriedades	Fontes de Óleo				ANP	Legislação	
	Soja	Milho	Arroz	Girassol		ASTM D6751	EN 14214
Viscosidade Óleo Comercial (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	18,5	30,2	37,0	33,8	-	-	-
Viscosidade Biodiesel (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	2,8	3,9	4,5	3,8	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-5,0
Índice de Iodo (mg I <sub>2</sub> /100g de amostra)	145	147	111	142	Anotar	-	Máx 120
Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra)	0,06	0,04	0,08	0,06	<0.5	<0,8	<0,5
Índice de Saponificação (mg KOH/100g de amostra)	218,5	179,6	182,7	185,3	-	-	-

A viscosidade dos biocombustíveis sintetizados variaram de 2,8 à 4,5 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (Tabela 5). Resultados similares aos descritos na tabela 5, foram reportados na literatura para o biodiesel B100. Soriano e colaboradores (2006), sintetizaram biodiesel de soja e girassol os quais apresentaram viscosidade de 4,12 e 4,3 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente. Já, Lin et al. (2009) relatou biodiesel de arroz com viscosidade de 4,12 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. O biodiesel sintetizado a partir do óleo de soja comercial, apresentou o único valor fora de alguns padrões estabelecidos.

O biodiesel de soja foi a única amostra fora do padrão previsto pela ANP, uma vez que os padrões de viscosidade da agência brasileira se encontram entre 3,0 e 6,0 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. A mesma amostra apresentou valores em desacordo com a legislação da União Européia, a qual estabelece como norma a viscosidade do biodiesel entre 3,5 e 5,0 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. No entanto, o biodiesel de óleo de soja sintetizado nesse estudo se encontra dentro da faixa de viscosidade permitida pela agência regulatória norte-americana. Vale ressaltar também que o biodiesel de óleo de arroz apresentou a maior viscosidade desse estudo, com o valor de 4,5 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, porém ainda dentro dos parâmetros estabelecidos.

Lembrando então que o alto valor de viscosidade dos óleos vegetais foi justamente o principal motivo pelo qual eles não são mais utilizados diretamente como biocombustíveis. Os fatores que influenciam no aumento na viscosidade, de acordo com Knothe, 2005, são o comprimento da cadeia de carbono, o grau de saturação e configuração da dupla ligação (a forma *trans* aumenta mais a viscosidade do que a *cis*).

Já as ramificações na fração éster tem pouco ou efeito nenhum sobre a viscosidade (KNOTHE, 2005). Já a viscosidade pode influenciar a partida do motor, a qualidade do *spray*, o tamanho das gotas, a penetração do jato injetado e a qualidade da mistura ar-combustível necessária para a combustão (ALPTEKIN e CANAKCI, 2009).

Outro parâmetro avaliado foi o índice de iodo (II), como comentado anteriormente, ele está relacionado ao número de duplas ligações ao longo da cadeia de carbono (EN1403, 2003). Em outras palavras esse valor demonstra a insaturação total da amostra. O método Wijs foi utilizado para analisar o Índice de Iodo, essa é a metodologia exigida pela *European Biodiesel Standard*. O método se baseia na adição de ICI nas amostras, com isso, parte dos halogenos na solução é consumida pelas duplas ligações. Então após reagir com o Iodeto de Potássio, o seu excesso é convertido em  $I_2$ , o qual é titulado com  $Na_2S_2O_3$ , como apresentou Stavarache et al., 2007.

Os valores obtidos através da metodologia de Wijs analisados variaram entre 111 e 147 g  $I_2/100g$  de amostra (Tabela 5). A Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural, e a Agência norte americana de padrões e medidas, não regulam o índice de iodo do biodiesel, no entanto a EU estabelece valor máximos de 120 g  $I_2/100 g$  de amostra. Desta forma, a única amostra de acordo com os parâmetros da EU foi o biodiesel de óleo de arroz, o qual apresentou 111 g  $I_2/100g$  de amostra.

