

METODOLOGIA TITULOMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM SOLUÇÕES COM DIESEL DE PETRÓLEO

Titulometric Methodology for Determining Biodiesel Content in Solutions with Petroleum Diesel

Bruno R. Cancela^{1*}, Leonardo S. Cescon¹

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, *campus* Nilópolis. Rua Coronel Délio Menezes Porto, 1045, Centro – Nilópolis – Brasil, CEP: 26530-060.

*Autor para correspondência: brcancela@gmail.com

Recebido em: 03/08/2020, Aceito em: 11/09/2020, Publicado em: 17/09/2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2020.v12.p.138-153>

RESUMO

O Biodiesel é um dos principais combustíveis alternativos, produzido a partir de óleos vegetais e animais. A lei 13.033 de 2014 dispõe sobre a adição obrigatória do biodiesel no óleo diesel comercial, fixando um valor mínimo de 12 % em 2020. A maior causa de não conformidade no óleo diesel é o teor de biodiesel, sendo necessária uma fiscalização intensiva a fim de evitar tal problema. Para isso, existem convênios entre instituições de pesquisa e a ANP (órgão regulamentador), aumentando o número de fiscalizações e coibindo as fraudes. Para a determinação do teor de biodiesel a ANP utiliza a técnica de análise em infravermelho médio (FTIR) que exige muitas amostras e uma calibração complexa, difícil de ser executada por todas as instituições de pesquisas. A metodologia titulométrica apresentada neste trabalho é de fácil execução, pois faz uso apenas de métodos clássicos, não necessita de amostras de referência assim como grandes quantidades de amostras. Foi sintetizado biodiesel a partir de óleo de soja, milho e sebo bovino, misturando-os com óleo diesel puro em concentrações conhecidas, analisando o índice de saponificação de cada um deles em comparação com o teor de biodiesel. Tal metodologia apresentou bons resultados na determinação do teor de biodiesel. Foi realizada uma comparação entre ambas as metodologias, onde além de ser de execução mais simples, a metodologia titulométrica mostrou ser factível a criação de um modelo teórico de comparação entre o índice de saponificação da amostra e seu teor de biodiesel, o que pode contribuir para que mais laboratórios estejam aptos a executar o procedimento de análise e assim aumentando a eficiência da fiscalização.

Palavras-chave: Óleo diesel; Teor de biodiesel; Infravermelho médio, Índice de saponificação; Titulometria.

ABSTRACT

Biodiesel is one of the main alternative fuels, produced from vegetable and animal oils. Law 13,033 of 2014 provides for the mandatory addition of biodiesel in commercial diesel oil, setting a minimum value of 12 % in 2020. The major cause of non-compliance in diesel oil is the biodiesel content, with intensive inspection being a way to avoid such a problem. For that, there are agreements between the research institutions and the ANP (regulatory agency), increasing the number of inspections and curbing fraud. To determine the biodiesel content, ANP uses the technique of analysis in medium infrared (FTIR) that requires many samples and a complex calibration, difficult to be performed by all research institutions. The titulometric methodology presented in this work is easy to perform, as it uses only classic methods, it does not require reference samples as well as large quantities of samples. Biodiesel was synthesized from soybean oil, corn and beef tallow, mixing them with pure diesel oil in known concentrations, analyzing the saponification index of each one in comparison with the biodiesel content. This methodology has shown good results in determining the biodiesel content. A comparison was made between both methodologies, where in addition to being simpler, the titulometric methodology proved feasible to create a theoretical model for comparison between the sample's saponification index and its biodiesel content, which can contribute to more laboratories being able to perform the analysis procedure and thus increasing the efficiency of inspection.

Keywords: Diesel oil; biodiesel content; Medium infrared; Saponification value; Titrimetry.

INTRODUÇÃO

Consumido cada vez mais no Brasil, o óleo diesel é o principal combustível do país, representando 45 % do consumo nacional de combustíveis, tendo grande importância no mercado nacional, visto que a variação de seu preço pode impactar diretamente no preço final de diversos produtos, afetando a economia (ANP, 2020).

Devido à redução da disponibilidade do petróleo a nível mundial, seguido do aumento da preocupação em torno do meio ambiente, a busca por combustíveis alternativos têm recebido destaque. Combustíveis que não dependam do petróleo em nenhuma etapa de sua produção, que gerem menos poluentes em sua combustão e que não requeiram alto custo para utilização em escala, têm sido pesquisados e desenvolvidos no mundo inteiro. São conhecidos como “combustível verde”, dentre eles os mais utilizados são a energia solar, a biomassa e o biodiesel.

O biodiesel é constituído de ésteres graxos metílicos e etílicos, produzidos a partir de ácidos graxos obtidos de gordura vegetal ou animal como principais fontes de matéria-prima. A principal matéria-prima utilizada é o sebo bovino, um subproduto da produção de carnes que não apresenta valor comercial, o que aumenta o potencial de produção do biodiesel. Ainda que o preço do produto final seja mais elevado que o do óleo diesel fóssil, o biodiesel tem provado ser um ótimo substituto do diesel, por apresentar propriedades e desempenho similares, porém com uma menor concentração de poluentes emitidos durante a queima.

