

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Henrique Martins Nogueira

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BODIESEIS DE ÓLEOS DE SOJA ORIUNDOS
DE DIFERENTES PROCESSOS**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.573

D. 853

Henrique Martins Nogueira

**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE BODIESEIS DE ÓLEOS DE SOJA ORIUNDOS
DE DIFERENTES PROCESSOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Brenda Lee Simas Porto

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

N778p Nogueira, Henrique Martins.
2023 Produção e avaliação de biodieseis de óleos de soja oriundos de diferentes
D processos [manuscrito] / Henrique Martins Nogueira. 2023.
71 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Brenda Lee Simas Porto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 65-71.

1. Óleos vegetais como combustível – Teses. 2. Óleo de soja – Teses. 3. Biodiesel – Teses. 4. Biocombustíveis – Teses. 5. Ésteres – Teses. 6. Ácidos graxos – Teses. 7. Cromatografia de gás – Teses. 8. Espectrometria de massa – Teses. 9. Ressonância magnética nuclear – Teses. 10. Óleos e gorduras – Teses. I. Porto, Brenda Lee Simas, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Produção e Avaliação de Biodiesel de Óleos de Soja Oriundos de Diferentes Processos"****Henrique Martins Nogueira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Brenda Lee Simas Porto - Orientadora
UFMGProfa. Clésia Cristina Nascentes
UFMGProf. Rochel Montero Lago
UFMG

Belo Horizonte, 27 de outubro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Brenda Lee Simas Porto, Professora do Magistério Superior**, em 31/10/2023, às 21:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Clesia Cristina Nascentes, Professora do Magistério Superior**, em 31/10/2023, às 21:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rochel Montero Lago, Professor do Magistério Superior**, em 01/11/2023, às 11:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2743321** e o código CRC **98C530F1**.

Se o real significado de felicidade estivesse estampado em imagens no dicionário, certamente teria seu rosto, sentado na beira do rio, com seu chapéu 'Panamá' e um copo de cachaça na mão. Por me deixar tantos momentos como esse no imaginário, dedico a você Pai, João, TJ ou seja lá o que fosse chamado. O "seu mais novo" agora é mestre em Química, pela UFMG, como eu teria certeza que você me apresentaria a todos os seus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao ESCALAB – Centro de Escalonamento de Tecnologias e Modelagem de Negócios e sua equipe, onde essa dissertação foi idealizada e em boa parte concretizada. Pelos aprendizados e pela confiança depositada em mim ao longo de dois anos de caminhada.

Agradeço ao LEC-UFMG e LAREMAR-UFMG por possibilitarem a realização de análises importantes para a redação deste trabalho.

Agradeço ao professor Lázaro Maciel que me amparou nos meus momentos mais difíceis de uma forma que eu nunca poderia imaginar e segue sendo um grande amigo e inspiração pra vida. A você toda a minha gratidão.

Agradeço à equipe do IMEC Betim em especial à equipe do administrativo: Luís, Paulo, Mônica, Aline e Wesley. Aos professores que me servem como inspiração diária, em especial à Hellen, Rosmaninho e Pedro. Vocês tornam meus dias de trabalho mais leve e os outros dias também.

Agradeço especialmente à Isabela e à Carine, vocês foram minhas maiores parceiras, psicólogas, amigas, boas e más influências. Toda aquela coisa de alma gêmeas das quais eu poderia escrever por mais trinta linhas a importância na minha vida. Desculpem pelos surtos diários, obrigado por acolher os surtos diários. Obrigado pelo cuidado. Sem vocês eu estaria completamente perdido – igual uma galinha.

Agradeço à minha amiga Mariana Gualberto, suporte e âncora desde as oito horas de estudos diários de quântica ou para resolver a equação de Schrödinger por pura diversão. Companheira dos devaneios físicos, astronomia, e da vida. Por me entender e cuidar de mim do jeito que gosto de ser cuidado. Por nunca avançar as fronteiras e me respeitar acima de tudo. Te amo além do imaginável, obrigado. E claro também por me apresentar o Bah, terceiro integrante do trio e nosso suporte emocional em tantos momentos. Obrigado Bah.