Como o grau de insaturações está relacionado à viscosidade, o índice de iodo nos ajuda a melhor compreendê-la. O óleo comercial de arroz apresentou o valor viscosidade mais elevado em relação aos demais óleos analisados e o seu biodiesel também. Concluímos que o sua elevada viscosidade se deu devido a seu elevado grau de saturação. Podemos fazer essa conclusão baseados no baixo índice de iodo. Uma vez que essa análise nos mostra que o biodiesel de arroz apresenta um baixo número de insaturações, assim suas moléculas apresentam maior interação e conseqüentemente maior resistência a mudança de forma, representada através da viscosidade. Já a baixa viscosidade apresentada pelo biodiesel de soja, se deve ao elevado grau de insaturações e à presença de glicerídeos saponificáveis, os quais estão representados através do índice de saponificação.

O índice de saponificação nos permite melhor entendimento sobre a amostra de biodiesel, mais especificamente sobre os ácidos graxos livres. Essa análise é útil para ver o peso molecular médio da gordura e da possível adulteração por óleos

com índices de saponificação diferentes. Mesmo sem um limite regulamentado para esse índice outros estudos apresentam que os o índice de saponificação para outras matérias graxa próximo a 190 mg KOH/g amostra, demonstrando a eficiência dessa metodologia. O índice de saponificação encontrado em nossas amostras variou de 179,2 e 218,5.

Outra análise que nos permite mensurar a qualidade do biodiesel é o índice de acidez (IA) (VENZKE et al., 2011). Esse índice mensura o número de grupamentos carboxílicos em um composto químico e pode ser utilizado para quantificar a presença de ácidos. O IA é mensurado através da quantidade de base necessária para neutralizar os constituintes de uma grama de amostra. Esse parâmetro então se faz importante pois representa o nível de degradação da amostra, uma vez que esse valor tende a aumentar durante a estocagem devido a intereção com a água e o ar (REFAAT, 2009). As moléculas de éster do biodiesel tem a tendência de se hidrolisar em álcool e ácido em contato com o ar ou oxigênio que pode ocorrer durante o processo de estocagem, assim aumentando o IA (SARIN, 2009). A oxidação do biodiesel também gera o aumento dos peróxidos, os quais através de reações complexas se dividem em aldeídos, os quais por fim se oxidam para formar ácidos. Além da hidrólise e oxidação, a presença de ácidos no biodiesel pode ser devido a presença de ácidos minerais residuais do processo de produção.

Todas as amostras investigadas nesse estudo estavam de acordo com os padrões estabelecidos, os quais prevem valores máximos de 0,5 (ANP e EU) e <0,8 (ASTM) mg g<sup>-1</sup> de KOH/g de amostra. Os índices de acidez determinados variaram entre 0.06 e 0.08 mg de KOH/g de amostra (Tabela 5), o que demonstra que os biodieseis produzidos exibiram um ótima estabilidade oxidativa.

## **5.2 Comportamento Viscosimétrico do Biodiesel Adulterado**

Após as análises fisico-químicas e a elucidação da composição das amostras, foi avaliado o comportamento viscosimétrico do biodiesel adulterado. Os biocombustíveis foram adulterados utilizando óleo comercial de soja em 20%, 40% e 60%. Na tabela 7, podemos ver os valores de viscosidade obtidos em consequência da adulteração, juntamente com o coeficiente e correlação entre essa adulteração e a viscosidade.

Tabela 6: Viscosidade do Biodiesel quando adulterado 20%, 40% e 60% com óleo de soja comestível.

Seguido de desvio padrão e o coeficiente de correlação entre a viscosidade e a proporção de adulterante

Fonte do Biodiesel	Proporção (adulterante/Biodiesel)				r
	B100	20/80	40/60	60/40	
Soja	2,8 ± 0,12	6,4 ± 0,08	8,7 ± 0,20	13,5 ± 0,40	0,9909
Milho	3,9 ± 0,13	6,4 ± 0,42	9,4 ± 0,14	12,4 ± 0,13	0,9988
Arroz	4,5 ± 0,15	8,1 ± 0,12	12,3 ± 0,18	18,6 ± 0,15	0,9911
Girassol	3,8 ± 0,18	6,1 ± 0,14	9,4 ± 0,46	14,4 ± 0,18	0,9874

Coeficiente de correlação (r). One-way ANOVA entre tratamentos P<0.001.