Desde 2008, por obrigatoriedade, o óleo diesel automotivo passa a ser composto de uma mistura de diesel e biodiesel. Em 2020 o percentual mínimo é de 12 % em volume de biodiesel no diesel (RESOLUÇÃO CNPE Nº 16, 2018). O óleo Diesel possui cadeias de hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos entre 10 e 19 átomos de carbono e seu principal composto é o cetano, um hidrocarboneto saturado linear e de fórmula molecular $C_{16}H_{34}$ (GARCIA, 2002). Já o biodiesel, possui como principais compostos os ésteres provenientes de algum álcool de cadeia curta, como o metanol, e de ácidos de cadeia longa, entre 12 e 22 átomos de carbono. Assim, o biodiesel é constituído de compostos que apresentam propriedades semelhantes ao diesel, podendo ser utilizado para motores do ciclo diesel, assim como o diesel derivado de petróleo. Logo, não há como notar a diferença entre um combustível e outro ao utilizar um veículo. Baseado nisso, muitos postos de revenda não têm cumprido a exigência do teor de biodiesel em seu diesel comum, mantendo o mesmo preço do combustível e dessa forma aumentando sua margem de lucro, uma vez que o acréscimo de biodiesel aumentou o preço médio do diesel automotivo.

O emprego de teores de biodiesel menores que os definidos na legislação é o principal caso de adulteração do diesel, representando 54,4 % das causas de adulteração em 2019, sendo esta uma prática comum em todo o território nacional, principalmente nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo. Diversas fiscalizações são realizadas todos os dias por todo o país, mas devido ao grande número de postos e poucos fiscais, é impossível fiscalizar todos com grande frequência (ANP, 2020).

A resolução ANP nº 50 de 2013 dispõe sobre um método padrão, baseado em análises de espectroscopia na região do infravermelho médio para a análise do teor de biodiesel em óleo diesel. Na literatura, também são encontrados métodos que utilizam cromatografia gasosa bidimensional e/ou acoplada a massas, GC-MS ou GCxGC-FID (MÜHLEN *et al.*, 2006; FARIA *et al.*, 2007; MORAES, 2011), ainda assim, dentre eles, a metodologia do infravermelho é a mais indicada (GUARIEIRO *et al.*, 2009; ALISKE, 2010). A ANP conta com a parceria de laboratórios de instituições de ensino e pesquisa em diversas regiões do país. Entretanto, os métodos atualmente empregados exigem o uso de equipamentos avançados ou reagentes específicos, diminuindo a possibilidade de integração de um maior número de laboratórios na rede de colaboração. Dessa forma, o desenvolvimento de novas metodologias de análise, sobretudo envolvendo técnicas mais simples, pode auxiliar na ampliação das ações de fiscalização.

Nesse trabalho foi desenvolvida uma metodologia titulométrica para análise do teor de biodiesel em misturas com diesel de petróleo e comparada com metodologia de análise por espectroscopia na região do infravermelho, já empregada. Para isso foram sintetizadas amostras de biodiesel utilizando três matérias-primas diferentes, óleo de soja, óleo de milho e sebo bovino, com o intuito de avaliar o efeito da mudança de matéria-prima na metodologia desenvolvida.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um método simples de análise, com o uso apenas de vidrarias e reagentes comuns que poderia ser implementado por instituições de ensino e pesquisa e até ser executado por alunos do nível médio/técnico e superior em aulas experimentais, facilitando a fiscalização do combustível e assim melhorando sua qualidade.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de óleo diesel puro S-10 foi coletada na refinaria REDUC no Rio de Janeiro e doada pela Petrobrás S.A. Os óleos de soja e milho foram comprados em supermercados e o sebo bovino foi obtido através de restos de carne e gordura cedidos pelo açougue. Foram utilizados os reagentes hidróxido de potássio P.A. (Synth), ácido clorídrico P.A. (Synth), álcool metílico P.A. (Neon), hexano P.A. (Synth) e sulfato de sódio anidro (Dinâmica).

A amostra de óleo diesel puro foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) (equipamento da marca Termo Fischer Scientific, modelo Nicoletti iS5) e por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio e Carbono 13 (equipamento da marca Anasazi, modelo Eft – 90 de 90 MHz).

Síntese do biodiesel

Foi produzido biodiesel a partir de três matérias-primas diferentes, óleo de soja, óleo de milho e sebo bovino. Resultando assim em três amostras distintas de biodiesel, uma para cada matéria-prima utilizada.

O sebo bovino foi obtido diretamente de um açougue, portanto se fez necessário realizar um processo de separação prévio. A gordura foi separada dos restos de carne manualmente, e então, foi colocada em um béquer e levada ao aquecimento em uma chapa até que todo óleo pudesse ser extraído. O óleo obtido foi separado para ser utilizado na etapa da reação de transesterificação, o mesmo apresentou aspecto turvo e precisou ser mantido aquecido para não retornar a forma sólida.

