

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANA CAROLINA DOS SANTOS RAMOS EVANGELHO

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS CATALÍTICOS PARA OBTENÇÃO
DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA**

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANA CAROLINA DOS SANTOS RAMOS EVANGELHO

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS CATALÍTICOS PARA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof^a. Dr^a. Silma Alberton Corrêa
Orientadora

Porto Alegre, 2024

CIP - Catalogação na Publicação

Evangelho, Ana Carolina dos Santos Ramos
Comparação de métodos catalíticos para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja. / Ana Carolina dos Santos Ramos Evangelho. -- 2024.
51 f.
Orientadora: Silma Alberton Corrêa.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Biodiesel. 2. Óleo de soja. 3. Transesterificação. 4. Catálise homogênea. 5. FTIR. I. Corrêa, Silma Alberton, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família: meus avós, João e Tina; meu tio, Rudi; e em especial à minha mãe, Mara Rosane.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Silma Alberton Corrêa, que caridosamente aceitou orientar uma trabalhadora em escala 6x1. Ao Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke, que de boa vontade compartilhou seus conhecimentos conosco.

Ao Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC), que gentilmente nos emprestou seus equipamentos; em especial à Dr^a. Aline Scaramuzza Aquino, pela discussão científica e pelas suas sugestões.

À Prof^a. Dr^a. Marly Jacobi e aos parceiros do Laboratório K-206 por seu apoio durante meus anos de Iniciação Científica e Tecnológica.

Aos meus queridos amigos do Curso Técnico em Química do IFRS, com quem eu sempre pude contar - mesmo muito tempo depois, mesmo a muitos quilômetros de distância.

Aos colegas e superiores que encontrei no mercado de trabalho e que são numerosos demais para citar. Agradeço especialmente à equipe de laboratório da Indústria de Tintas Corfix Ltda., onde realizei meu Estágio Obrigatório.

Este trabalho é a conclusão de uma longa, longa jornada. E sozinha, não teria ido a lugar algum.

Muito obrigada!

"O reino de Sauron está acabado!", disse Gandalf.

"O Portador-do-Anel cumpriu sua Demanda."

J.R.R. Tolkien

RESUMO

O biodiesel é uma alternativa renovável importante para a diminuição do uso do diesel, combustível fóssil mais utilizado no Brasil. O mecanismo para a produção do biodiesel é a reação de transesterificação, na qual reage-se o óleo vegetal com um álcool na presença de um catalisador. Há uma grande variedade de catalisadores com diferentes graus de aplicabilidade. Técnicas cromatográficas são muito utilizadas para caracterizar o produto, mas envolvem grande investimento de tempo e recursos. Por outro lado, a espectroscopia no infravermelho dispensa o uso de padrões e possui um tempo de análise muito menor. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo comparar o desempenho de duas rotas catalíticas - mecanismo homogêneo ácido e mecanismo homogêneo básico - para a obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja comercial. Cada reação foi feita em triplicata, com metanol e ácido sulfúrico (rota ácida) ou hidróxido de sódio (rota básica). As condições de reação foram mantidas constantes: tempo de reação de uma hora, temperatura de 60 °C. A proporção óleo : álcool : catalisador foi de 1 : 5,82 : 0,02 mol. O óleo de soja foi caracterizado quanto ao seu índice de acidez, obtendo-se resultado de 0,42 mgKOH/g - acidez baixa, sem ameaça ao desempenho da reação. O produto obtido foi caracterizado através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada, de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Os espectros obtidos indicam que apenas a catálise básica foi capaz de obter o produto desejado. Utilizou-se método descrito em literatura para calcular a conversão através dos espectros de infravermelho, obtendo-se uma conversão acima de 99%.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo de soja. Transesterificação. Catálise homogênea. FTIR.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable alternative important for decreasing the use of diesel, the most used fossil fuel in Brazil. The mechanism for biodiesel production is the transesterification reaction, in which vegetable oil reacts with an alcohol in the presence of a catalyst. There is a wide variety of catalysts with different applicability degrees. Chromatographic techniques are often used for product characterization, however they demand time and resources. On the other hand, infrared spectroscopy does not involve the use of analytical standards and takes much less time. In this context, the present work aims to compare the two catalytic routes - acid homogeneous mechanism and basic homogeneous mechanism - for biodiesel production from commercial soybean oil. Each reaction was done in triplicate, with methanol and sulfuric acid (acid route) or sodium hydroxide (basic route). Reaction conditions were kept constant: time of reaction of one hour, temperature of 60 °C. The oil : alcohol : catalyst molar ratio was 1: 5.82 : 0.02. The soybean oil was characterized in regards to its acid value, the result obtained was of 0.42 mgKOH/g - low acidity, which shouldn't interfere with the transesterification reaction. The product was characterized via Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance, from 500 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} . The resulting spectra indicate that only the basic route produced the desired product. Final reaction conversion was calculated using a method described in the literature, using the infrared spectra. A conversion higher than 99% was obtained.

Keywords: Biodiesel. Soybean oil. Transesterification. Homogeneous catalysis. FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Refino do petróleo e derivados obtidos.....	12
Figura 2 – Linha do tempo da adição de biodiesel em diesel B.....	14
Figura 3 – Esquema da reação de transesterificação.....	15
Figura 4 – Processo de transesterificação.....	16
Figura 5 – Catalisadores comumente utilizados para obtenção de biodiesel.....	18
Figura 6 – Mecanismo da transesterificação com catalisador ácido.....	20
Figura 7 – Mecanismo da transesterificação com catalisador básico.....	21
Figura 8 – Deformação de ligações intramoleculares causadas por IR.....	25
Figura 9 – Absorção de grupos funcionais na região do IR médio.....	26
Figura 10 – Esquema de análise com ATR-FTIR.....	27
Figura 11 – Reações presentes durante o processo de transesterificação.....	30
Figura 12 – Sistema para a reação de transesterificação.....	31
Figura 13 – Separação dos produtos da reação.....	33
Figura 14 – Equipamento para ATR-FTIR, modelo Alpha II (Bruker).....	33
Figura 15 – Curva FT-IR para o óleo de soja.....	34
Figura 16 – Ponto final do índice de acidez com método AOCS Te 1a-64.....	35
Figura 17 – Espectro de IR do óleo de soja comercial.....	36
Figura 18 – Espectros de IR: Amostras obtidas via catálise homogênea.....	37
Figura 19 – Espectros de IR: Biodiesel obtido e óleo de soja.....	38
Figura 20 – Biodiesel obtido por catálise ácida: Amostra seca e amostra não seca.....	38
Figura 21 – Biodiesel obtido por catálise básica: Amostra seca e amostra não seca.....	39
Figura 22 – Detalhe dos espectros de IR: Biodiesel obtido e óleo de soja.....	39

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação do diesel em função do teor de enxofre.....	13
Quadro 2 – Comparação entre tipos de catalisador.....	19
Quadro 3 – Produção de biodiesel a partir de óleo de soja / óleo de fritura e argila.....	23
Quadro 4 – Técnicas analíticas instrumentais para análise de biodiesel.....	24
Quadro 5 – Espectro de infravermelho característico: óleo de soja e seu biodiesel.....	26
Quadro 6 – Caracterização de óleos vegetais refinados conforme Instrução Normativa 49/2006 do MAPA.....	29

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia Gasosa)
GC-FID	<i>Gas Chromatography-Flame Ionization Detection</i> (Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama)
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectroscopy</i> (Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massas)
HTGC	<i>High Temperature Gas Chromatography</i> (Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura)
HTGC-MS	<i>High Temperature Gas Chromatography-Mass Spectroscopy</i> (Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura Acoplada a Espectrômetro de Massas)
LC	<i>Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida)
LC-MS	<i>Liquid Chromatography-Mass Spectroscopy</i> (Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrômetro de Massas)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
HPLC-UV	<i>High Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Ultravioleta)
HPLC-ELSD	<i>High Performance Liquid Chromatography- Evaporative Light Scattering Detector</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Dispersão de Luz por Evaporação)
HPLC-MS	<i>High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectroscopy</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Espectrômetro de Massas)
HPLC-RID	<i>High Performance Liquid Chromatography-Refractive Index Detector</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Índice de Refração)
HPLC-PAD	<i>High Performance Liquid Chromatography-Photodiode Array Detector</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Fotodiodos)
HPLC-DAD	<i>High Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detector</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de

Diodos)

TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i> (Cromatografia de Camada Delgada)
TLC-FID	<i>Thin Layer Chromatography-Flame Ionization Detection</i> (Cromatografia de Camada Delgada com Detector por Ionização de Chama)
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> (Cromatografia de Permeação em Gel)
GPC-RID	<i>Gel Permeation Chromatography-Refractive Index Detector</i> (Cromatografia de Permeação em Gel com Detector de Índice de Refração)
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> (Cromatografia por Exclusão de Tamanho)
SEC-RID	<i>Size Exclusion Chromatography-Refractive Index Detector</i> (Cromatografia por Exclusão de Tamanho com Detector de Índice de Refração)
SFC	<i>Supercritical Fluid Chromatography</i> (Cromatografia de Fluido Supercrítico)
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Ressonância Magnética Nuclear)
¹ H NMR	<i>¹H Nuclear Magnetic Resonance</i> (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio)
¹³ C NMR	<i>¹³C Nuclear Magnetic Resonance</i> (Ressonância Magnética Nuclear de Carbono)
IR	<i>Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
ATR-FTIR	<i>Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - Refletância Total Atenuada)
NIR	<i>Near Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo)
UV-VIS	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization-Mass Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Massas com Ionização por Electrospray)
FAES	<i>Flame Atomic Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Emissão Atômica por Chama)
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama)

ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente)
AGL	Ácidos Graxos Livres
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
MMT	Montmorilonita
LACAQUE	Laboratório Central de Análises Químicas e Estruturais
UNESP	Universidade Estadual Paulista
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> (Instituto Alemão de Padronização)

SUMÁRIO

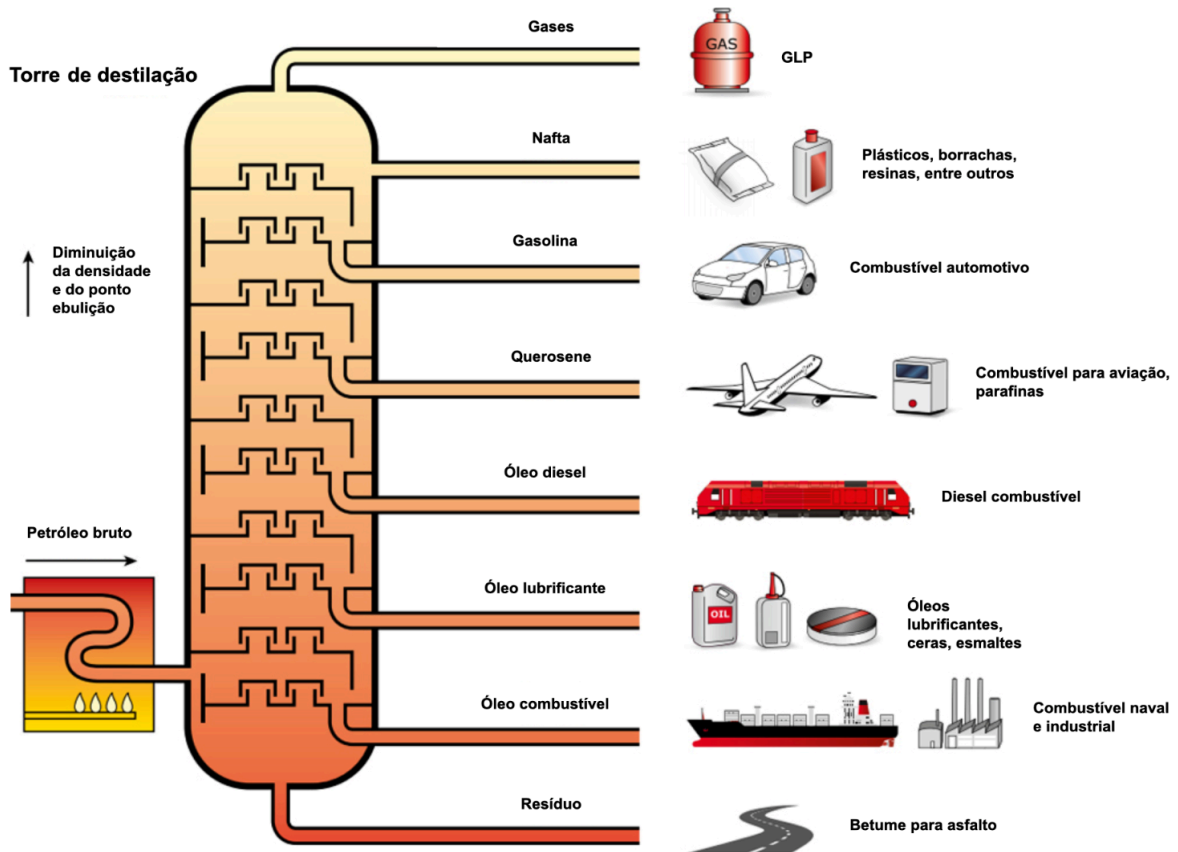
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 CATÁLISE APLICADA À PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	18
2.2 CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	19
2.3 CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	22
2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE BIODIESEL.....	23
2.5 ATR-FTIR.....	25
3 OBJETIVOS.....	28
3.1 OBJETIVO GERAL.....	28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	29
4.1.1 Índice de acidez.....	30
4.2 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	31
4.2.1 Catálise homogênea básica.....	32
4.2.2 Catálise homogênea ácida.....	32
4.2.3 Separação do biodiesel.....	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO.....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	35
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	37
6 AVALIAÇÃO DO IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL.....	41
7 IMPACTO NA CADEIA TECNOLÓGICA.....	42
8 CONCLUSÕES.....	43
9 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	44
BIBLIOGRAFIA.....	46

1 INTRODUÇÃO

Quando se trata de consumo de energia e emissão de poluentes, o setor mais importante no Brasil é o setor de transportes. Segundo o Balanço Energético Nacional 2023 - divulgado pelo Ministério de Minas e Energia através da Empresa de Pesquisa Energética - em 2022 o setor consumiu 33% da energia gerada ao longo do ano e emitiu, sozinho, quase 50% do dióxido de carbono total do país: de um total de 423 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (Mt CO₂eq), o setor emitiu 210 Mt CO₂eq.