O óleo de soja comercial foi empregado como fonte adulterante para as análises do comportamento viscosimétrico do biodiesel frente adulteração. O óleo de soja foi utilizado para adulterar as amostras porque esse óleo é o mais abundante no Brasil, além de ser o mais barato e o menos viscoso dos óleos estudados (Tabela 5). Em outras palavras, é uma fonte fácil obtenção, a qual supostamente não modificaria drasticamente a viscosidade do combustível. Também, o óleo de soja é uma fonte adulterante investigada em trabalhos de adulteração (GUIMARÃES et al., 2015; SHIMAMOTO E TUBINO, 2016).

A principal técnica sob investigação nesse trabalho é a viscosidade cinemática. A Viscosidade Cinemática, afere o tempo de escoamento de uma amostra por um orifício padrão, então ela requer movimento da amostra, por isso cinemática. Quando descrita quimicamente, ela pode ser compreendida como as forças de interação molecular as quais tornam mais dificultosa a mudança de forma de um líquido. No caso do biodiesel elas compreendem forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio e outras interações intermoleculares entre as moléculas de ésteres.

Como visto na tabela 6, quando adulterado 20% com óleo comercial de soja, a viscosidade do biodiesel de soja B100 aumentou de 2,8 ( $\pm 0,12$ )  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$  para 6,4 ( $\pm 0,08$ )  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ . Quanto aumentada a proporção de adulterante para 40% e 60%, a viscosidade aumentou para 8,7 ( $\pm 0,20$ ) e 13,5 ( $\pm 0,40$ )  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ , respectivamente. O Coeficiente de correlação (r) entre a proporção de adulterante, no caso óleo de soja, e a viscosidade do biodiesel de soja foi de 0,9909.

O biodiesel de milho, apresentou o maior coeficiente entre as proporções de óleo de soja e viscosidade do biodiesel. O r encontrado foi de 0,9988. Quando puro, sua



viscosidade foi de 4,5 ( $\pm 0,15$ ), já quando adulterado 20, 40 e 60% sua viscosidade aumentou para 6,4 ( $\pm 0,42$ ), 9,4 ( $\pm 0,14$ ) e 12,4 ( $\pm 0,13$ ), respectivamente.

O biodiesel de arroz, apresentou a maior viscosidade quando puro e seu comportamento viscosimétrico permaneceu sendo o mais elevado sob as diferentes concentrações de adulterante. Ele apresentou viscosidade de 4,5  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$  e quando adulterado 20, 40 e 60%, sua viscosidade aumentou para 8,1 ( $\pm 0,12$ ), 12,3 ( $\pm 0,18$ ) e 18,6 ( $\pm 0,15$ )  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Nesse caso, o Coeficiente de correlação entre a proporção de adulterante e a viscosidade do biodiesel de arroz foi de 0,9911.

O biodiesel de girassol, por sua vez, apresentou o menor coeficiente de correlação das amostras estudadas. Seu r foi de 0,9874. O biodiesel sintetizado a partir do óleo de girassol apresentou uma viscosidade de 3,8 ( $\pm 0,18$ ). Quando puro e quando adicionados o óleo de soja comercial nas proporções de 20, 40 e 60%, sua viscosidade aumentou respectivamente para 6,1 ( $\pm 0,14$ ), 9,4 ( $\pm 0,46$ ) e 14,4 ( $\pm 0,18$ ). Contudo, mesmo apresentando o menor valor de r desse estudo, esse valor ainda é bastante alto.

Na sequência da análise do comportamento viscosimétrico das amostras quando adulteradas, foi realizada a análise estatística dos dados obtidos. A análise empregada para compreender o impacto da adição do óleo de soja cru (adulterante) na viscosidade do biodiesel foi a análise de correlação. Como resultado dessa ferramenta estatística, obtemos o valor de r. O valor de r mede então a proporcionalidade entre as variáveis, indo de -1 (inversamente proporcional) à +1 (diretamente proporcional), sendo r=0 correspondente a não associação. Os valores intermediários são classificados de acordo com Silvia e Shimakura (2006) (tabela 7).

Tabela 7: Interpretação dos valores do coeficiente de correlação

Valor de r (+ ou -)	Interpretação
0,00 – 0,19	Correlação bem fraca
0,20 – 0,39	Correlação fraca
0,40 – 0,69	Correlação moderada
0,70 – 0,89	Correlação forte
0,90 – 1,00	Correlação muito forte

Fonte: adaptado de Silvia e Shimakura (2006).