A reação de transesterificação ocorreu através da via metílica adaptando a metodologia utilizada por Ivanoiu e colaboradores (2011) e Kudre e colaboradores (2017), utilizando a razão molar entre o álcool e o óleo de 5:1. O álcool foi colocado em excesso a fim de maximizar a formação de ésteres graxos. Em seguida, utilizou-se

o catalisador hidróxido de potássio a 2 % m/m, em relação à massa do óleo utilizada, em 30,0 mL de metanol homogeneizando a solução e, posteriormente, adicionando-a ao balão contendo o óleo aquecido a 45 ° e sob agitação constante por 60 min. Após a reação, foi adicionado ao produto 30,0 mL de hexano, em seguida o produto foi levado a um funil de separação e a mistura foi mantida em repouso por 30 minutos para a separação de duas fases. A fase inferior contendo glicerol e metanol em excesso foi desprezada. A fase contendo o Biodiesel em hexano foi lavada com porções de água destilada, até que a água retirada obtivesse pH neutro, indicando total remoção de hidróxido de potássio residual. Após a lavagem foi adicionada à fase orgânica uma porção de sulfato de sódio anidro como dessecante e a mistura submetida à filtração em papel do tipo quantitativo, da marca Whatman. Para obtenção do biodiesel puro, o hexano foi removido da fase orgânica em evaporador rotativo sob pressão reduzida.

A caracterização das amostras sintetizadas foi realizada por espectrometria de infravermelho (FTIR), onde foram analisadas as bandas da carbonila do éster, aproximadamente 1745 cm^{-1} , por se tratar de um pico intenso, bem definido e imune a interferências. Além disso, as amostras também foram caracterizadas por espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono 13 e hidrogênio ($^{13}\text{C-RMN}$ e $^1\text{H-RMN}$) a fim de identificar as insaturações do biodiesel provenientes dos ácidos graxos utilizados.

Índice de saponificação

O biodiesel produzido (B100) a partir do óleo de soja foi diluído no óleo diesel puro produzindo amostras contendo 3 %, 5 %, 8 %, 10 % e 12 % de biodiesel em massa, sendo identificadas respectivamente como B3, B5, B8, B10 e B12 que junto com o diesel puro (B0) foram levadas ao ensaio de saponificação. Quanto ao biodiesel proveniente do óleo de milho e sebo bovino, foi realizado apenas as diluições B8, B10 e B12, visto que a avaliação do índice de saponificação dessas amostras teve como objetivo analisar a influência da matéria-prima no índice de saponificação do biodiesel, por isso foram escolhidos o B8 e B10 por serem as últimas concentrações exigidas recentemente, e B12, a atual concentração exigida por lei.

O índice de saponificação foi realizado em quintuplicata de acordo com a norma ABNT NBR 10448 de 2012. Todas as amostras (B0 à B100), foram tratadas com 50 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio. A mistura foi mantida em refluxo por 90 min e em seguida o excesso de hidróxido de potássio foi titulado contra uma solução de HCl utilizando fenolftaleína como indicador. As massas utilizadas de cada amostra foram previamente calculadas para adaptar o procedimento ao uso de buretas de 25,00 mL em todas as titulações. Com o mesmo intuito, para as amostras de B0 a B12 as soluções de KOH e HCl foram de $0,01\text{ mol.L}^{-1}$. Já para as amostras B100 foram utilizadas soluções a $0,1\text{ mol.L}^{-1}$. As soluções de HCl e KOH foram previamente padronizadas. O índice de saponificação (IS) corresponde ao número de miligramas de

KOH consumido por 1 g de amostra de mistura contendo material graxo e pode ser calculado pela Equação 1, onde “50” é referente ao volume de KOH adicionado; C_{KOH} , a concentração de KOH em mol.L⁻¹; C_{HCl} , a concentração de HCl em mol.L⁻¹; V_{tit} , o volume de titulante em mL; m , a massa de amostra em gramas utilizada; 56,11 é a massa molar do KOH em g.mol⁻¹.

As massas de amostra utilizadas no procedimento de determinação do índice de saponificação, determinadas no planejamento da análise, assim como uma previsão de valores esperados (ou teóricos) de índice de saponificação necessitam de um valor de referência para massas molares de ésteres metílicos provenientes da transesterificação dos óleos utilizados como matéria-prima. Para isso, foram calculados valores de massa molar utilizando composição percentual de ácidos graxos provenientes de referências que analisaram experimentalmente a composição dos óleos. Assim chegamos aos valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de referência de massa molar de ésteres metílicos para as diferentes matérias primas utilizadas na síntese do Biodiesel (valores médias e desvio padrão obtidos de 5 fontes).

	M. molar média (g.mol⁻¹)	Desv. padrão	Referências
Soja	291,84	0,56	FONSECA e GUTIERREZ, 1974; ANDRADE <i>et al.</i> , 1994; ZAMBIAZI <i>et al.</i> , 2007; MARTIM e SCHUARÇA, 2015
Milho	292,30	0,62	FONSECA e GUTIERREZ, 1974; JORGE <i>et al.</i> , 2005; ZAMBIAZI <i>et al.</i> , 2007; BARAJAS, 2016
Sebo bovino	286,72	2,07	LOPES, 2002; FARIA, 2008; MORAES, 2008; MAGALHÃES, 2010; VARÃO, 2017

Equação 1: Cálculo para obtenção do Índice de Saponificação.

$$IS = \frac{(50 \times C_{\text{KOH}} - V_{\text{tit}} \times C_{\text{HCl}}) \times 56,11}{m}$$

Análise em espectroscopia de infra-vermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas de acordo com a resolução ANP nº 50 de 2013. Os espectros das amostras de biodiesel de soja, milho e sebo foram analisados com base no pico referente a carbonila (1700 a 1800 cm⁻¹).