Dentre os combustíveis disponíveis, o óleo diesel é o mais utilizado: corresponde a 44,6% da energia consumida. O óleo diesel é um dos produtos obtidos pelo refino do petróleo (Figura 1).

Figura 1 – Refino do petróleo e derivados obtidos.



Fonte: OILTANKING, 2015; adaptado.

A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) define óleo diesel como:

(...) combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica. (ANP, 2020).

A exemplo de outros combustíveis fósseis, o uso do diesel está ligado a questões bem características: oriundo de fonte não renovável, agrava a crise climática e causa prejuízos à saúde humana. Nesse sentido, a legislação brasileira tem assegurado a transição gradual para opções menos prejudiciais, atuando em duas frentes: a) redução do teor de enxofre e b) adição de biodiesel.

O Quadro 1 apresenta a classificação do diesel em função do seu teor de enxofre.

Quadro 1 – Classificação do diesel em função do teor de enxofre.

Denominação	Teor de enxofre	Categoria	Usos*
Diesel S10	máximo 10 mg/kg	Rodoviário	Automóveis Máquinas agrícolas Máquinas de construção Máquinas industriais
Diesel S500	máximo 500 mg/kg	Rodoviário	Automóveis Máquinas agrícolas Máquinas de construção Máquinas industriais
Diesel S1800	máximo 1800 mg/kg	Não Rodoviário	Mineração a céu aberto Transporte ferroviário Energia elétrica
Diesel DMA/DMB	máximo 50000 mg/kg	Marítimo	Embarcações

*Sujeitos à legislação, podendo ser aplicados apenas em condições específicas.

Fonte: ANP, 2020; adaptado.

O sistema é simples: acrescenta-se ao nome do combustível o símbolo do enxofre (S) seguido pelo teor máximo em mg/kg. A ANP vem exigindo teores cada vez menores ao longo dos anos - até 2014, as categorias S50 e S1800 tinham aplicação rodoviária; essas foram substituídas pela S10 e pela S500, respectivamente.

O teor de enxofre diz respeito ao caráter poluente do diesel - quanto maior o teor, pior o combustível; pois a formação de compostos à base de enxofre é problemática. O combustível rico em enxofre apresenta:

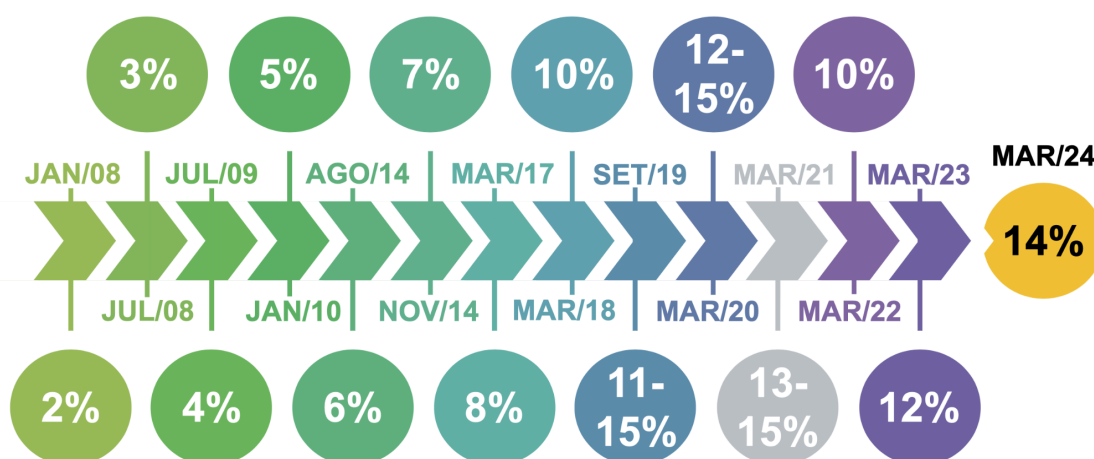
- Formação de óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) - Resultantes da queima do diesel, são poluentes atuantes na formação de chuva ácida (ANP, 2020).

- Formação de sulfatos (moléculas contendo o ânion SO_4^{2-}) - Aumentam a emissão de material particulado para a atmosfera (ANP, 2020).

- Formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) - Ocorre através do contato do trióxido de enxofre (SO_3) com a água, outra impureza do combustível. A água surge no diesel através da condensação da umidade do ar dentro dos tanques (PETROBRAS, 2023). O ácido causa desgaste dos motores por promover a corrosão das peças metálicas (CNT, 2012).

Já a adição de biodiesel tem por fim optar por fontes renováveis e sustentáveis. O diesel pode ser classificado como tipo A - sem adição - ou tipo B - com adição, observando o teor mínimo estabelecido pela legislação (ANP, 2013). A exemplo da redução de enxofre, o teor obrigatório de biodiesel aumentou gradualmente ao longo dos anos (Figura 2), ainda que com alguma dificuldade. Em 2018, o CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) divulgou a Resolução N° 16/2018, na qual previa um teor mínimo de 13% para o ano de 2021. Entretanto, a medida que entrou em vigor em março de 2021 foi suspensa diversas vezes a partir de abril. Eventualmente foi necessário reavaliar a meta, e no ano seguinte a Resolução N° 12/2022 fixou o teor mínimo em 10%. Atualmente, o teor mínimo de biodiesel é de 14% (BRASIL, 2023).

Figura 2 – Linha do tempo da adição de biodiesel em diesel B.



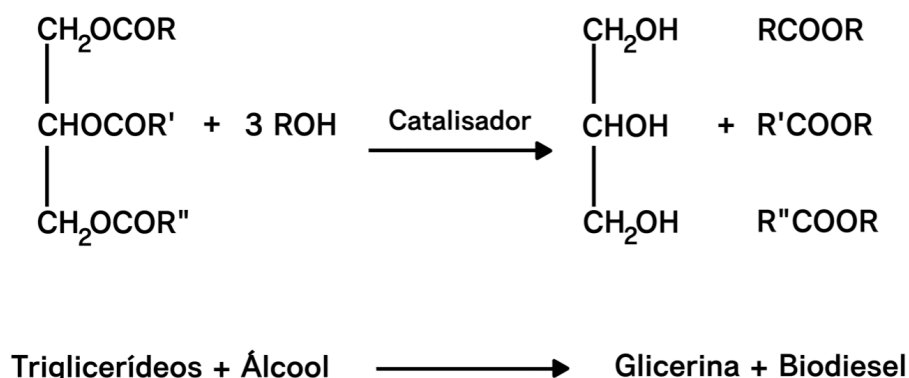
Fonte: ANP, 2021; adaptado.

A definição para biodiesel vigente na legislação brasileira pode ser encontrada na Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que diz:

Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Ao contrário do diesel, o biodiesel é obtido a partir de fontes renováveis. Enquanto o diesel é obtido a partir da destilação do petróleo, o biodiesel é obtido a partir da transesterificação de óleos ou gorduras. Na transesterificação, triglicerídeos reagem com um álcool primário, na presença de um catalisador, para gerar éster e glicerina (ANP, 2020). A reação é mostrada na Figura 3.

Figura 3 – Esquema da reação de transesterificação.



Fonte: GALADIMA, MURAZA, 2014; adaptado.

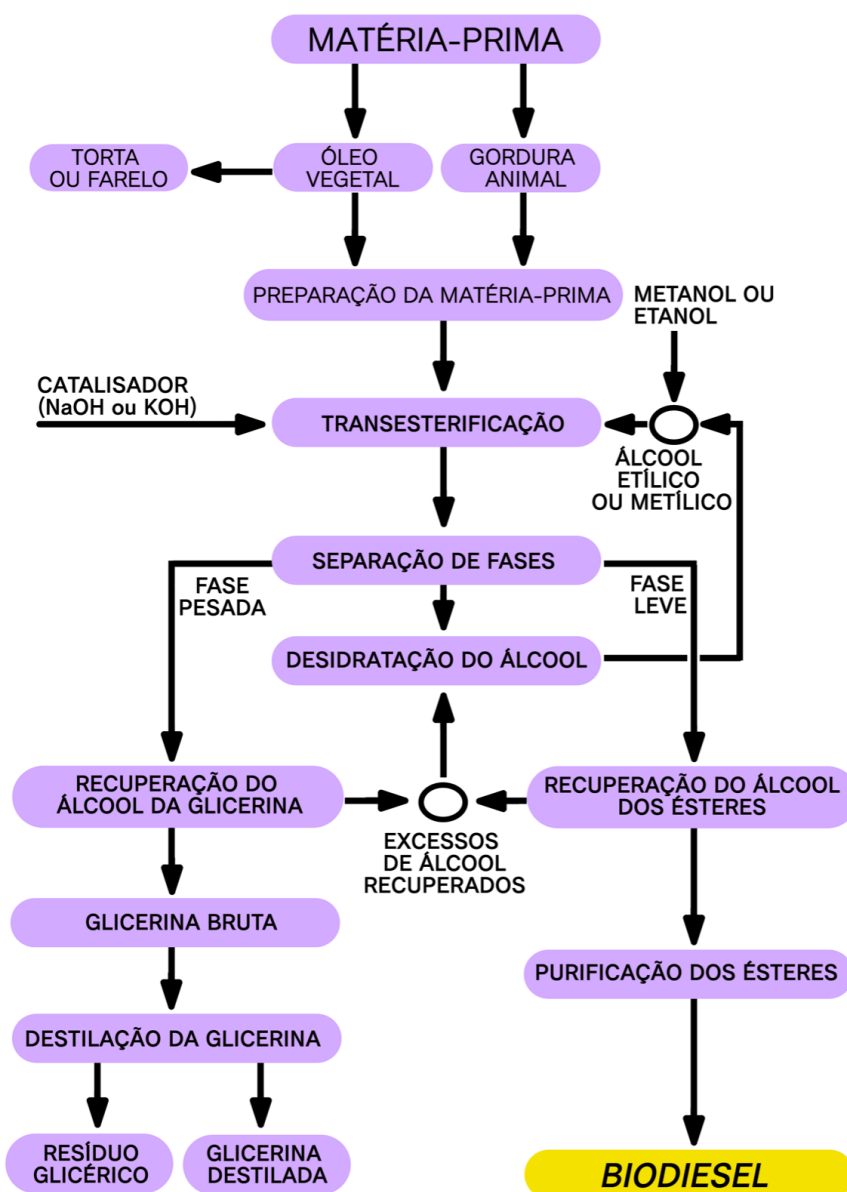
Ao redor do mundo, a matéria prima utilizada para produção de biodiesel varia consideravelmente, dependendo da disponibilidade geográfica (CHANGMAI *et al.*, 2020). Na Indonésia, utiliza-se óleo de palma, óleo de coco e óleo de sementes de *Jatropha*. Nos Estados Unidos, óleo de soja, de amendoim e óleo de refugo. A Alemanha, grande importador e exportador europeu de biodiesel, utiliza óleo de colza - mas há iniciativa política no país para que, no futuro, se utilize exclusivamente resíduos (REUTERS, 2023).

No Brasil, o insumo tradicional para a fabricação de biodiesel é o óleo de soja. Nos meses de janeiro a outubro de 2023, o óleo de soja foi responsável por quase 70% do biodiesel produzido (ABIOVE, 2023). O volume total de biodiesel produzido no ano até o mês de novembro, segundo o Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel (ANP), foi de 6,8 milhões de metros cúbicos. Desses, 1,5 milhões foram produzidos apenas pelo estado do Rio Grande do Sul; correspondendo a mais de 20% do total produzido pela região sul do Brasil.

Outra grande variável é o catalisador utilizado. A reação pode ser feita via catálise básica ou ácida, homogênea ou heterogênea. Recentemente, têm-se expandido as pesquisas com biocatalisadores (enzimas), nanocatalisadores e líquidos iônicos.

A investigação incessante da reação de transesterificação ocorre porque há necessidade de um método limpo, fácil e de baixo custo. Embora o biodiesel apresente vantagens importantes sobre o diesel, sua produção ainda não atingiu um estado ótimo que permita substituir completamente o combustível fóssil. A Figura 4 apresenta de forma resumida um fluxograma do processo de transesterificação.