Baseado no r médio de 0,9920 obtido (Figura 9), podemos então concluir a presença de óleo de soja como adulterante no biodiesel e sua viscosidade apresentaram uma correlação muito forte. Assim pode-se dizer que as moléculas de triacilglicerídeos presentes na fonte adulterante, aumentaram as interações moleculares significativamente, uma vez que são moléculas maiores e com peso

molecular superiores aos ésteres. Assim, essas moléculas de triacilgliceróis aumentaram a resistência do biodiesel à mudança de forma quase na mesma proporção da sua adição.

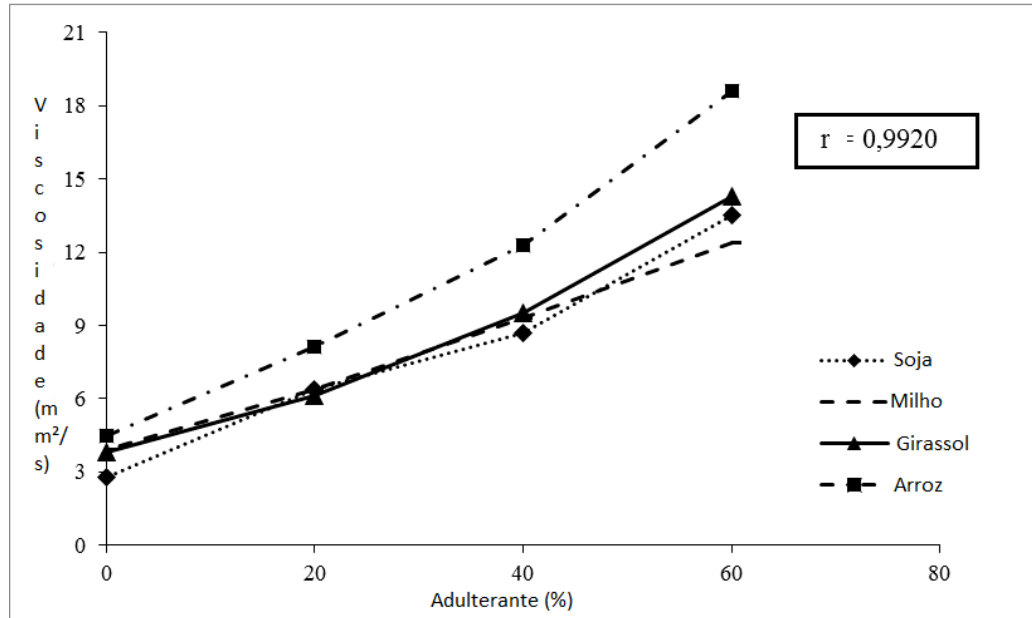


Figura 9: Comportamento viscosimétrico do biodiesel quando puro (0%), 20%, 40% e 60% adulterado com óleo comercial de soja. Apresentado o r médio

Além da investigação de correlação entre adulterante e viscosidade, também foi realizada análise estatística One-way ANOVA. Essa técnica nos permite compreender se há relevância estatística, mais especificamente, se os valores realmente diferem. Essa relevância é demonstrada com o valor de P. Os resultados obtidos demonstraram grande relevância estatística quando comparada a viscosidade média dos três tratamentos (adulteração), uma vez que o valor encontrado foi de  $P < 0.001$  e o teste utilizado considerava significativos os resultados de  $P < 0.05$ .

## 7 Conclusão e Perspectivas

Considerando que dentre as amostras de combustíveis analisadas pela ANP em 2014 e 2015, as amostras de diesel apresentaram o maior número de não conformidades, um teste que demonstre a qualidade do diesel é fundamental para garantir o impacto positivo desse combustível que contém 7% de biodiesel até o momento e garantir os ganhos trazidos ao país por esse biocombustível. Os resultados obtidos nesse estudo mostram que a técnica de viscosidade têm potencial para ser utilizada para detectar adulteração em biodiesel como uma técnica quantitativa.