Com isso, utilizando o programa *EssentialFTIR* calculou-se a área dos picos de absorvância para a banda de carbonila para todas as amostras, onde é possível fazer uma comparação do aumento na área do pico referente à carbonila em relação ao maior teor de biodiesel presente na amostra.

Análise estatística

Os resultados experimentais foram comparados entre si e com valores teóricos calculados utilizando as ferramentas de teste F de comparação de variâncias, teste T para comparação de médias e análise da variância (ANOVA), todos para 95 % de nível de confiança.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do diesel utilizado

Para confirmar que a amostra de óleo diesel S-10, ou seja, óleo diesel puro, utilizada no trabalho apresenta as características esperadas foi realizada a caracterização da mesma por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono 13 e de hidrogênio e por espectroscopia no infravermelho (FTIR). O RMN de ^1H da amostra de diesel puro, apresentou apenas dois sinais em 1,25 ppm e em 0,75 ppm, que podem ser atribuídos aos hidrogênios dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente. Com isso é possível admitir que a cadeia da amostra de diesel é majoritariamente alifática.

O espectro de RMN de ^{13}C , apresentou apenas 4 sinais. Através da realização do espectro em desacoplamento de spin (DEPT), foi possível identificar que 3 desses sinais são CH_2 , e o outro sinal é um CH_3 . Assim podemos concluir que não há insaturações no produto.

No espectro de infravermelho, a ausência de bandas na região de 1820 a 1630 cm^{-1} , o que demonstra a ausência de grupos funcionais carbonilados. O espectro também apresenta bandas intensas na região de 3000 a 2840 cm^{-1} , característica de alcanos, indicando que amostra avaliada possui hidrocarbonetos não aromáticos e saturados.

Portanto é possível concluir que o óleo diesel S-10 utilizado nas análises é formado por hidrocarbonetos de cadeia linear e saturada e não apresenta material saponificável, conforme esperado para o tipo de amostra.

Síntese e caracterização do biodiesel

Os espectros de RMN de ^1H das amostras de biodiesel provenientes de óleo de soja, óleo de milho e sebo bovino, apresentaram um sinal tripleto em 5,5 ppm, como o mais desblindado do espectro, atribuído aos hidrogênios ligados aos grupos $-\text{HC} = \text{CH}-$,

insaturação característica dos ácidos graxos das matérias-primas utilizadas. Também encontra-se um sinal simpleto em 3,5 ppm, atribuído aos hidrogênios do radical metila do grupo éster (-O-CH₃), característico da estrutura do biodiesel. Assim, os espectros de RMN de ¹H mostram que as amostras de biodiesel sintetizadas são constituídas por ésteres metílicos, de acordo com o esperado. Nos espectros de RMN de ¹³C das amostras de biodiesel de soja, milho e sebo pode ser observado um sinal em 172 ppm, atribuído ao carbono da carbonila do grupo éster. Pode-se encontrar também nos espectros os sinais entre 127 e 129 ppm referentes aos carbonos dos insaturados (-CH=CH-), os sinais entre 33 e 22 ppm referentes aos carbonos secundários da cadeia carbônica (-CH₂), e os sinais em 13 e 50 ppm referentes as metilas terminais da cadeia.

Através dos espectros de FTIR obtidos dos 3 tipos de biodiesel sintetizados, verificou-se uma banda forte em torno de 1742 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação C=O da carbonila e a banda em 1170 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação C-O do éster. A ausência de bandas largas na região entre 3000 e 3500 cm⁻¹ indica a ausência de hidroxilas que poderiam estar relacionadas a alcoóis ou ácidos carboxílicos, contaminantes no biodiesel. Portanto os espectros de FTIR corroboram com as análises de RMN realizadas confirmando a presença dos grupos funcionais e ligações químicas esperadas para os constituintes de biodiesel metílico, assim como a ausência dos principais contaminantes, indicando assim que as amostras de biodiesel foram sintetizadas com sucesso e apresentam alto grau de pureza.

Índice de saponificação

Após a realização das titulações, os resultados foram utilizados para a obtenção do IS (Equação 1) e comparados com o índice de saponificação esperado, que foi calculado com base na massa molar média estimada para os ésteres metílicos de diferentes matérias-primas.

A Tabela 2 apresenta os resultados do IS para as amostras com o biodiesel feito a partir do óleo de soja. Através da tabela, é notório que os resultados obtiveram pouca variação uma vez que apresentam desvio padrão relativo (DPR) que variam de 0,1 a 1,1 %. Os resultados apresentam boa correlação linear com a concentração de biodiesel nas misturas, como pode ser observado no gráfico de dispersão apresentado na Figura 1 que mostra um coeficiente de determinação (R²) maior que 0,9999. Quando os resultados obtidos experimentalmente são comparados com os resultados teóricos podemos notar uma diferença pequena entre os valores (no máximo de 1,3 %). Entretanto, quando um teste T de comparação entre as médias para cada concentração indica que nas concentrações de 3 e 5 % m/m de biodiesel os resultados são estatisticamente iguais para 95 % de nível de confiança (p > 0,05). Já para as amostras de 8 a 12 % m/m de biodiesel apresentam resultados estatisticamente diferentes (p < 0,05).

Tabela 2. Resultados do índice de saponificação para as amostras de biodiesel de óleo de soja.