Figura 4 – Processo de transesterificação.



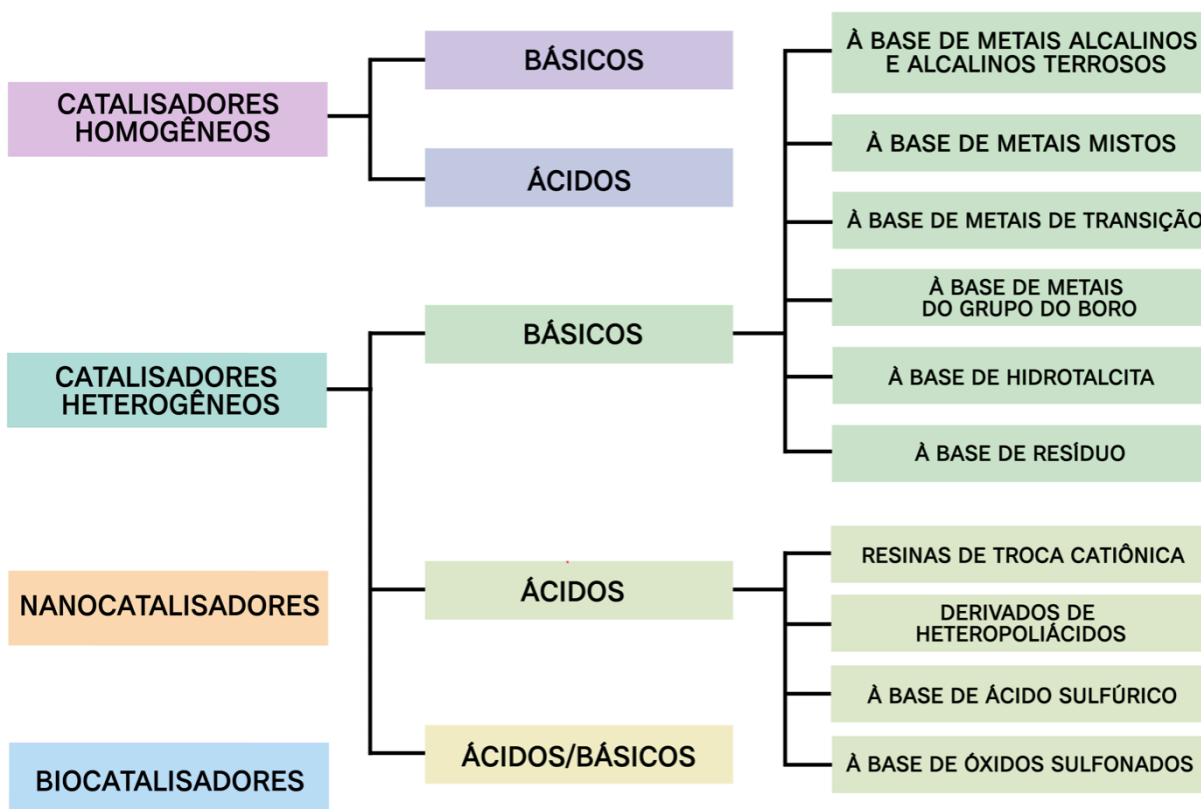
Nesse contexto, este trabalho investiga metodologias para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja e a caracterização do produto obtido através de espectroscopia de infravermelho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CATÁLISE APLICADA À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Gorduras e álcoois são substâncias consideravelmente imiscíveis, o que significa que a reação entre elas é limitada pela área de contato disponível. Isso significa que a transesterificação é uma reação lenta por natureza. O uso de catalisadores aumenta a área disponível, aumentando a velocidade de reação (MANDARI, DEVARAI; 2022). Atualmente, catalisadores homogêneos são os mais utilizados em escala industrial, pois seu uso é simples e o tempo de reação é menor (WANG *et al.*, 2023). Entretanto, existem vantagens importantes no uso de catalisadores heterogêneos, como a possibilidade de recuperar o catalisador. Há uma enorme variedade de catalisadores disponíveis, tanto homogêneos quanto heterogêneos; conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Catalisadores comumente utilizados para obtenção de biodiesel.



Fonte: FATTAH *et al.*, 2020; adaptado.

Em seu artigo de revisão, WANG et al. (2023) compilaram uma série de experimentos para a produção de biodiesel, focando em comparar as rotas homogênea e heterogênea.

O Quadro 2 apresenta um resumo de suas conclusões. Dentre as matérias-primas, a gordura (ou óleo) escolhida tende a variar de acordo com a localização geográfica. Já o álcool utilizado costuma ser o metanol (FATTAH *et al.*, 2020).

Quadro 2 – Comparação entre tipos de catalisador.

Catalisador	Vantagens	Desvantagens
Homogêneo, ácido	Insensível à umidade e aos ácidos graxos livres Reação em condições brandas Matéria prima barata	Difícil separação Reação lenta Corrosão dos equipamentos
Homogêneo, básico	Insensível à umidade Reage em baixa temperatura Reação rápida Alto rendimento Baixo custo	Difícil separação Reação de saponificação Gera água residual Sensível aos ácidos graxos livres
Heterogêneo, ácido	Fácil separação Alta atividade catalítica Insensível à umidade e aos ácidos graxos livres Alta seletividade Menos corrosão	Necessidade de área superficial efetiva Síntese do catalisador é complexa Custo mais elevado Reação mais lenta
Heterogêneo, básico	Fácil separação Alta seletividade Alta estabilidade Sem saponificação Reação rápida Reação em condições brandas	Lixiviação Necessidade de área superficial efetiva Síntese do catalisador é complexa Custo mais elevado Reação mais lenta

Fonte: WANG *et al.*, 2023; adaptado.

2.2 CATÁLISE HOMOGÊNEA

A catálise homogênea pode ser ácida ou básica. O mecanismo da catálise ácida (Figura 6) é composto por três etapas. Inicialmente, há a protonação da carbonila do triglicerídeo, gerando um carbocátion. Em seguida, ocorre rapidamente o ataque nucleofílico do álcool (geralmente metanol) ao carbocátion recém formado, resultando em um intermediário

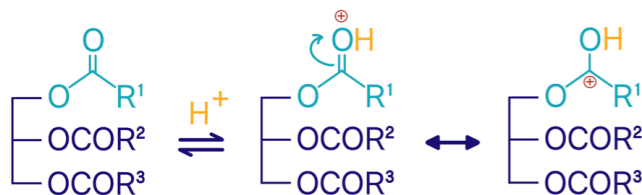
tetraédrico instável. O rearranjo de cargas resulta na formação do éster. A sequência se repete três vezes, resultando em glicerina e biodiesel.

Figura 6 – Mecanismo da transesterificação com catalisador ácido.

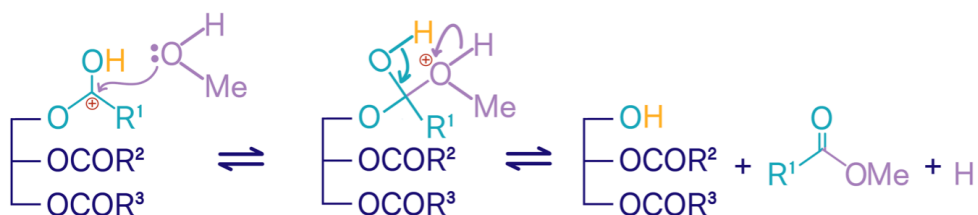
ETAPA 1



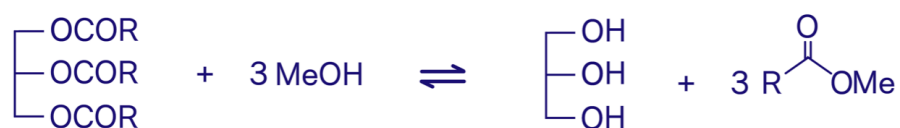
ETAPA 2



ETAPA 3



REAÇÃO GLOBAL



Fonte: ALSULTAN *et al.*, 2021; adaptado.

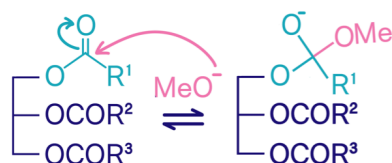
Já o mecanismo da catálise básica (Figura 7) é composto por quatro etapas. Na primeira etapa, tem-se a formação de um alcóxido a partir do metanol. Na etapa 2, a espécie nucleofílica recém formada ataca o sítio eletrofílico da carbonila pertencente ao triglicerídeo. O rearranjo de cargas resulta na formação do éster, na etapa 3. A etapa 4 trata-se da regeneração do catalisador básico. A sequência se repete por três vezes, resultando na formação de glicerina e biodiesel.

Figura 7 – Mecanismo da transesterificação com catalisador básico.

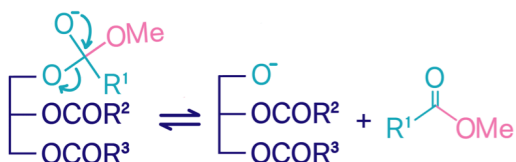
ETAPA 1



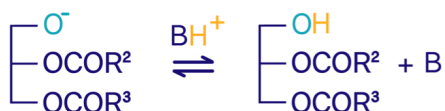
ETAPA 2



ETAPA 3



ETAPA 4



REAÇÃO GLOBAL



Fonte: CHANGMAI *et al.*, 2020; adaptado.

É importante lembrar que o uso de catalisadores na mesma fase envolve reações indesejadas, como a saponificação (no caso dos catalisadores básicos) e a hidrólise. A presença de sabão entre os produtos dificulta a separação e purificação do biodiesel. Já a hidrólise gera resíduo aquoso indesejado. A Tabela 1 traz alguns exemplos de catalisadores homogêneos e as condições em que foram aplicados.

Tabela 1 – Exemplos de catalisadores homogêneos.

Catalisador	Razão molar Álcool:Óleo	Cat. (% m/m)	Temp. (°C)	Tempo de reação (h)	Rend. (% m/m)
KOH	20:1	1,5	60	1	93
NaOH	6:1	0,6	60	1	97
NaOCH ₃	3:1	0,04	65	1,2	84
HCl	-	1,85	100	1	95
H ₂ SO ₄	245:1	41,8	70	4	99

Fonte: WANG *et al.*, 2023; adaptado.

2.3 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Assim como a catálise homogênea, a catálise heterogênea também se divide entre ácida e básica. O uso de estruturas em outra fase permite uma série de modificações, como a dopagem de superfícies e o tratamento de materiais porosos ou lamelares; o que aumenta exponencialmente as possibilidades. A Tabela 2 cita alguns exemplos de catalisadores heterogêneos e seu rendimento em diferentes condições de reação.

Tabela 2 – Exemplos de catalisadores heterogêneos.

Catalisador	Razão molar Álcool:Óleo	Cat. (% m/m)	Temp. (°C)	Tempo de reação (h)	Rend. (% m/m)	Ciclos
CaO	15:1	3,5	65	2,5	97	10
MgO	10:1	2	50	2	92	14
MgO/MgFe ₂ O ₄	12:1	4	110	4	91	5
Nanotubos de Zn _{1,2} H _{0,6} PW ₁₂ O ₄₀	28:1	2,5	65	12	97	5
MCM-36 pilarizada	30:1	25,6	80	6	100	4
MCM-HPW	10:1	10	60	1,3	93	4

Fonte: WANG *et al.*, 2023; adaptado.

Entre os catalisadores básicos, destacam-se os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, bem como metais alcalinos suportados (VEILLETTE *et al.*, 2017 apud

OKECHUKWU *et al.*, 2022). O óxido de cálcio é um catalisador heterogêneo promissor, pois tem boa durabilidade, basicidade e se dissolve completamente no álcool (UZOH *et al.*, 2014 apud OKECHUKWU *et al.*, 2022). Além disso, pode ser obtido a partir de resíduos como a casca de ovo, de modo relativamente simples (moagem e secagem). Entre os catalisadores ácidos, pode-se citar óxidos metálicos funcionalizados com ácidos e as zeólitas (OKECHUKWU, 2022).

Argilas - naturais ou funcionalizadas - também podem ser utilizadas como catalisadores heterogêneos. Alguns exemplos de argilas utilizadas na produção de biodiesel: bentonita, caulinita, haloisita, clinoptilolita, esmectita e vermiculita (COSTA, LIMA, 2023). O Quadro 3 traz alguns exemplos do uso de argilas na produção de biodiesel.

Quadro 3 – Produção de biodiesel a partir de óleo de soja / óleo de fritura e argila.

Autores	Óleo	Catalisador	Condições	Quantidade de catalisador	Óleo:MeOH (mol:mol)	Rend.
ALVES <i>et al.</i> , 2014	Óleo de soja	Argila modificada com KF	1 h 65°C	15% (m/m)	1:6	99,7 %
DANG, CHEN, LEE; 2013	Óleo de soja	Caulinita	2,5 h 60°C	55% (m/m)	1:20	97%
AYOUB <i>et al.</i> , 2016	Óleo de fritura	MMT K-30	3h 90°C	3% (m/m)	1:12	78%
KHAN <i>et al.</i> , 2020	Óleo de fritura	Argila modificada com HPW	4,5 h 85°C	0,7 g	1:10	96%
MOHADESI <i>et al.</i> , 2021*	Óleo de fritura	Argila com CaO	1,2 h 55°C	9,6% (m/m)	1,94:1	97,2 %

*Utilizaram também tolueno em 16,3% (m/m).