O presente estudo avaliou o impacto da adulteração na viscosidade de quatro diferentes biodieseis e além de confirmar que matérias-primas diferentes resultam em biodieseis com propriedades físico-químicas distintas, também foi confirmou a hipótese de que o teste de viscosidade é capaz de detectar adulteração em biodiesel. Contudo, para colocar esse protocolo em prática, mais estudos são necessários, por exemplo, análises para compreender a quantidade mínima de adulterante através do teste proposto. Contudo, este trabalho demonstrou resultados bastante promissoras, sendo um estudo preliminar, os quais podem ser implementados e ajudar a minimizar as infrações com o diesel comercializado em nosso país.

## Referências Bibliográficas

- ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M.R.; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Convers. Manage**, 63: 138-148, 2012.
- ALPTEKIN, E.; MUSTAFA C.. "Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends." *Fuel*, 88: 75-80, 2009.
- ARANSIOLA, E. F., OJUMU, T. V., OYEKOLA, O. O., MADZIMBAMUTO, T. F., IKHU-OMOREGBE, D. I. O.. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, 61: 276–297, 2014.
- 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 Standard D6751-11b, "Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels", 2011.
- BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J.C.; NEIVA, M.J. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40 °C and density at 15 °C of biodiesel. **Talanta**, 77: 144–151, 2008.
- BASU H.N., NORRIS M.E. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst. Patent 5: 525, 1996.
- Biodiesel: Importantes avanços, muito a conquistar. **Revista Óleos & Gorduras Grãos & Derivados**. Jul-Ago 2016. Ano 2 ed. 10. Disponível em:<<http://www.mflip.com.br/pub/stilo/index4/?numero=10&edicao=9907#page/1>>. Acesso em: 17 out. 2016.
- Brasil, C.I. ANP recebeu cerca de 7.500 denúncias de adulteração de combustível em 2015, **ANP**, 03/2016, Rio de Janeiro. Disponível em:<<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2016-03/anp-recebeu-cerca-de-7500-denuncias-de-adulteracao-de-combustivel-em-2015>>. Acesso em: 05 nov. 2016.
- BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Presidência da República. 184º da Independência e 117ºda República.**
- BRASIL. Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011. **Presidência da República. 184º da Independência e 117ºda República.**
- BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. **Presidência da República. 195º da Independência e 128ºda República.**
- BRASIL. Resolução ANP nº 45, n 25 de Agosto de 2014 . **Diretoria Geral ANP**. Diário Oficial da União – 26/08/2014.

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

CHARTIER C.; ARONSSON U.; ANDERSSON O.; et al. Effect of injection strategy on cold start performance in an optical light-duty DI diesel engine. **SAE Int. J. Engines**, 2(2): 431- 442, 2009.

CHEN, L.; LIU, T.; ZHANG, W.; CHEN, X.; WANG, J. Biodiesel production from algae oil high in free fatty acids by two-step catalytic conversion. **Bioresource Technology**, 111: 208-214, 2009.

CORGOZINHO, C.N.C.; PASA, V.M.D.; BARBEIRA, P.J.S. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. **Talanta**, 76 (2): 479-484, 2008.

DARDIOTIS G.M.; ALESSANDRO M. Low-temperature cold-start gaseous emissions of late technology passenger cars. **Applied Energy**, 111: 468-478, 2013.

DEMIRBAS A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and super-critical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, 50: 923, 2013.

DEMIRBAS A. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. London: Springer, 2008.

DEMIRBAS A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Convers Manag**. 49(1): 125-130, 2008.

DEMIRBAS A. New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. **Energy Education Science and Technology**, 21: 1–59, 2008.

DEMIRBAS, A. Sustainable development of hydropower energy in Turkey. **Energy Sources**. 2: 27–40, 2002.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel**. Springer London, p. 121-126. 2008.

Fukuda H., Kondo A., Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J Biosci Bioeng**, 92(5): 405-416, 2001.

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**, 106(2), 190–197, 2011.

GRANDA, C.B.; ZHU, L.; HOLTZAPPLE, M.T. Sustainable Liquid Biofuels and Their Environmental Impact. *Environ. Prog. Susntain*. **Energy**; 26 (3): 233-250, 2007.

GUDE, V. G.; PATIL, P.; MARTINEZ-GUERRA; E., DENG, S; NIRMALAKHANDAN, N. Microwave energy potential for biodiesel production. **Sustainable Chemical Processes** 1(1), 1, 2013.