Amostra	IS exp médio (mg KOH/g)	DPR (%)	IS Teórico (mg KOH/g)	Diferença relativa (%)	Valor p (teste T)
B3	5,81	0,7	5,77	0,7	0,076798
B5	9,74	1,1	9,61	1,3	0,060116
B8	15,5	0,1	15,38	0,8	0,000064
B10	19,4	0,2	19,23	0,7	0,000967
B12	23,2	0,2	23,07	0,6	0,000911

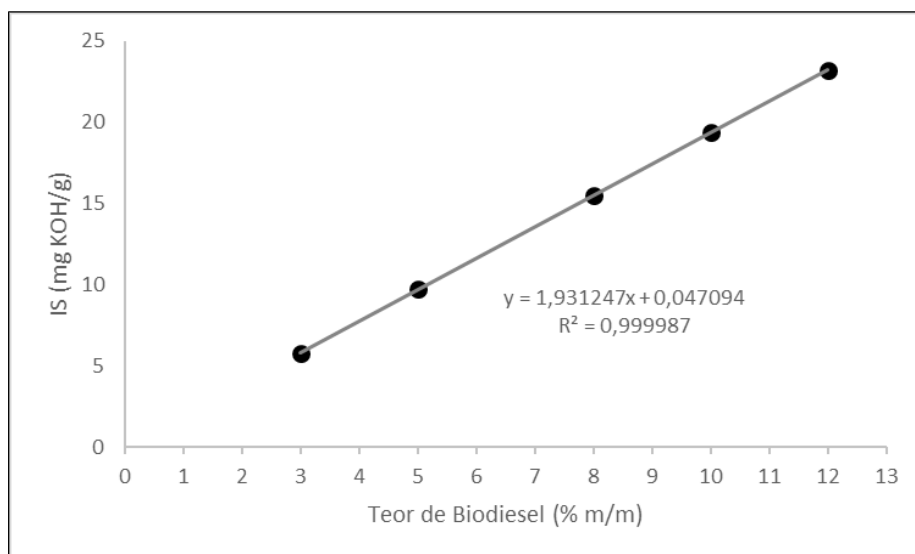


Figura 1. Correlação linear das amostras de Biodiesel de óleo de soja.

Com o intuito de avaliar a influência do tipo de matéria-prima no IS das amostras, as amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de milho e sebo bovino foram submetidas aos mesmos experimentos, cujos resultados estão expressos nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Comparando os valores de IS experimentais com os valores teóricos, observamos que as amostras contendo biodiesel de óleo de milho apresentam comportamento semelhante às amostras contendo óleo de soja. Apresentando diferenças relativas em torno de 1,0 % e o teste T indica médias diferentes ($p < 0,05$). Já as amostras contendo biodiesel proveniente de sebo bovino apresentaram as menores diferenças relativas, no máximo 0,6, e o teste T indica médias iguais ($p > 0,05$).

Tabela 3. Resultados do índice de saponificação para as amostras de biodiesel de milho.

Amostra	IS exp médio (mg KOH/g)	DPR (%)	IS Teórico (mg KOH/g)	Diferença relativa (%)	Valor p (teste T)
B8	15,53	0,05	15,36	1,1	0,00018
B10	19,39	0,17	19,20	1,0	0,00003
B12	23,30	0,08	23,04	1,1	0,000004

Tabela 4. Resultados do índice de saponificação para as amostras de biodiesel de sebo bovino.

Amostra	IS exp médio (mg KOH/g)	DPR (%)	IS Teórico (mg KOH/g)	Diferença relativa (%)	Valor p (teste T)
B8	15,72	0,08	15,66	0,4	0,27
B10	19,68	0,24	19,57	0,6	0,14
B12	23,60	0,06	23,48	0,5	0,21

Para avaliar se as amostras apresentam homogeneidade em relação ao tipo de matéria-prima, foi realizada uma análise da variância (ANOVA). A Tabela 5 mostra os resultados de uma ANOVA de fator duplo onde os fatores empregados foram tipo de matéria-prima (soja, milho e sebo) e concentração de biodiesel na mistura (B8, B10 e B12). SQ refere-se à soma dos quadrados, gl, aos graus de liberdade e MQ, a média dos quadrados. O resultado mostra que as amostras não apresentam homogeneidade em relação aos dois fatores testados, o que indica que o tipo de matéria-prima e a concentração apresentam grande influência nos resultados. A não homogeneidade em relação à concentração é esperada e mostra que mesmo que apresente variação com o tipo de matéria-prima os dados conseguem diferenciar bem as três concentrações avaliadas.

Uma ANOVA realizada para dados de IS teóricos (Tabela 6) apresenta o mesmo comportamento obtido para as amostras experimentais. Isso mostra que a falta de homogeneidade em relação ao tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel está relacionada com as diferentes massas molares de cada tipo de matéria-prima. Assim, a análise do teor de biodiesel por IS necessitaria de um modelo que contemple a variedade de fontes de matéria-prima utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.