Fonte: MOHADESI *et al.*, 2022.

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE BIODIESEL

O apelo econômico e ambiental da produção de biodiesel promove uma busca constante por análises mais eficientes. Monteiro *et al.* (2008) fizeram um levantamento das técnicas utilizadas e chegaram a uma extensa lista de possibilidades. O Quadro 4 traz algumas das técnicas citadas, com foco nas análises instrumentais.

Quadro 4 – Técnicas analíticas instrumentais para análise de biodiesel.

Princípio	Técnica	Possíveis variações
Cromatografia	Gasosa (GC)	-FID, -MS
	Gasosa de alta temperatura (HTGC)	-MS
	Líquida (LC)	-MS
	Líquida de alta eficiência (HPLC)	-UV, -ELSD, -MS, -RID, -PAD, -DAD
	Camada Delgada (TLC)	-FID
	Permeação em Gel (GPC)	-RID
	Exclusão de Tamanho (SEC)	-RID
	Flúidos Supercríticos (SFC)	
Espectroscopia	Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	¹ H NMR, ¹³ C NMR
	Infravermelho (IR)	FTIR, ATR-FTIR, NIR
	Raman	
	UV-VIS	
	Massas com Ionização por <i>electrospray</i> (ESI-MS)	
	Emissão Atômica (FAES)	
	Absorção Atômica (FAAS)	
	Emissão Óptica (OES)	ICP-OES

Fonte: MONTEIRO *et al.*, 2008; adaptado.

Todas as técnicas citadas possuem vantagens e desvantagens. Mahamuni e Adewuyi (2009) argumentam que embora métodos cromatográficos sejam robustos e muito utilizados, não são tão triviais: o preparo das amostras tende a ser trabalhoso, e as análises, demoradas. Além disso, a necessidade de utilizar um padrão encarece o processo. Essa realidade abre caminho para a exploração de métodos mais acessíveis, como a análise por infravermelho (IR). Mais barata e mais rápida, a espectroscopia IR apresenta várias vantagens. Um aspecto notável é a simplicidade do preparo de amostras: em geral, não é necessário um tratamento

prévio, diluição ou solubilização. Alguns modelos permitem a análise de amostras em fase líquida ou sólida por um mesmo equipamento, e não é necessário o uso de vácuo ou gases.

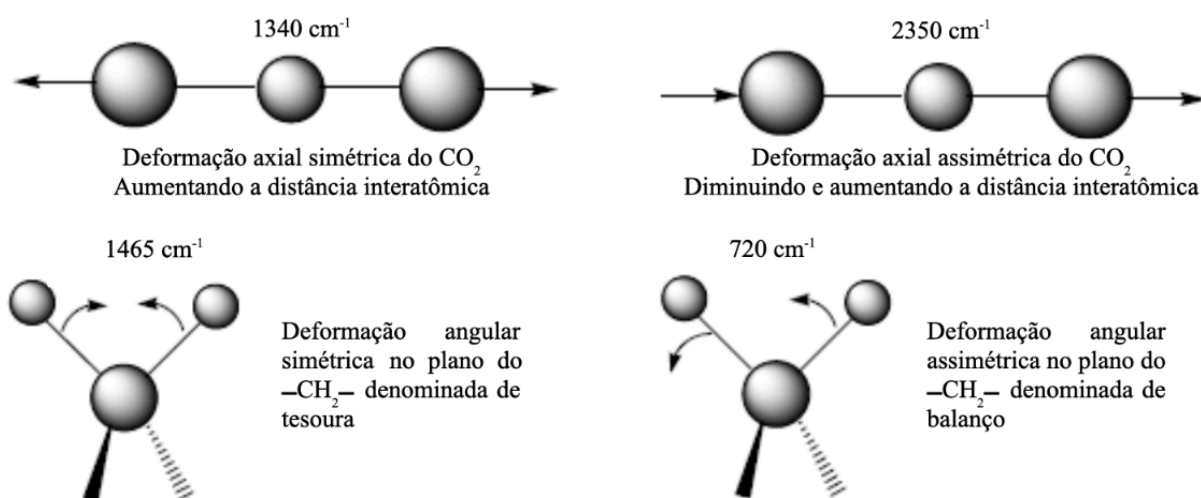
Trata-se também de uma técnica versátil - pode ser utilizada para vários fins diferentes. Em seu artigo de revisão, Zhang (2012) encontrou trabalhos que utilizaram IR para seleção de matéria prima, monitoramento da reação de transesterificação, determinação da composição de blendas diesel-biodiesel, análise de propriedades e análise de contaminantes. Mais recentemente, Bukkarapu e Krishnasamy (2021) citam entre os possíveis usos do IR: determinação do conteúdo de ácidos graxos livres (AGL), impurezas, aditivos, umidade, avaliação da eficiência do catalisador e identificação de grupos funcionais.

2.5 ATR-FTIR

A Espectroscopia de Infravermelho (IR) é uma técnica espectroscópica - a energia interage com a matéria e o resultado nos permite tirar algumas conclusões. A região do IR é adjacente à região da luz visível, possuindo comprimento de onda maior do que a cor vermelha. É dividida em três porções distintas: IR próximo, IR médio e IR distante.

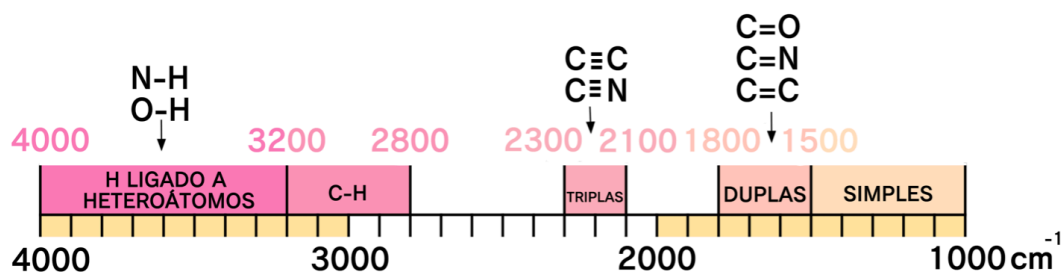
O resultado da interação IR-matéria é o movimento: algumas ligações intramoleculares ressonam com certos comprimentos de onda e, ao absorver energia, vibram. Ligações diferentes se movimentam de modos diferentes, e assim podem ser detectadas. A Figura 8 apresenta alguns movimentos característicos e os números de onda associados.

Figura 8 – Deformação de ligações intramoleculares causadas por IR.



Um equipamento de IR coloca a amostra em contato com diferentes comprimentos de onda e registra o resultado na forma de um espectro. A presença ou ausência de picos específicos permite a identificação da amostra. A Figura 9 apresenta sinais encontrados na região do IR médio.

Figura 9 – Absorção de grupos funcionais na região do IR médio.



Fonte: ZHANG (2012), adaptado.

A análise de biodiesel via infravermelho é amplamente descrita na literatura. O Quadro 5 apresenta picos característicos do óleo de soja e do seu biodiesel.

Quadro 5 – Espectro de infravermelho característico: óleo de soja e seu biodiesel.

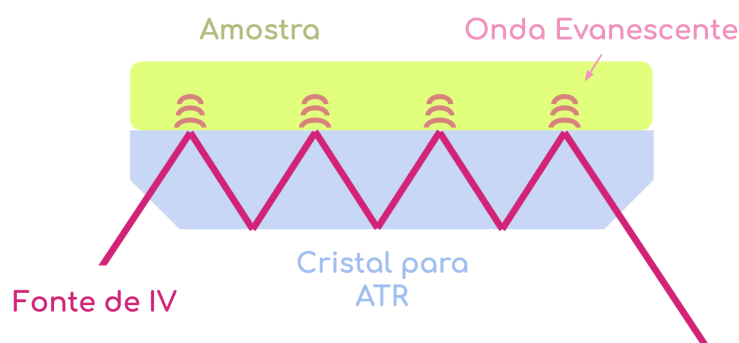
Região (cm ⁻¹)	Pico	Espectro	Referência
1425 - 1447	Deformação angular assimétrica CH ₃	Biodiesel	Siatis <i>et al.</i> , 2006
1188 - 1200	Estiramento O-CH ₃	Biodiesel	Siatis <i>et al.</i> , 2006
1370 - 1400	Grupos O-CH ₂ do glicerol de mono-, di- e triglicerídeos	Óleo de Soja	Dubé <i>et al.</i> , 2004
1075 - 1111	Estiramento axial assimétrico do grupo O-CH ₂ -C	Óleo de Soja	Siatis <i>et al.</i> , 2006
1700 - 1800	Estiramento C=O	Ambos	Soares <i>et al.</i> , 2008 Zagonel, Peralta-Zamora, Ramos, 2004
2800 - 3000	Estiramento simétrico CH ₂ Estiramento assimétrico de CH ₃ e CH ₂	Ambos	Oliveira <i>et al.</i> , 2006

Fonte: MAHAMUNI, ADEWUYI (2009); adaptado.

A grande maioria dos equipamentos IR opera através da Transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared*). Trata-se de uma série de operações matemáticas complexas, capazes de traduzir dados do domínio de tempo para o domínio de frequência. A técnica surgiu pela primeira vez no início dos anos 70 e tornou a espectroscopia mais veloz, mais exata e mais sensível (SKOOG *et al.*, 2006).

A análise ATR-FTIR, por sua vez, indica no prefixo o uso de uma técnica específica: a Refletância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection*) faz menção ao mecanismo pelo qual a radiação entra em contato com a amostra. Na ATR, o feixe incide sobre um cristal de alto índice de refração e apenas uma pequena parte da energia - a onda evanescente - penetra de fato na amostra. A Figura 10 ilustra o processo.

Figura 10 – Esquema de análise com ATR-FTIR.



Fonte: METTLER TOLEDO, adaptado.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir biodiesel a partir de óleo de soja, via catálise homogênea ácida e básica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar uma amostra de óleo de soja comercial. Realizar a transesterificação do óleo de soja, via catálise homogênea.
- Caracterizar os produtos obtidos utilizando espectroscopia de infravermelho.
- Comparar os resultados obtidos através de catálise ácida e catálise básica em meio homogêneo.
- Avaliar a possibilidade de obter a conversão da reação através dos espectros obtidos.

4 METODOLOGIA

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

A Instrução Normativa 49/2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), lista as análises pertinentes ao óleo de soja refinado. O Quadro 6 apresenta um resumo dos ensaios previstos na legislação.

Quadro 6 – Caracterização de óleos vegetais refinados conforme Instrução Normativa 49/2006 do MAPA.

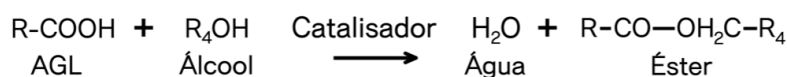
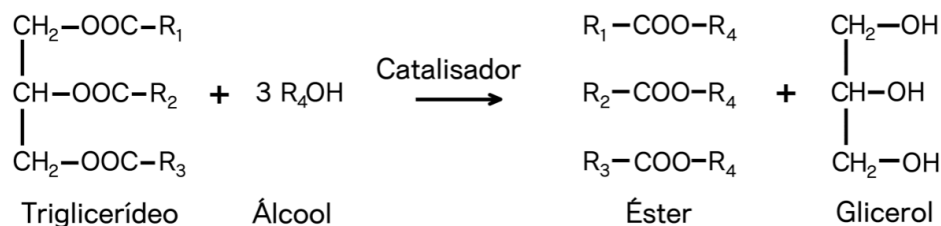
Características de qualidade	Características de identidade
Índice de Acidez (mgKOH/g) Ponto de Fumaça (°C) Índice de Peróxidos (mEq/kg) Impurezas Insolúveis em Éter de Petróleo (%) Umidade e Material Volátil (%) Sabões (mg/kg) Aspecto a 25 °C Cor, Odor e Sabor	Matéria Insaponificável Densidade Relativa (a 20 °C) Índice de Refração (Raia D a 40 °C) Índice de Saponificação (mgKOH/g) Índice de Iodo (método Wijs) Composição (Perfil de Ácidos Graxos por Cromatografia)

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2006; adaptado.

Sabe-se que reações de esterificação com catalisadores básicos são sensíveis à acidez do meio e à presença de água (FREEDMAN *et al.*, 1984). Sendo assim, há dois ensaios de qualidade particularmente relevantes: umidade e matéria volátil, e índice de acidez. Ensaios de umidade costumam ser feitos via gravimetria ou titulação com equipamento Karl Fischer; o último costuma ter maior reprodutibilidade. Já o índice de acidez é determinado através de titulação e está relacionado ao teor de ácidos graxos livres (AGL) da amostra. Recomenda-se em geral uma acidez menor que 1 mgKOH/g.

A reação dos AGL com o álcool ocorre paralelamente à transesterificação e gera água, o que pode resultar em hidrólise e saponificação. A presença do sabão é indesejada, pois dificulta a separação do biodiesel e da glicerina ao fim do processo. A Figura 11 esquematiza essas reações.

Figura 11 – Reações presentes durante o processo de transesterificação.



Fonte: FARAG *et al.*, 2011; adaptado.