HOBUSS, C.B.; ROSSALES P.F.; VENZKE, D.; SOUZA, P.O.; GOBBI, P.C.; GOUVEA, L.P.; SANTOS, M.A.Z.; PINTO, E.; JACOB-LOPES, E.; PEREIRA, C.M.P. Cultivation of algae in photobioreator and obtention of biodiesel. **Rev. Bras. Farmacogn**, 21 (2): 361-364, 2011.

HOBUSS, C.B.; VENZKE, D.; PACHECO, B.S.; SOUZA, A.S.; SANTOS, M.A.S.; MOURA, S.; QUINA, F.H.; FIAMETTI, K.G.; OLIVEIRA, J.V.; PEREIRA, C.M.P. Ultrasound-assisted synthesis of aliphatic acid esters at room temperature. **Ultrason. Sonochem**, 19 (3): 387–389, 2012.

İLKILIÇ, C. An Analysis of Exhaust Emissions on a Diesel Engine Operation by Biodiesel, **Energy Sources**, 33 (4): 298-30, 2010.

KALLIGEROS, S., ZANNIKOS, F., STOURNAS, S., & LOIS, E. Fuel adulteration issues in Greece. **Energy**, 28(1): 15–26, 2003.

KISS A.A. Heat-integrated reactive distillation process for synthesis of fatty esters. **Fuel Process Technol** 2011; 92(7).

KISS AA; DIMIAN AC; ROTHENBERG G. Biodiesel by catalytic reactive distillation powered by metal oxides. **Energy Fuel**, 22 (1): 2008.

LIN, L.; DONG Y.; SUMPUN C.; SARITPORN V. “Biodiesel Production from Crude Rice Bran Oil and Properties as Fuel.” **Applied Energy**, 86 (5): 681–88, 2009.

LÔBO, I.; FERREIRA, S.; CRUZ, R. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Quím. Nova**, 32 (6): 1596–1608, 2009.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, 70(1): 1-15, 1999.

MCNEILL, G. P.; SHIMIZU, S.; YAMANE, T. High-yield enzymatic glycerolysis of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 68 (1): 1-5, 1991.

MESKO, F., & JACOB-LOPES, E. Biodiesel derived from microalgae: Advances and perspectives. **Quím. Nova**, 35 (10): 2013.

MOON, J. F., *Rudolf Diesel and the Diesel Engine*, London, UK: Priory Press, 1974.

NASCIMENTO, M.G.; COSTA NETO, P.R.; MAZZUCO, L.M. Biotransformação de óleos e gorduras. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. 19: 28-31, 2001.

NITSCHKE, W.R., WILSON, C.M. **Rudolph Diesel, Pionier of the Age of Power**. The University of Oklahoma Press, Norman, OK, 1965.

OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO X. D.; FONTOURA L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, O. B.; KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V.; MATIAS, O. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Quim. Nova**, Vol. 36(5): 734-737, 2013.

OLIVEIRA, D.M.; ONGARATTO, D.P.; FONTOURA, L.A.M.; NACIUK, F.F.; SANTOS, V.O.B.; KUNZ, J.D.; MARQUES, M.V.; SOUZA, A.O.; PEREIRA, C.M.P, SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Quim. Nova**, 36 (5): 734-737, 2013.

PACHECO, B. S.; NUNES, C. F. P.; ROCKEMBACH, C. T.; BERTELLI, P.; MESKO, M. F.; ROESCH-ELY, M; PEREIRA, C. M. P. Green Chemistry Letters and Reviews Eco-friendly synthesis of esters under ultrasound with p-toluenesulfonic acid as catalyst, **Green Chem. Lett. Rev.** 7: 265-270, 2014.

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**, 160: 57–63, 2015.

PONTES, M.J.C.; PEREIRA, F.C.; PIMENTEL, F.M.; VASCONCELOS, C.V.F.; SILVA, A.G.A. Screening analysis to detect adulteration in diesel/biodiesel blends using near infrared spectrometry and multivariate classification. **Talanta**, 85: 2159–2165, 2011. REFAAT, A.A. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, 6 (4): 677-694, 2011.