Tabela 5. ANOVA fator duplo para IS de misturas B8, B10 e B12 contendo biodiesel de diferentes fontes.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Matéria-prima	0,824303	2	0,412151	443,6406	4,34E-26	3,259446
Concentração	454,1589	2	227,0795	244428,8	4,05E-75	3,259446
Interações	0,041447	4	0,010362	11,15341	5,47E-06	2,633532
Dentro	0,033445	36	0,000929			
Total	455,0581	44				

Tabela 6. ANOVA fator duplo para IS teórico de misturas B8, B10 e B12 de biodiesel de diferentes fontes.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra	1,295424	2	0,647712	83,0292	3,27E-14	3,259446
Colunas	448,4232	2	224,2116	28741,33	2,17E-58	3,259446
Interações	0,034545	4	0,008636	1,107056	0,368223	2,633532
Dentro	0,280837	36	0,007801			
Total	450,034	44				

Os resultados de IS mostram que o método apresenta correlação linear entre IS e teor de biodiesel na mistura e os valores médios são muito próximos aos previstos considerando massas molares médias. Por isso, mesmo que apresentem influência do tipo de matéria prima, os resultados mostram que o método apresenta grande potencial como alternativa viável na determinação do teor de biodiesel, uma vez que o método de análise por FTIR, realizado em diversos trabalhos de pesquisa e recomendado na norma ABNT NBR 15568 de 2008, também apresenta a mesma limitação, visto que recomenda calibração multivariada com no mínimo 205 amostras.

Uma vez que a correlação entre o IS e o teor de biodiesel se mostra eficiente e de acordo com a previsão teórica, acredita-se ser viável estabelecer um modelo teórico de previsão de IS para diversas concentrações de biodiesel em misturas contendo biodiesel de diversas fontes. A literatura apresenta dados de composição de ácidos graxos de diversos tipos de óleos e gorduras, como milho, soja, sebo, banha de porco, etc. Esses dados podem ser utilizados para estimativa de massas molares de amostras de biodiesel de diversas matérias-primas, incluindo misturas entre essas, que podem ser utilizadas para cálculo de IS teórico relacionado a misturas tipo BX com diferentes concentrações de biodiesel.

Enquanto as técnicas instrumentais apresentam variações que dependem de diversos fatores relacionados aos aparelhos e exigem a análise de um número grande de padrões preparados, os métodos clássicos, como a determinação do IS, dependem apenas do conhecimento da massa molar do composto analisado. Nesse caso, acreditamos que uma calibração multivariada complexa e trabalhosa aplicada nos métodos instrumentais pode ser substituída por um modelo teórico baseado na estimativa do IS para misturas contendo biodiesel de diversas fontes com diferentes massas molares médias.

Análise em espectrometria de infravermelho (FTIR)

Os espectros das amostras de biodiesel de soja, milho e sebo foram analisados com base no pico referente a carbonila (1820 a 1630 cm^{-1}). A Figura 2 possui a comparação de um trecho dos espectros do biodiesel de soja B3, B5, B8, B10 e B12, onde é possível observar o aumento da intensidade da banda da carbonila conforme o aumento da concentração do biodiesel.

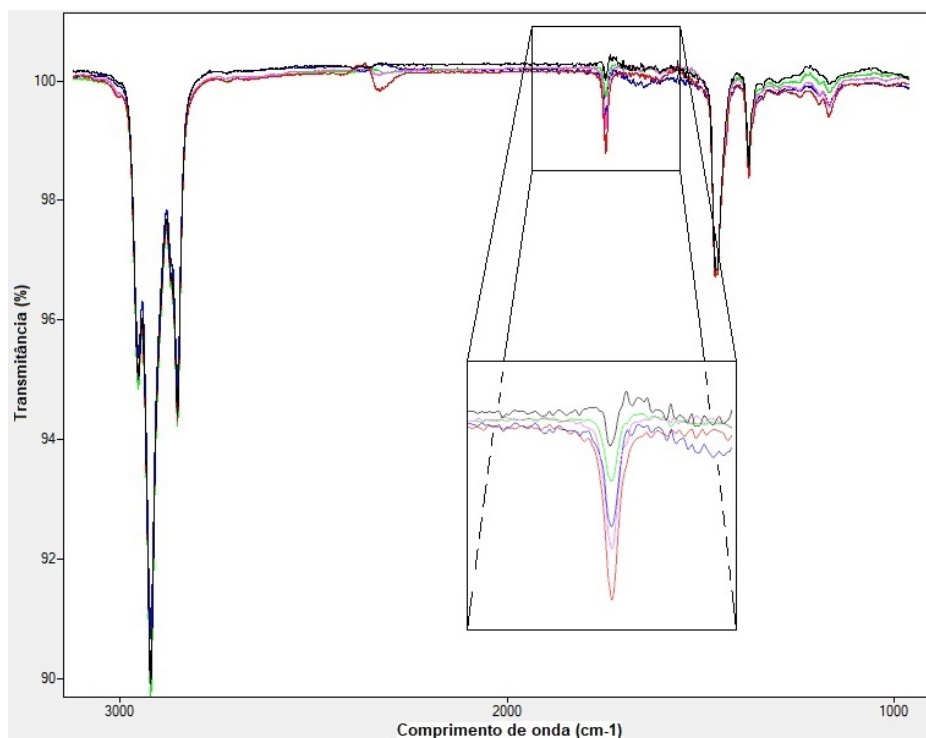


Figura 2. Espectros de FTIR das amostras de Biodiesel de soja. Fonte: Elaborado pelo autor.

Com isso, calculou-se a área dos picos de absorbância para a banda de carbonila para todas as amostras. Os resultados para as misturas contendo biodiesel de soja são apresentados na Tabela 7. A correlação entre a área das bandas e a concentração de biodiesel na mistura, obteve o valor de R^2 igual a 0,98301.