4.1.1 Índice de acidez

Para o índice de acidez utilizou-se o método AOCS (*American Oil Chemists Society*) Te 1a-64:2017, *Acid Value of Commercial Fatty Acids* (Índice de Acidez de Ácidos Graxos Comerciais). A um erlenmeyer de 125 mL adicionou-se cerca de 15 g de óleo de soja, 50 mL de solução éter:etanol 2:1 e três gotas de indicador fenolftaleína. A amostra foi titulada com solução de NaOH 0,05 M, até aparecimento de leve tom rosado. Em função da dificuldade da determinação do ponto final, foram feitas cinco vias. Para cálculo do índice de acidez, tem-se a Equação 1:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{P_{\text{equivalente}} \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot \text{VG}_{\text{NaOH}}}{m_{\text{OS}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

$P_{\text{equivalente}}$ é o equivalente do ácido oleico, ou seja: Peso Molar / Valência = 282 / 1 = 282;

M_{NaOH} é a concentração da solução NaOH, em mol/L;

VG_{NaOH} é o volume do NaOH consumido na titulação da amostra, em L;

m_{OS} é a massa da amostra de óleo de soja, em g.

4.2 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE HOMOGÊNEA

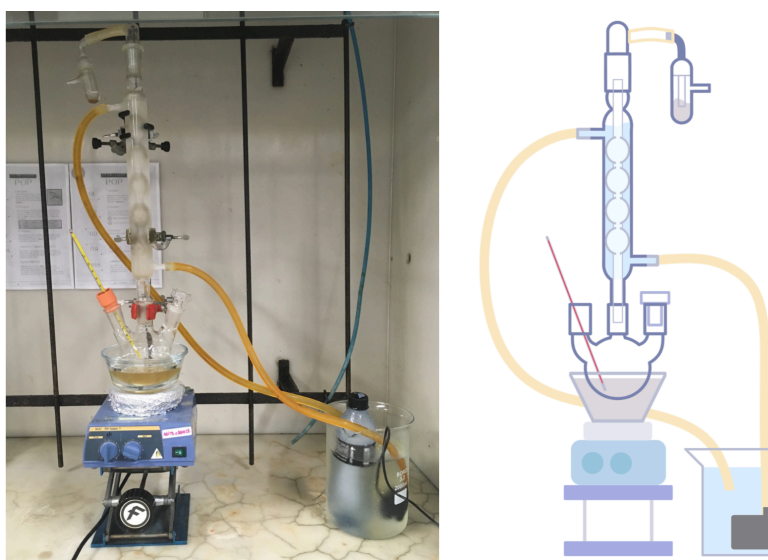
Para todas as reações utilizou-se óleo de soja comercial (Tipo 2, fabricado em fevereiro de 2024) e metanol (MeOH, Química Moderna). Como catalisador básico, utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH em pérolas, Synth). Como catalisador ácido, utilizou-se ácido sulfúrico concentrado ($\text{H}_2\text{SO}_{4\text{conc}}$ Synth, previamente diluído em MeOH).

A proporção molar óleo : álcool : catalisador foi adotada a partir do trabalho de Rodrigues et al. (2023) e foi mantida em todas as reações, sendo essa de 1 : 5,82 : 0,02 mol. A temperatura de reação foi de 60°C e o tempo de reação foi de uma hora. Cada reação foi feita em triplicata.

A montagem do sistema está ilustrada na Figura 12. As reações foram feitas em balão de fundo redondo de 125 mL, dotado de três juntas 24/40. À primeira entrada, acoplou-se um termômetro de mercúrio para acompanhar a temperatura da reação. À entrada seguinte acoplou-se um condensador Allihn de 20 cm, para refluxo. A terceira entrada foi utilizada para a adição de reagentes, permanecendo fechada durante a reação.

O aquecimento foi realizado com banho de glicerina a 60 °C. Utilizou-se uma chapa de aquecimento e agitação magnética marca IKA, modelo RH basic 1. Dentro do balão colocou-se um agitador magnético de 2 cm. O resfriamento foi feito com água resfriada por gelo. A água circulou pelo sistema com uso de uma bomba submersa Amicus, modelo AM-mini.

Figura 12 – Sistema para a reação de transesterificação.



Fonte: Autoria própria.

4.2.1 Catálise homogênea básica

Primeiramente, adicionou-se ao balão 12,5 mL de metanol medidos em proveta graduada e cerca de 0,4 g de NaOH. Ligou-se então o aquecimento e a agitação magnética. Após a chegada a 60 °C e a dissolução do NaOH, adicionou-se 50 mL de óleo de soja pré-aquecido a 60 °C. Embora o volume de óleo tenha sido medido em béquer, registrou-se a massa de óleo adicionada, com auxílio de balança analítica. A partir da adição de óleo, a reação prosseguiu por 1 hora.

4.2.2 Catálise homogênea ácida

Preparou-se solução de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}$ em MeOH, para facilitar a adição do ácido. Adicionou-se lentamente cerca de 0,50 mL de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}$ a 12,5 mL de MeOH. Em seguida, adicionou-se ao balão 50 mL de óleo de soja, cuja massa foi registrada com auxílio de balança analítica. Ligou-se então o aquecimento e a agitação magnética. Após a chegada a 60 °C, adicionou-se a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$. A partir da adição de catalisador, a reação prosseguiu por 1 hora.

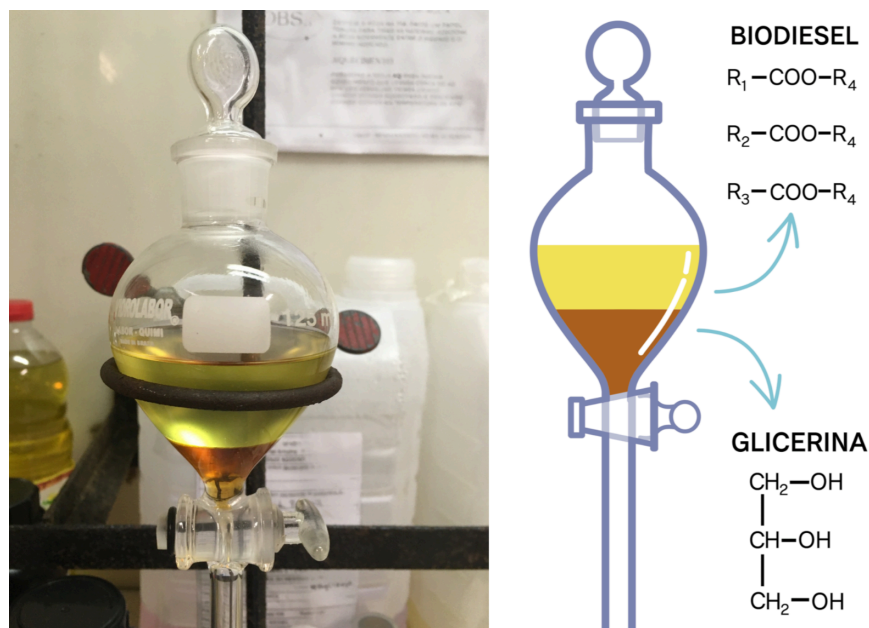
4.2.3 Separação do biodiesel

Ao fim de cada reação, o conteúdo do balão foi vertido para uma pêra de separação de 125 mL e deixado em repouso. Após a separação, o biodiesel restante na pera foi lavado com pequenas porções de água deionizada fervida, para remoção dos resquícios de catalisador. O pH da água de lavagem foi monitorado com tira de pH universal. As lavagens cessaram ao atingir-se pH de 7, indicando a remoção do catalisador. O combustível lavado foi recolhido em tubo cônico graduado tipo Falcon.

Por fim, uma amostra de biodiesel de cada método foi submetida à secagem em rotaevaporador, para remoção de possíveis resquícios de MeOH.

A Figura 13 ilustra a separação da mistura: na fase superior tem-se o biodiesel e na parte inferior, glicerina.

Figura 13 – Separação dos produtos da reação.



Fonte: Autoria própria.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL OBTIDO

A caracterização se deu por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR). Utilizou-se equipamento Alpha II da Bruker, com varredura de 500 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm. O instrumento utilizado está representado na Figura 14.

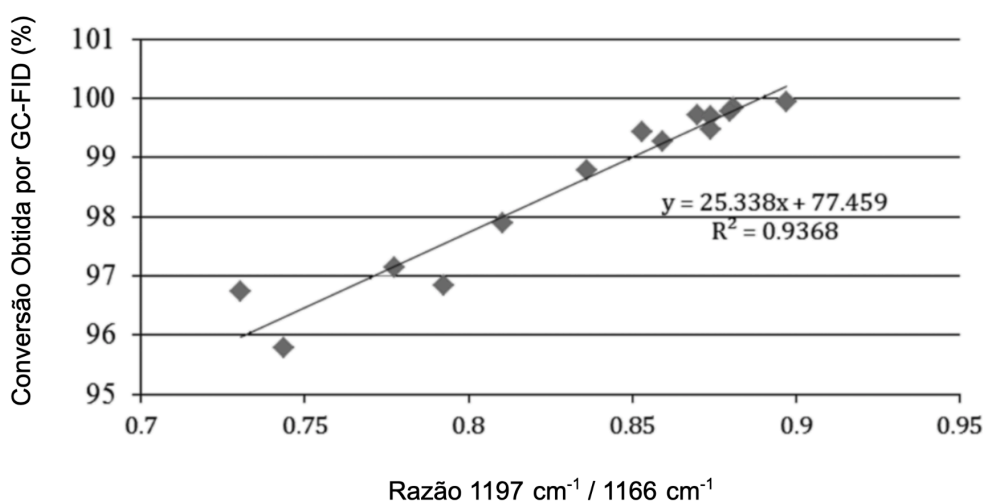
Figura 14 – Equipamento para ATR-FTIR, modelo Alpha II (Bruker).



Fonte: Bruker Corporation.

A aplicação da espectroscopia de infravermelho na análise de biodiesel vem sendo explorada por vários ângulos. Embora seja tradicionalmente utilizada de modo qualitativo - identificação do produto através da presença ou ausência de picos característicos - alguns estudos propõem o uso quantitativo. TIRLA *et. al* (2013) sintetizaram biodiesel variando tempo, temperatura e quantidade de catalisador para obter amostras de conversão variada. Em seguida, analisaram suas amostras de biodiesel por GC-FID (método ASTM D-6584) e por ATR-FTIR. Sua investigação permitiu relacionar a razão entre os picos em 1197 cm^{-1} e 1166 cm^{-1} com a conversão determinada pela cromatografia. Dessa forma, é possível determinar a conversão alcançada utilizando a equação da reta obtida. Este método será utilizado para estimar a conversão das reações. A Figura 15 apresenta o gráfico obtido por Tirla *et al.* (2013).

Figura 15 – Curva FT-IR para o óleo de soja.



Fonte: TIRLA et al. (2013); adaptado.

É importante notar que o coeficiente de correlação R^2 obtido no estudo foi de 0,9368; um coeficiente ideal estaria mais próximo de 1. Ainda assim, o método sugerido representa uma alternativa a uma análise instrumental mais complexa, e evita a possibilidade de erros em decorrência de perdas no processo experimental (ex: vazamentos da pera de separação).

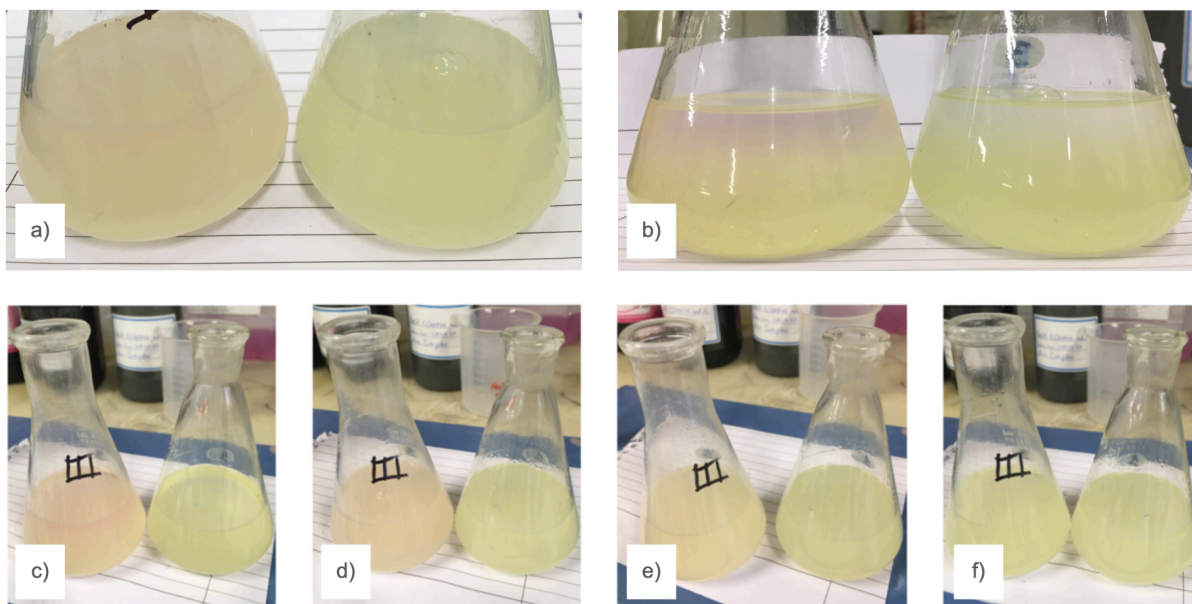
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

A determinação do índice de acidez envolve certa dificuldade, uma vez que o ponto final da titulação é difícil de observar. A incompatibilidade entre as fases presentes no interior do erlenmeyer gera turbidez e separação. A Figura 16 ilustra o ponto final.