ROCKEMBACH, C. T.; DIAS, D.; VIEIRA, B. M.; RITTER, M.; SANTOS, M. A. Z.; DE OLIVEIRA, D. M.; PEREIRA, C. M. P. Synthesis of Biodiesel from Grape Seed Oil Using Ultrasound Irradiation. **Revista Virtual de Química**, 6(4): 2014.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G.M.; DI SERIO, M.; TESSER, R.; Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, 195 (1): 2-13, 2012;

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; MATHEUS, R. Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, 9(1): 199–210, 1998.

SENDZIKIENE, E.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Oxidation stability of biodiesel fuel produced from fatty wastes. **Pol. J. Environ. Stud**, 14 (3): 335-339, 2005.

SHIMAKURA S.E. Interpretação do coeficiente de correlação, 2006. Disponível em: <<http://www.leg.ufpr.br/~silvia/CE003/node74.html>>. Acessado em: 08/11/2016.

SITOE, B. V.; MITSUTAKE, H.; GUIMARAÍES, E.; GONTIJO, L. C.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Quality Control of Biodiesel Content of B7 Blends of Methyl Jatropha and Methyl Crambe Biodiesels Using Mid-Infrared Spectroscopy and Multivariate Control Charts Based on Net Analyte Signal. **Energy and Fuels**, 30(2): 1062–1070, 2016.

SOARES, I.P.; REZENDE, T.F.; FORTES, I.C.P. Study of the behavior changes in physical-chemistry properties of diesel/biodiesel (B2) mixtures with residual oil and its quantification by partial least-squares attenuated total reflection– fourier transformed

infrared spectroscopy (PLS/ATR- FTIR). **Energy & Fuels**, v. 23, n. 8, p. 4143-4148, 2009.

SORANSO, A.M.; FILHO, G.A.; LOPES, A.; SOUZA, E.G. DABDOUB, J.D.; FURLANI, C.E.A.; CAMARA, F.T. Dynamic performance of an agricultural tractor utilizing distilled biodiesel from spent oil. **R. Bras. Eng. Agric. Ambiental**, 12 (5): 553–559, 2008.

SORIANO, J.N.U; MIGO, V.P.; MATSUMURA, M. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel. **Fuel**, 85 (1): 25-31, 2006.

STANTON D.L. Cold starting in direct injection diesel engines. (SAE Technical Paper 82584). Warrendale (PA): SAE International, 1998.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. **Ultrason. Sonochem**; 14 (3): 380-386, 2007.

SUGANYA, T.; GANDHI, N.N.; RENGANATHAN, S. Production of algal biodiesel from marine macroalgae *Enteromorpha compressa* by two step process: optimization and kinetic study. **Bioresource technology**, 128: 392-400, 2013.

TALEBI, FA; TABATABAEI, M.; CHISTI, Y. Biodiesel Analyzer: a user-friendly software for predicting the properties of prospective biodiesel. **Biofuel Res. J.** 1(2): 55-57, 2014.

VENZKE, D.; FLORES, A.F.C; QUINA, F.H.; PIZZUTI, L.; PEREIRA, C.M.P. Ultrasound promoted greener synthesis of 2-(3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)-4-phenylthiazoles. **Ultrason. Sonochem.**, 18 (1): 370-374, 2011.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32: 757-767, 2009.

VIEIRA, B. M., ELICKER, C., NUNES, C. F. P., BAIRROS, A. V., BECKER, E. M., DE OLIVEIRA, D. M., ...PEREIRA, C. M. P. The synthesis and characterization of *Butia capitata* seed oil as a FAME feedstock. **Fuel**, 184: 533–535, 2016.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 18: 184–193, 2013.

YUSUF, N.N.A.N; KAMARUDIN, S.K.; YAAKOB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**; 52: 2741–51, 2011.



## **Anexos**

**Anexo A - Especificação do biodiesel no Brasil e seus métodos de análise**

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
<b>(Nota)</b>					
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO

				6890 (8)	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)
			-	-	
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)	-	EN 14106 (5)
			-		
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)	-	
			-		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15344		
			15908 (5)		
			-		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15344		
			15908 (5)		
			-		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15344		
			15908 (5)		
			-		
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5)
					EN 15751 (5)

Fonte: Regulamento Técnico ANP n° 3/2014

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)