Tabela 7. Integração das bandas de carbonila para as misturas contendo biodiesel de soja.

Amostra (BX)	Integração 1	Integração 2	Integração 3	Média	DP	DPR (%)
3	0,0101	0,0121	0,0108	0,0110	0,0010	9,2
5	0,0264	0,0286	0,0253	0,0267	0,0016	6,3
8	0,0378	0,0415	0,0329	0,0374	0,0043	11,5
10	0,0527	0,0559	0,0502	0,0529	0,0028	5,4
12	0,0670	0,0705	0,0659	0,0678	0,0024	3,5

Os resultados de área da banda de carbonila apresentam valores com elevados desvios padrão relativos. Da mesma forma, os valores apresentam menor linearidade do que os de IS. As variações nas condições do equipamento na tomada do espectro, formato irregular dos picos e variações de caminho óptico da célula de transmitância podem ser fatores responsáveis pelos resultados com menor linearidade e elevados valores de DPR.

Uma ANOVA de dois fatores também foi executada para os valores de área da banda de carbonila para amostras B8, B10 e B12 contendo biodiesel de soja, milho e sebo, a fim de se descobrir se existe homogeneidade em relação ao tipo de matéria-prima do biodiesel, assim como para verificar se os valores permitem diferenciar as três concentrações. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. ANOVA de dois fatores para as áreas da banda de carbonila para misturas contendo biodiesel de diferentes fontes.

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>GI</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Matéria-prima	5,07E-05	2	2,54E-05	2,748706	0,090839	3,554557
Concentração	0,002168	2	0,001084	117,4838	4,68E-11	3,554557
Interações	0,000179	4	4,49E-05	4,862553	0,007767	2,927744
Dentro	0,000166	18	9,23E-06			
Total	0,002565	26				

O resultado da ANOVA mostra que existe homogeneidade em relação ao tipo de matéria prima entre as amostras e que não existe homogeneidade em relação à concentração. A princípio, o resultado parece ideal, indicando que os dados não são influenciados pelo tipo de matéria-prima e diferenciam as três concentrações estudadas.

Entretanto, é necessário considerar que os valores apresentam elevada variabilidade dentro dos grupos, fato evidenciado pelos elevados valores de DPR. Sendo assim, a variabilidade alta dentro dos grupos contribui para o valor de F calculado ser menor que o F crítico resultando em homogeneidade. Dessa forma, a homogeneidade indicada pela ANOVA é resultado de elevada variabilidade dentro dos grupos, o que faz com que os resultados não sejam melhores que os apresentados pela análise de IS.

A metodologia utilizada pela ANP requer uma calibração multivariada, baseada no algoritmo matemático de regressão por mínimos quadrados parciais, utilizando as medidas de absorvância no infravermelho médio do pico das carbonilas. É necessário ainda o preparo de amostras que serão usadas como referência. Na construção do modelo de calibração multivariada deve-se utilizar aproximadamente 2/3 dos espectros para calibração e 1/3 para validação, sendo recomendado um mínimo de 205 amostras para concentrações entre 0,05 % e 30 %. Sendo que cada equipamento precisa de calibração própria e a mesma deve ser verificada ao longo do tempo e pode até ser necessário refazê-la.

A necessidade de obter amostras de diferentes localidades e tipos, em conjunto com a elaboração de um complexo modelo de calibração, acaba por dificultar a execução da metodologia. A utilização de uma matéria-prima diferente pode ocasionar em alterações em seus resultados, como é o caso do biodiesel.

CONCLUSÕES

As amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas foram sintetizadas de forma bem-sucedida, de acordo com os resultados de caracterização apresentados. Os resultados de índice de saponificação para misturas entre óleo diesel S-10 e biodiesel de diferentes fontes mostraram que o método apresenta boa linearidade, boa precisão e concordância com valores teóricos previstos. A comparação dos valores encontrados para misturas contendo biodiesel proveniente de diferentes fontes mostrou que os resultados de IS são consideravelmente influenciados pelo tipo de matéria-prima empregada na preparação do biodiesel. Ao se comparar os resultados de IS com os resultados da técnica de espectroscopia no infravermelho, os dados de IS apresentaram melhor precisão e linearidade.