Figura 16 – Ponto final do índice de acidez com método AOCS Te 1a-64.

- a) Leve tom rosado característico do ponto final; b) Separação das fases no erlenmeyer;
c-f) Esmacimento da cor ao longo do tempo.



Fonte: Autoria própria.

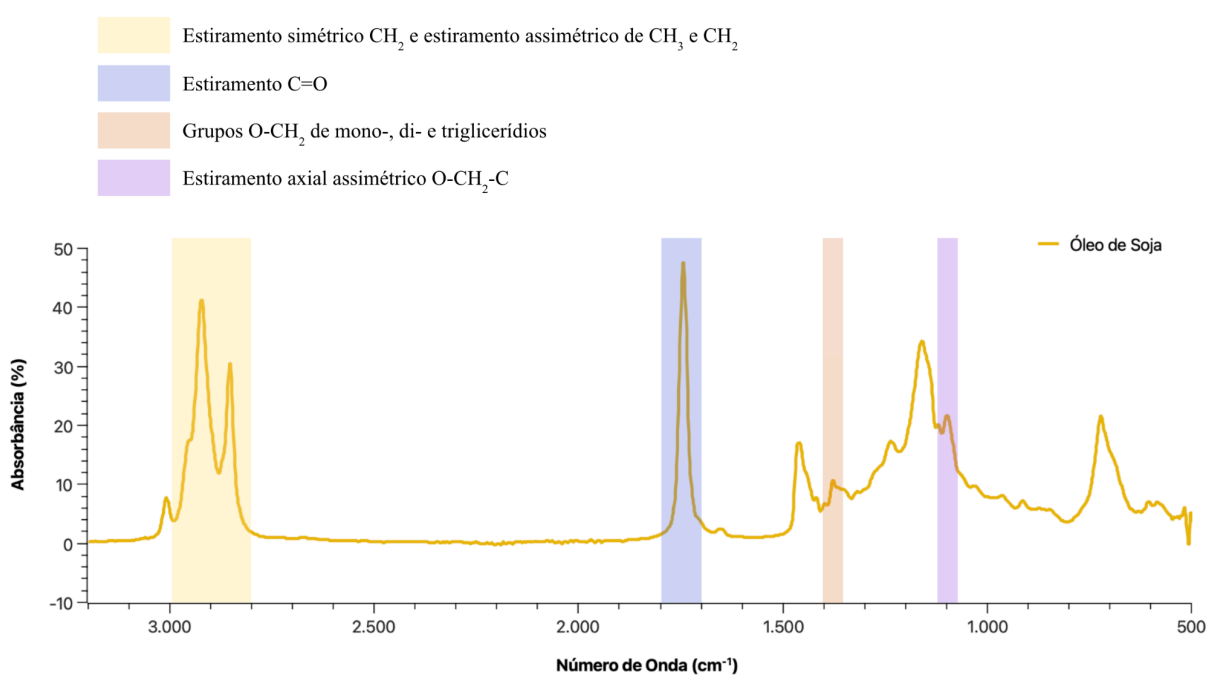
A solução de NaOH utilizada foi previamente padronizada com padrão primário biftalato de potássio e possuía concentração de 0,04954 mol/L. A Tabela 3 apresenta os dados experimentais e os resultados obtidos. Ao comparar a massa das amostras aos volumes gastos observa-se certa discrepância, atribuída à dificuldade de perceber o ponto final. A análise foi feita cinco vezes para minimizar o erro experimental.

Tabela 3 – Resultados obtidos para o índice de acidez do óleo de soja.

Via	Massa Amostra (g)	Volume Gasto (mL)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
I	15,0128	4,50	0,42
II	15,0163	4,40	0,41
III	15,0124	4,40	0,41
IV	15,0118	4,55	0,42
V	15,0001	4,70	0,44
Média			0,42
Desvio Padrão			0,012

O resultado encontrado, de 0,42 mgKOH/g, está dentro da faixa atribuída pelo MAPA para óleo de soja Tipo 2 ($>0,2$ e $\leq 0,60$). Quanto à reação de transesterificação, o resultado indica que o óleo utilizado possui acidez ideal, pois não está acima do teor recomendado pela literatura (1 mgKOH/g). A Figura 17 traz o espectro de IR obtido para o óleo de soja comercial - estão presentes os picos característicos mencionados pela literatura.

Figura 17 – Espectro de IR do óleo de soja comercial.

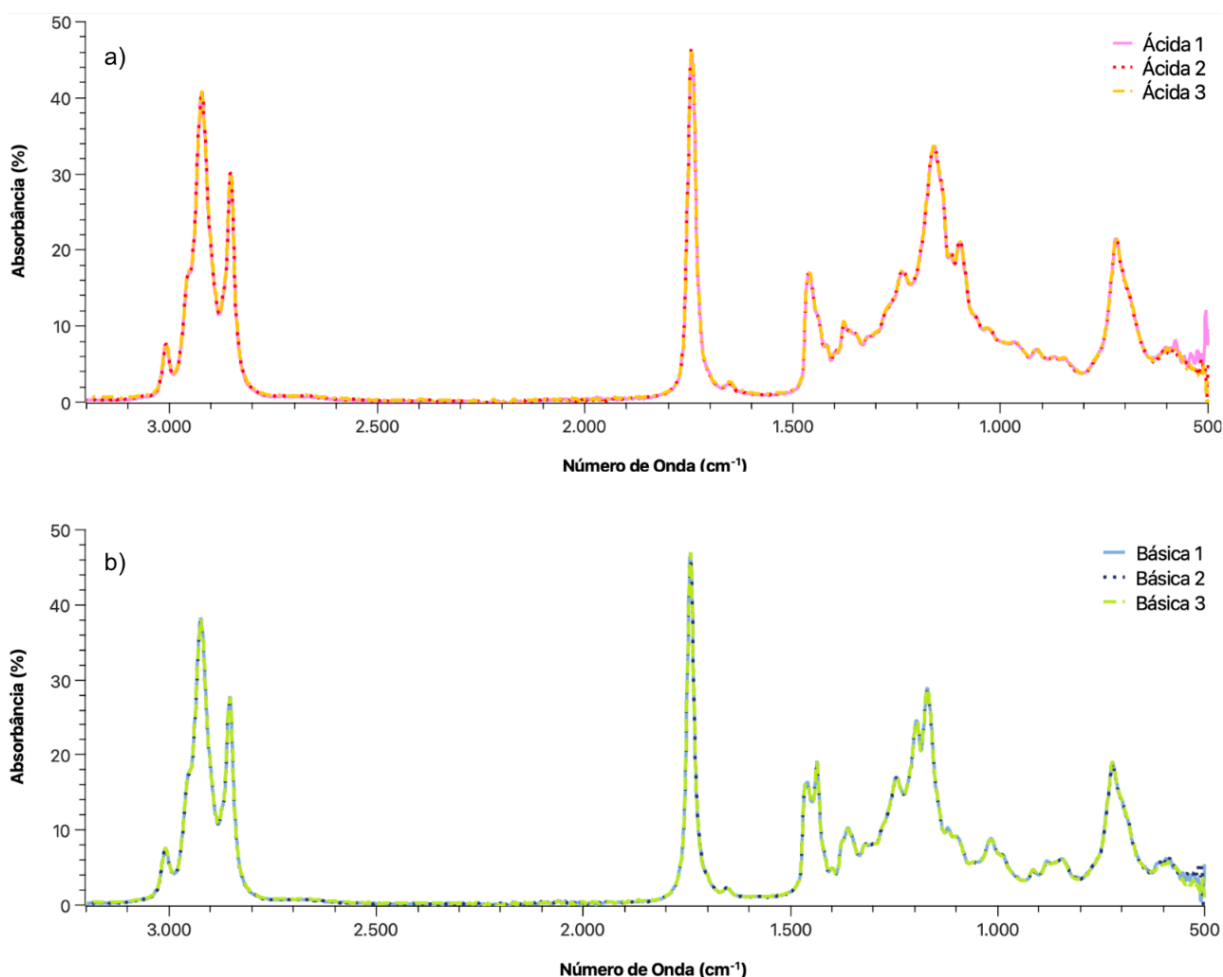


5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Foram obtidos espectros de infravermelho para oito amostras: três obtidas via catálise básica, três obtidas via catálise ácida e duas amostras secas em rotaevaporador (uma básica, uma ácida). Analisou-se também o óleo de soja comercial, sem tratamento prévio.

A Figura 16 traz os espectros obtidos para as amostras obtidas via rota ácida - 18 a) - e rota básica - 18 b). Amostras da mesma rota apresentam espectros basicamente sobreponíveis. Ao comparar a reação ácida e a reação básica, percebe-se que os espectros são muito similares - a maior diferença está na região entre 1500 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .

Figura 18 – Espectros de IR: Amostras obtidas via catálise homogênea.
a) Rota ácida; b) Rota básica.

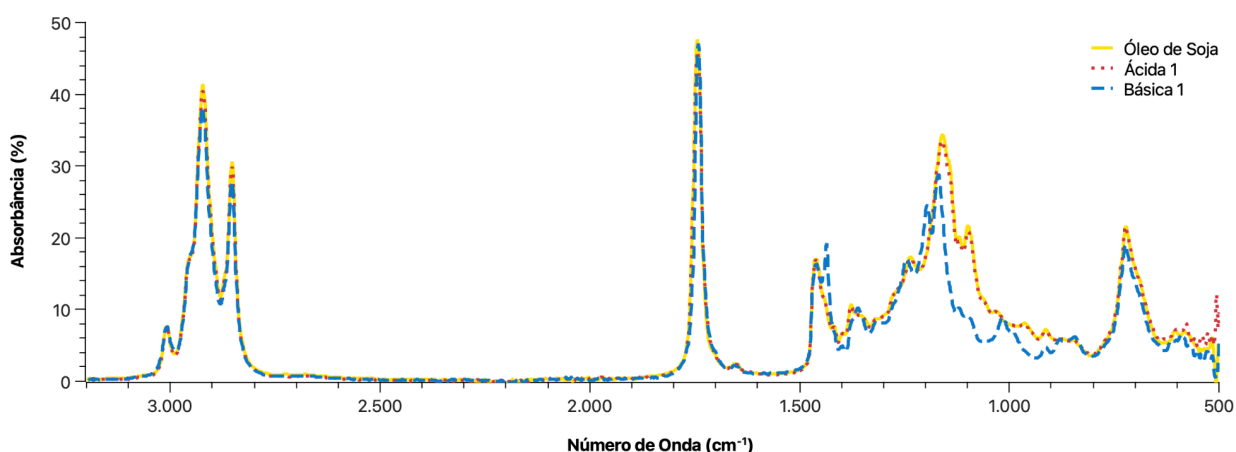


Para avaliar o sucesso das reações, o resultado foi comparado ao espectro do óleo de soja. A Figura 19 traz os espectros combinados. É possível perceber claramente que a amostra obtida via catálise ácida (linha vermelha) apresenta um espectro perfeitamente sobreponível

ao espectro do óleo de soja (linha amarela): portanto, a reação não ocorreu. Já a amostra obtida por catálise básica (linha azul) apresenta um espectro diferente, indicando a obtenção de um produto.

Sabe-se que a catálise homogênea ácida possui uma energia de ativação maior (ENCINAR *et al.*, 2022). Dessa forma, seria necessário um tempo mais longo e/ou uma temperatura mais alta para que a reação ocorra pela rota ácida. Além disso, conforme observa-se na Tabela 1, deve-se utilizar uma quantidade maior de catalisador. A reação de transesterificação também é sensível à acidez do meio, e por isso seria necessário utilizar um volume maior de metanol para diluir o ácido oriundo do catalisador.

Figura 19 – Espectros de IR: Biodiesel obtido e óleo de soja.



Uma amostra de cada rota foi seca em rotaevaporador para eliminar possíveis resquícios de água e metanol. As amostras foram secas a 40 °C por 15 minutos. Os espectros das amostras secas foram sobrepostos aos das amostras que não passaram pelo rotaevaporador, para avaliar o efeito de etapa de secagem. As Figuras 20 e 21 trazem a comparação.

Figura 20 – Biodiesel obtido por catálise ácida: Amostra seca e amostra não seca.

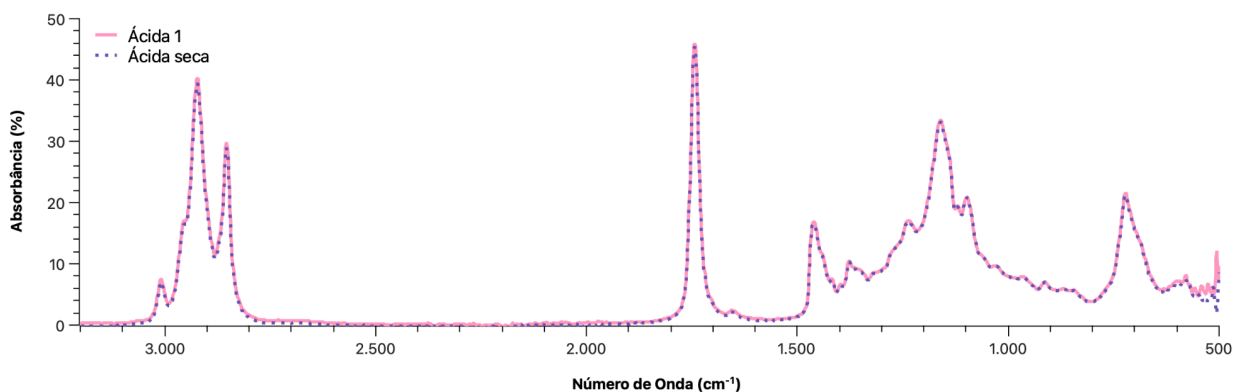
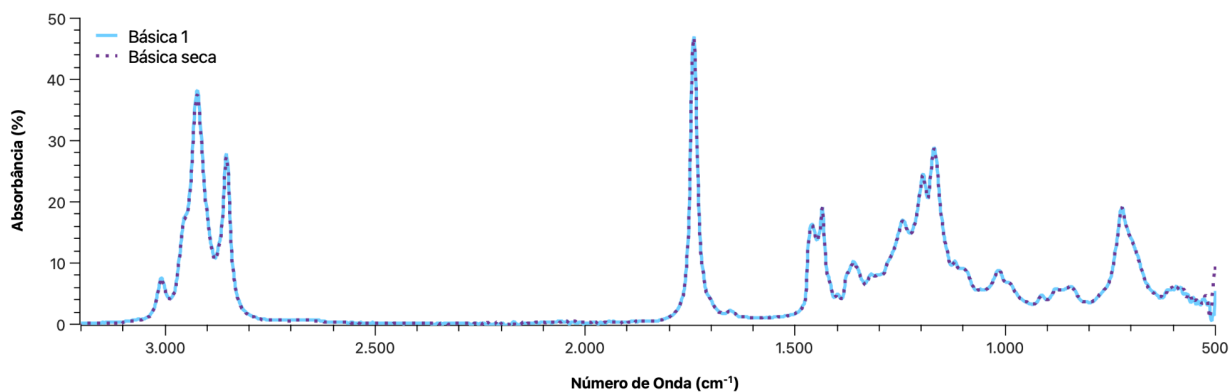


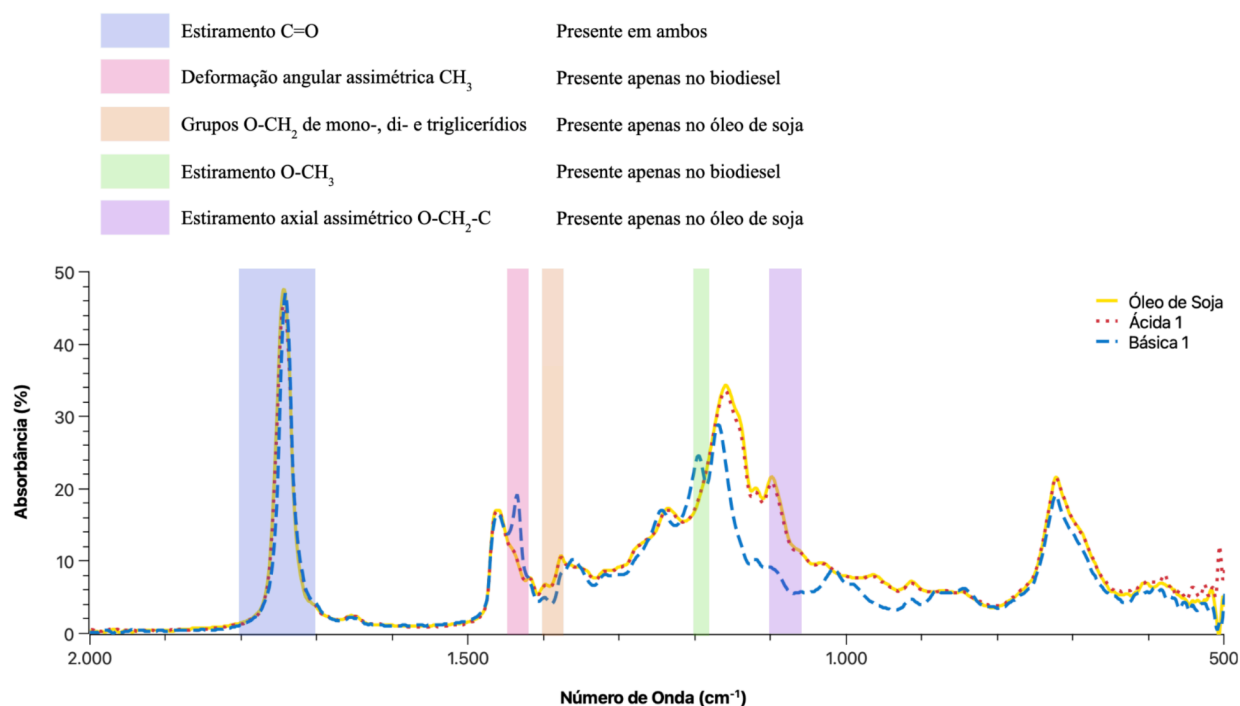
Figura 21 – Biodiesel obtido por catálise básica: Amostra seca e amostra não seca.



Pode-se observar que os espectros são praticamente idênticos, o que aponta que não há necessidade de secar o produto antes da análise por infravermelho.

A Figura 22 aproxima a imagem para a região entre 2000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , apontando os picos característicos do óleo de soja e do seu biodiesel. A análise comprova que o produto obtido via catálise básica é, de fato, biodiesel; pois apresenta picos característicos por volta de 1450 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . O espectro do óleo de soja também é coerente com o esperado.

Figura 22 – Detalhe dos espectros de IR: Biodiesel obtido e óleo de soja.



A conversão foi estimada através do método proposto por TIRLA *et al.* (2013). A Tabela 4 apresenta a altura registrada para os picos relevantes, sua razão e a conversão obtida.

Tabela 4 – Determinação da conversão pelo método TIRLA *et al.* (2013).

	Básica 1	Básica 2	Básica 3
Altura do pico 1197 cm⁻¹	24,351	24,151	24,232
Altura do pico 1166 cm⁻¹	28,112	27,984	28,113
Razão 1197 cm⁻¹/ 1166 cm⁻¹	0,87	0,86	0,86
Conversão (%)	99,503	99,250	99,250
		Média	99,250
		Desvio padrão	0,1461

A conversão estimada é alta, o que é ideal para a aplicação do modelo - quanto mais perto de 100%, menor o espalhamento dos dados no gráfico. Os autores do estudo observam em sua conclusão que a curva obtida é aplicável a reações com conversão de mais de 70%.

6 AVALIAÇÃO DO IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL

O uso da espectroscopia de infravermelho (FTIR) gera uma grande economia de tempo e recursos. No Laboratório Central de Análises Químicas e Estruturais (LACAQUE) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), por exemplo, uma hora de análise por cromatografia gasosa (CG) custa R\$ 300. O mesmo período de tempo para a análise por FTIR custa apenas R\$ 115, quase três vezes menos. É importante salientar que, ao contrário do FTIR, análises cromatográficas demandam preparo da amostra. A norma DIN EN 14105, Determinação de glicerol e mono-, di-, triglicerídeos totais e livres (*Determination of free and total glycerol and mono-, di, triglyceride contents*), muito utilizada para análise de biodiesel por CG, demanda uma etapa de derivatização de pelo menos 15 minutos (SHIMADZU CORPORATION). A análise é feita a alta temperatura (até 250 °C) e leva cerca de meia hora para cada amostra (PERKINELMER INC.), o que significa um grande gasto de energia. Neste estudo, meia hora de uso do equipamento FTIR foi o suficiente para analisar todas as nove amostras. Além do gasto energético, deve-se levar em conta o custo hora/trabalhador, que encarece análises mais demoradas. Por fim, a operação do equipamento para FTIR é mais simples do que a operação de um cromatógrafo, e o equipamento está disponível em modelo portátil. Também não foi necessário o uso de solventes ou gases, e o volume de amostra utilizado foi de algumas gotas. Portanto, a análise por FTIR também não gerou resíduos.

7 IMPACTO NA CADEIA TECNOLÓGICA

A substituição das análises cromatográficas pelo uso do FTIR representa grande economia de recursos financeiros e uso mais eficiente do tempo. Sendo o biodiesel um produto de alto interesse comercial, com forte apelo ambiental, é natural que haja grande volume de estudos visando aperfeiçoar seu processo produtivo. A imensa variedade de possíveis matérias-primas e catalisadores implica uma grande quantidade de tentativas e amostras; portanto o uso de uma técnica analítica rápida e barata é extremamente desejável. Ao simplificar o processo de exploração, espera-se contribuir para o avanço tecnológico, acelerando o aprimoramento das tecnologias existentes.

8 CONCLUSÕES

A determinação do índice de acidez do óleo de soja comercial obteve um resultado coerente com o estabelecido pela legislação. Observa-se que a incompatibilidade entre as fases aumenta a complexidade da análise - a amostra tem caráter orgânico, apolar; dificultando a titulação com uma solução aquosa.

Percebe-se uma grande diferença entre as rotas catalíticas testadas: as mesmas condições que alcançaram mais de 99% de conversão na rota básica não foram suficientes para iniciar a reação pela rota ácida. A produção de biodiesel pela via ácida envolveria mais tempo, maiores temperaturas, e quantidades maiores de solvente e catalisador. É possível que o uso de um catalisador heterogêneo e/ou o uso de óleo de cozinha usado possa obter resultados diferentes.

Com qualquer catalisador, a etapa de secagem no rotaevaporador foi incapaz de produzir qualquer efeito. Dessa forma, após a separação da glicerina e a lavagem do catalisador, as amostras de biodiesel podem seguir diretamente para análise.

Embora a reação em meio ácido não tenha sido eficiente para a síntese do biodiesel, todos os espectros obtidos foram fiéis ao esperado - estão presentes (ou ausentes) todos os picos indicados pela literatura, seja nas amostras de biodiesel, seja na amostra de óleo de soja. Sendo assim, a espectroscopia ATR-FTIR é uma maneira adequada e rápida de caracterizar o produto obtido.

O uso dos espectros para determinar a conversão é uma alternativa mais simples ao uso de métodos cromatográficos, e elimina o erro experimental associado a eventuais perdas da amostra.

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho desenvolvido é a primeira etapa de um estudo mais amplo. Sugere-se para a próxima etapa:

- **Caracterizar o óleo de soja também quanto à umidade:** Para o teor de umidade e matéria volátil, pode-se utilizar o método AOCS Ca 2c-25 - *Moisture and Volatile Matter; Air Oven Method* (Umidade e Matéria Volátil, Método com Estufa). Embora a reprodutibilidade dos ensaios gravimétricos costume ser um pouco menor do que a análise por Karl Fischer, trata-se de um método simples que pode ser executado com o auxílio de uma estufa.
- **Utilizar óleo de soja de refugo:** O óleo de cozinha usado exigirá um preparo prévio - filtração e secagem. Seu índice de acidez provavelmente será bem maior do que o obtido para o óleo virgem. Em função disso, há a possibilidade de que o resultado seja melhor pela rota ácida do que pela rota básica.
- **Diminuir o tempo de reação da rota básica em meio homogêneo:** Uma vez que obteve-se uma boa conversão com tempo de uma hora, é possível que uma reação mais curta também obtenha bons resultados. Menos tempo de reação significa economia de tempo e um menor gasto energético.
- **Testar catalisadores heterogêneos em rota ácida e rota básica:** Como descrito na seção introdutória, catalisadores heterogêneos apresentam algumas vantagens importantes, como a possibilidade de reutilização. Uma sugestão promissora é o uso de argilas, já disponíveis no mercado para uso como catalisadores ácidos ou básicos.
- **Amostrar o biodiesel ao longo da reação:** Pode-se analisar a alteração no espectro da amostra ao longo do processo de transesterificação, para identificar os picos que aumentam de intensidade conforme ocorre a produção do biodiesel.
- **Utilizar um método cromatográfico para a validação da conversão:** Embora os espectros obtidos estejam perfeitamente de acordo com a literatura em termos de identificação, o cálculo da conversão via FTIR deve ser testado novamente. Deve-se comparar a conversão determinada a partir dos espectros com a conversão obtida simultaneamente através da cromatografia.
- **Reaproveitamento da glicerina:** Toda produção de biodiesel gera glicerina como subproduto, portanto reaproveitá-la é de extrema importância.

BIBLIOGRAFIA

ABIOVE. **Estatísticas**. Disponível em: <https://biodiesel.abiove.org.br/estatisticas/>. Acesso em: 28 dez. 2023.