Acredita-se ser viável a construção de um modelo teórico de previsão da relação entre IS e teor de biodiesel de diferentes fontes, o que seria menos trabalhoso e mais barato que uma calibração multivariada exigida por métodos instrumentais. Dessa forma, pode-se concluir que a determinação do índice de saponificação apresenta grande potencial de ser um método alternativo aos utilizados atualmente para a determinação do teor de biodiesel em misturas com óleo diesel, sendo este um método titulométrico simples, barato e de fácil execução em qualquer laboratório, sem a exigência de equipamentos e padronização complexa e trabalhosa.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial ao IFRJ *campus* Nilópolis pelo espaço cedido para os experimentos e por todo o suporte ao qual sem ele, este trabalho não seria possível.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, AD; SOUZA, NE; VISENTAINER, JV; MATSUSHITA, M. Composição em ácidos graxos de óleos comestíveis e medicinais comercializados em Maringá (PR). **Revista Unimar**, 455-461, 1994.
- ALISKE, M. A. Medidas de Espectroscopia no Infravermelho Médio para a Determinação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel. [Dissertação de Mestrado]. [Paraná (PR)]: Universidade Federal do Paraná; 2010.
- ANP. **Seminário de Avaliação do Mercado de Combustíveis 2020 (Ano-Base 2019)**. 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/palestra/5627-seminario-de-avaliacao-do-mercado-de-combustiveis-2020-ano-base-2020>. Acesso em: 10 set 2020.
- ANP. **Boletim de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (Maio-2020)**. 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/boletim-de-monitoramento-da-qualidade-dos-combustiveis>. Acesso em: 18 jun 2020.
- API, **Technical Data Book-American Petroleum Institute-Petroleum Refining**, Danner, R. P. e Daubert, T. E. 3.ed. Washington - DC, 1976.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10448: Insumos – Substâncias graxas – Determinação do índice de saponificação. Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15568: Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio. Rio de Janeiro, 2008.
- BARAJAS, R; DÍAZ, T; FLORES, LR., PARTIDA, L; MARTÍNEZ, M; LOMELÍ, JJ; VELÁZQUEZ, TDJ. Efecto de diferentes niveles de nitrógeno y técnicas de riego en la degradación ruminal de la proteína bruta del maíz. *Cuban Journal of Agricultural Science*, 50(2), 259-266, 2016.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n 50, de 2013. **Regulamenta as Especificações do Óleo Diesel de Uso Rodoviário**.
- BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. **Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 02 nov. 2017.
- BRASIL. Projeto de Lei Nº 613, de 2015. **Dispõe sobre o percentual e prazos de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional, e dá outras providências**. Brasília, DF. Disponível em: <https://www25.senado.leg.br>. Acesso em: 02 nov. 2017.
- BRASIL. Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018. **Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional**. Brasília, DF. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br>. Acesso em: 02 nov. 2017.
- FARIA, LM. Produção de biodiesel etílico a partir da esterificação de ácidos graxos livres. [Dissertação de mestrado]. [Pernambuco (PE)]: Universidade Federal de Pernambuco; 2008.
- FARIA, RCM; REZENDE, MJC; REZENDE, CM; PINTO, AC. Desenvolvimento e Validação de Metodologia de Análise de Misturas Biodiesel:Diesel Utilizando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas. [Dissertação de Mestrado]. [Rio de Janeiro (RJ)]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- FONSECA, H; GUTIERREZ, LE. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, 31, 485-490, 1974.
- GARCIA, R. **Combustíveis e Combustão Industrial**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

- GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia Analítica para Quantificar o Teor de Biodiesel na Mistura Biodiesel:Diesel Utilizando Eespectroscopia na Região do Infravermelho. [Monografia]. [Bahia (BA)]: Universidade Federal da Bahia, 2009.
- IVANOIU, A; SCHMIDT, A; PETER, F; RUSNAC, LM; UNGUREAN, M. **Comparative Study on Biodiesel Synthesis from Different Vegetables Oils**. Timisoara: University Politehnica of Timisoara, 2011.
- JORGE, N; SOARES, BBP; LUNARDI, VM; MALACRIDA, CR. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, 28(6), 947-951, 2005.
- KUDRE, TG; BHASKAR, N; SAKHARE, PZ. Optimization and Characterization of Biodiesel Production from Rohu (*Labeo rohita*) Processing Waste. **Mysuru**: Central Food Technological Research Institute, 2017.
- LOPES, MDRV. Estudo comparativo entre métodos analíticos tradicionais e testes rápidos utilizados na avaliação da qualidade dos óleos e gorduras de fritura. 135-135, 2002.
- MAGALHÃES, FC. Blendas sebo/soja para produção de biodiesel: Proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa para Agricultura Familiar. [Dissertação de mestrado]. [Rio Grande do Sul (RS)]: Universidade Federal do Rio Grande; 2010.
- MORAES, MSA. Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel. [Dissertação de Mestrado]. [Rio Grande do Sul (RS)]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008.
- MORAES, MSA; ZINI, CA; GOMES, CB; BORTOLUZZI, JH; MÜHLEN, C; CARAMÃO, EB. Uso da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC) na Caracterização de Misturas Biodiesel/Diesel: Aplicação ao Biodiesel de Sebo Bovino. [Dissertação de Mestrado]. [Rio Grande do Sul (RS)]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- MÜHLEN, C. V., ZINI, C. A., CARAMÃO, E. B., MARRIOTT, P. J. Caracterização de Amostras Petroquímicas e Derivados Utilizando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente. [Dissertação de Mestrado]. [Rio Grande do Sul (RS)]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2006.
- PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview. Rio de Janeiro: Instituto de Química, UFRJ, 2005. **J. Braz. Chem. Soc.** 16 (6B), 1313-1330.
- SCHUARÇA, R; MARTIM, E. Caracterização Físico-Química de Biodiesel Por Análises Elementares. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, 1(2), 7915-7922, 2015.
- VARÃO, LHR; SILVA, TAL; ZAMORA, HDZ; PASQUINI, D. Vantagens e Limitações do Sebo Bovino Enquanto Matéria-Prima para a Indústria Brasileira de Biodiesel. **Holos**, 7, 39-54, 2017.
- ZAMBLAZI, RC; PRZYBYLSKI, R; ZAMBLAZI, MW; MENDONÇA, CB. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, 25(1), 2007.