ALSULTAN, Abdulkareem G.; ASIKIN-MIJAN, Nurul; IBRAHIM, Zueriani; YUNUS, Robiah; RAZALI, Siti Zulaika; MANSIR, Nasar; ISLAM, Aminul; SEENIVASAGAM, Sivasangar; TAUFIQ-YAP, Yun Hin. A Short Review on Catalyst, Feedstock, Modernised Process, Current State and Challenges on Biodiesel Production. **Catalysts**, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 1261, 20 out. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal11111261>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/11/1261>. Acesso em: 28 dez. 2023.

ALVES, H.J.; ROCHA, A.M. da; MONTEIRO, M.R.; MORETTI, C.; CABRELON, M.D.; SCHWENGBER, C.A.; MILINSK, M.C.. Treatment of clay with KF: new solid catalyst for biodiesel production. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 91-92, p. 98-104, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131714000374>. Acesso em: 28 dez. 2023.

AYOUB, Muhammad; ULLAH, Sami; INAYAT, Abrar; BHAT, Aamir Hussain; HAILEGIORGIS, Sintayehu Mekuria. Process Optimization for Biodiesel Production from Waste Frying Oil over Montmorillonite Clay K-30. **Procedia Engineering**, [S.L.], v. 148, p. 742-749, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.606>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187770581631075X>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel#:~:text=A%20obrigatoriedade%20veio%20no%20artigo,em%20todo%20o%20territ%C3%B3rio%20nacional>. Acesso em: 28 dez. 2023

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapas-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Nota Técnica Conjunta Nº 10/2021**. Proposta de novo modelo de comercialização de biodiesel. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/ntconj2021.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Óleo Diesel**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/oleo-diesel>. Acesso em: 28 dez. 2023

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 490 de 04 de abril de 2023. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle de qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, ano 160, n. 66, 5 abr. 2023. Seção 1, p. 51-53. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=05/04/2023&jornal=515&pagina=51&totalArquivos=80>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução N° 50, de 23 de dezembro de 2013. Estabelece as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, contidas no Regulamento Técnico ANP n° 4/2013, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, ano 150, n. 249, 24 dez. 2013. Seção 1, p. 104-105. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=24/12/2013&jornal=1&pagina=104&totalArquivos=168>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução N° 3 de 20 de março de 2023**. Altera a Resolução CNPE N° 16, de 29 de outubro de 2018, que dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2023>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução N° 12 de 21 de novembro de 2022**. Estabelece, como de interesse da Política Energética Nacional, a fixação do teor de mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel fóssil em 10% (dez por cento), no período de 1° de janeiro a 31 de março de 2023 e a participação, em igualdade de condições, de outras rotas tecnológicas de produção na parcela obrigatória de biodiesel no óleo diesel B, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2022>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução N° 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. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2018>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, ano 142, n. 10, 14 jan. 2005. Seção 1, p. 8-9. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=14/01/2005&jornal=1&pagina=8&totalArquivos=88>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa N° 49, de 22 de dezembro de 2006**. Normas de Identidade, Qualidade, Embalagem, Marcação e Apresentação do Óleo de Soja Bruto, do Óleo de Soja Degomado e do Farelo de Soja.

Disponível em: <https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=643062246>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2023**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2023>. Acesso em: 28 dez. 2023.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Resolução Nº 8 de 19 de dezembro de 2023**. Reduz o prazo para os aumentos dos teores de biodiesel, previstos pela Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018, alterada pela Resolução CNPE nº 3, de 20 de março de 2023, com base em estudos de oferta, demanda e impactos econômicos. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2023>. Acesso em: 26 ago. 2024.

BRUKER. **Guide to FT-IR Spectroscopy**. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>. Acesso em: 12 ago. 2024.

BUKKARAPU, Kiran Raj; KRISHNASAMY, Anand. Fourier-Transform-Infrared-Spectroscopy-Based Approach to Predict Engine Fuel Properties of Biodiesel. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 35, n. 9, p. 7993-8005, 23 abr. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03927>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.0c03927>. Acesso em: 08 ago. 2024.

CHANGMAI, Bishwajit; VANLALVENI, Chhangte; INGLE, Avinash Prabhakar; BHAGAT, Rahul; ROKHUM, Samuel Lalthazuala. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 10, n. 68, p. 41625-41679, nov. 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0ra07931f>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/d0ra07931f>. Acesso em: 28 dez. 2023.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: CNT, 2012. 28 p. Disponível em: <http://repositorio.itl.org.br/jspui/handle/123456789/161>. Acesso em: 28 dez. 2023.

COSTA, Jonei Marques da; LIMA, Luiz Rogério Pinho de Andrade. Bentonite functioned by potassium compounds as a solid catalyst for biodiesel production. **Rem - International Engineering Journal**, [S.L.], v. 76, n. 3, p. 265-272, set. 2023. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672022760011>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/remi/a/mDOYkMdyG9FZR8mWlmyGyL/?lang=en>. Acesso em: 28 dez. 2023.

DANG, Tan Hiep; CHEN, Bing-Hung; LEE, Duu-Jong. Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol. **Bioresour. Technol.**, [S.L.], v. 145, p. 175-181, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412018792>. Acesso em: 28 dez. 2023.

DUBÉ, Marc A.; ZHENG, Sheng; MCLEAN, David D.; KATES, Morris. A comparison of attenuated total reflectance-FTIR spectroscopy and GPC for monitoring biodiesel production. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 81, n. 6, p. 599-603, jun. 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-006-0948-x>. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-006-0948-x>. Acesso em: 12 ago. 2024.

ENCINAR, José María; GONZÁLEZ, Juan Félix; MARTÍNEZ, Gloria; NOGALES-DELGADO, Sergio. Transesterification of Soybean Oil through Different Homogeneous Catalysts: kinetic study. **Catalysts**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 146, 24 jan. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal12020146>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/2/146>. Acesso em: 28 dez. 2023.

FATTAH, I. M. Rizwanul; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A. S.; RAHMAN, S. M. Ashrafur; AHMAD, Arslan. State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production. **Frontiers In Energy Research**, [S.L.], v. 8, n. 101, 19 jun. 2020. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2020.00101/full>. Acesso em: 28 dez. 2023.

GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: a critical review. **Energy**, [S.L.], v. 78, p. 72-83, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.018>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544214007166>. Acesso em: 28 dez. 2023.

KHAN, Ihtisham Wali; NAEEM, Abdul; FAROOQ, Muhammad; MAHMOOD, Tahira; AHMAD, Bashir; HAMAYUN, Muhammad; AHMAD, Zahoor; SAEED, Tooba. Catalytic conversion of spent frying oil into biodiesel over raw and 12-tungsto-phosphoric acid modified clay. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 155, p. 181-188, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.123>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148120304559>. Acesso em: 28 dez. 2023.

LABORATÓRIO CENTRAL DE ANÁLISES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS (LACAQUE-UNESP). **Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS): Custo e valores**. Disponível em: <https://www.iq.unesp.br/#!/lacaque/cromatografia-em-fase-gasosa-acoplada-a-espectrometria-de-massas-gc-ms/custo-e-valores/>. Acesso em: 14 ago. 2024.

LABORATÓRIO CENTRAL DE ANÁLISES QUÍMICAS E ESTRUTURAIS (LACAQUE-UNESP). **Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio: Custo e valores**. Disponível em: <https://www.iq.unesp.br/#!/lacaque/ft-raman---ftir/custo-das-analises/>. Acesso em: 14 ago. 2024.

MAHAMUNI, Naresh N.; ADEWUYI, Yusuf G.. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 23, n. 7, p. 3773-3782, 16 jul. 2009. American Chemical Society (ACS).

<http://dx.doi.org/10.1021/ef900130m>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef900130m>. Acesso em: 08 ago. 2024.

MANDARI, Venkatesh; DEVARAI, Santhosh Kumar. Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a critical review. **Bioenergy Research**, [S.L.], v. 15, n. 2, p. 935-961, 28 set. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12155-021-10333-w>. Acesso em: 28 dez. 2023.

MILANEZ, Artur Yabe et al. **Biodiesel e diesel verde no Brasil: panorama recente e perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, v. 28, n. 56, set. 2022, p. [41]-71. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/22585>. Acesso em: 28 dez. 2023.

MOHADESI, Majid; AGHEL, Babak; GOURAN, Ashkan; RAZMEHGIR, Mohammad Hamed. Transesterification of waste cooking oil using Clay/CaO as a solid base catalyst. **Energy**, [S.L.], v. 242, p. 122536-122545, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2021.122536>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544221027857>. Acesso em: 28 dez. 2023.

MONTEIRO, M; A AMBROZIN,; LIAO, L; A FERREIRA,. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, [S.L.], v. 77, n. 2, p. 593-605, 15 dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.07.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914008005055>. Acesso em: 08 ago. 2024.

OILTANKING. **The Petroleum Refining Process**. Disponível em: <https://www.oiltanking.com/en/news-info/glossary/the-petroleum-refining-process.html>. Acesso em: 28 dez. 2023.

OKECHUKWU, Onukwuli Dominic; JOSEPH, Ezeugo; NONSO, Ude Callistus; KENECHI, Nwosu-Obieogu. Improving heterogeneous catalysis for biodiesel production process. **Cleaner Chemical Engineering**, [S.L.], v. 3, p. 100038-100048, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772782322000365>. Acesso em: 28 dez. 2023.

OLIVEIRA, Jefferson S.; MONTALVÃO, Rafael; DAHER, Leila; SUAREZ, Paulo A.Z.; RUBIM, Joel C.. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, [S.L.], v. 69, n. 5, p. 1278-1284, 15 jul. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2006.01.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914006000087>. Acesso em: 12 ago. 2024.

PERKINELMER INC. **Fatty Acid Methyl Esters in B100 Biodiesel by Gas Chromatography (Modified EN 14103)**. Disponível em: https://gcms.cz/labrulez-bucket-strapi-h3hsga3/db5d54fa1af34acb8d18d445fb0a6f10/APP_F_AMEbyGCinB100Biodiesel.pdf. Acesso em: 14 ago. 2024.

PETROBRAS. **Óleo Diesel:** informações técnicas. 2023. Disponível em: https://petrobras.com.br/documents/2677942/0/Manual%20de%20Diesel_2023.pdf/6764bdc0-af21-737b-745c-5eb9bb4f9ee1?version=1.0&t=1689172109000&download=true. Acesso em: 28 dez. 2023.

REUTERS. **German minister to propose withdrawal from use of crop-based biofuels.** Disponível em: <https://www.reuters.com/article/biofuels-germany/german-minister-to-propose-withdrawal-from-use-of-crop-based-biofuels-idUSKBN2TW0Z9/>. Acesso em: 28 dez. 2023.

RODRIGUES, Gabriel M. *et al.* Catalisadores de CaO impregnados com La, Zn e Al versus catálise homogênea com NaOH: uma análise comparativa para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 22., 2023, Bento Gonçalves. **Artigo.**

SHIMADZU CORPORATION. **Biodiesel Quality Control According to DIN EN 14105 (Application Note).** Disponível em: https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com/an/files/pim/pim_document_file/applications/application_note/12662/appl_gc_biodiesel_en1405_07c_016_en.pdf. Acesso em: 14 ago. 2024.

SIATIS, N. G.; KIMBARIS, A. C.; PAPPAS, C. S.; TARANTILIS, P. A.; POLISSIOU, M. G.. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by ftir spectroscopy. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 83, n. 1, p. 53-57, jan. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-006-1175-1>. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-006-1175-1>. Acesso em: 12 ago. 2024.

SKOOG, D.A. et al. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª ed., São Paulo: CENGAGE LEARNING, 2009.

SOARES, Itânia P.; REZENDE, Thais F.; SILVA, Renzo C.; CASTRO, Eustáquio Vinícius R.; FORTES, Isabel C. P. Multivariate Calibration by Variable Selection for Blends of Raw Soybean Oil/Biodiesel from Different Sources Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Spectra Data. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 2079-2083, 29 fev. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef700531n>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef700531n>. Acesso em: 12 ago. 2024.

SOLOMONS, T.W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica:** Volume 2. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

TIRLA, Cornelia *et al.* USING IR SPECTROSCOPY TO DETERMINE BIODIESEL CONVERSION. **Journal Of Undergraduate Chemistry Research**, Pembroke, v. 12, n. 3, jan. 2013. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/1250433>. Acesso em: 12 ago. 2024.

WANG, Baohua; WANG, Bingquan; SHUKLA, Sudheesh K.; WANG, Rui. Enabling Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification. **Catalysts**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 740, 13 abr. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal13040740>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/13/4/740>. Acesso em: 28 dez. 2023.

What is ATR? (Attenuated Total Reflectance) - METTLER TOLEDO - EN. Columbus: Mettler Toledo, 2020. Son., color. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=QW2uh1BQuGw>. Acesso em: 12 ago. 2024.

WHETSTINE, Courtney R. **GC-MS Analysis of Synthesized Biodiesel**. FORENSIC SCIENCE MASTER'S PROJECTS. 2020. Disponível em: https://digitalcommons.buffalostate.edu/forensic_science_projects/1/. Acesso em: 12 ago. 2024.

ZAGONEL, Giuliano F; PERALTA-ZAMORA, Patricio; RAMOS, Luiz P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolsis by FTIR. **Talanta**, [S.L.], v. 63, n. 4, p. 1021-1025, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.01.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914004000281?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2024.

ZHANG, Wei-Bo. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 16, n. 8, p. 6048-6058, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032112004443>. Acesso em: 08 ago. 2024.