Agradeço à minha orientadora Brenda Lee Simas Porto, meu maior exemplo e inspiração acadêmica, meu suporte, meu ombro amigo, minha irmã nas horas difíceis. Por cada surto onde quis desistir e que ela me puxou para a terra, pela compreensão,

pelo cuidado e pelo carinho. Por ser minha racionalidade quando ela faltou. Pelos abraços, orientações e desorientações, fazendo tudo funcionar de um jeito tão único que eu jamais poderia imaginar outra pessoa ao meu lado nesse momento. Obrigado por me entender exatamente como sou. O mundo é um lugar melhor por causa de pessoas como você.

Agradeço à Elza por, desde criança acreditar na força da educação e dizer que eu poderia alcançar lugares que me eram negados, por não desistir, por cuidar, por entender, por incentivar e impulsionar. Por ser minha melhor amiga e maior fã, por cada vitória comemorada juntos, por cada lágrima chorada juntos. Por nunca arredar o pé mesmo quando eu pedia por isso. Sorte a minha de ter uma amiga como você e desta amiga ser a minha mãe.

Agradeço ao Daniel, meu irmão e amigo, pelos cuidados sem cuidados, pelo carinho de um jeito estranho e nosso. Pela admiração velada e revelada em momentos que marcam. Por renunciar a sonhos para que eu pudesse viver os meus, eu nunca me esqueço disso. Por me dar abrigo todas as vezes que fui passar um fim de semana e passei um ano, mesmo que no sofá. Pelo investimento caro que eu sou – e eu nem estou falando de dinheiro. Por ser quem você é, você me inspira.

Agradeço por fim ao meu pai, meu melhor amigo da vida, companheiro para coisas certas e erradas, maior crítico culinário, meu maior fã. Eu nunca vou me esquecer do seu rosto quando contava para os seus amigos quem eu era, o que eu fazia ou já tinha feito da vida e onde eu tinha me formado. Eu nunca vou me esquecer da sua voz falando: Ele faz mestrado agora. Não pai, eu não faço mais mestrado, eu fiz um mestrado. Seu filho agora é mestre. E mais do que qualquer outro momento nesses últimos meses de ausência, eu queria poder compartilhar isso com você. Mas você segue comigo em absolutamente todos os meus melhores pensamentos e maiores conquistas. Eu nunca deixarei de contar sobre você, e nunca deixarei de ter orgulho de você. Obrigado pelas mesas de bar, pelos miojos coreanos apimentados de qualidade e cor duvidosa, pelas caronas, pelos sorrisos e lágrimas de felicidade mais sinceras, por cada abraço e por me permitir ser seu filho e pelo mais puro cuidado. Você é minha maior inspiração, até o último dos meus dias. Te amo.

"... And you learn that you really can endure...

that you really are strong..."

Veronica Shoffstall

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos biodieseis de óleo de soja obtidos a partir de diferentes processos, sendo eles: óleo de soja purificado adquirido em mercado local, extraído por prensagem a frio, extraído por solvente e óleo de soja residual de uso doméstico culinário. Análises volumétricas da acidez das amostras dos óleos foram realizadas e todas as amostras estavam em conformidade. Para produção dos biodieseis os óleos foram transesterificados com metilato de sódio e purificados pelo contato com resina de troca iônica *AMBERLITE™ B10DRY*. A técnica de infravermelho médio foi aplicada para quantificação do rendimento da reação baseada no teor de glicerol livre presente nas amostras, e todos os biodieseis produzidos atenderam aos parâmetros da legislação vigente após a etapa de purificação, com conversão acima de 96,5%. Amostras dos biodieseis foram caracterizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para avaliação dos teores dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes, estando os teores próximos aos valores encontrados na literatura. A técnica de ressonância magnética nuclear foi utilizada para calcular o rendimento das reações baseado nos ésteres metílicos de ácidos graxos. Todos os biodieseis produzidos apresentaram valores de conversão próximos a 100%. A técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente foi aplicada na dosagem de metais e fósforo presentes nas amostras. Os resultados demonstraram que os teores destes compostos estavam, em geral, acima dos valores permitidos na legislação vigente. Dentre os parâmetros avaliados, todas as amostras de biodiesel apresentaram bons resultados, evidenciando apenas a necessidade de alguns ajustes de processo como a adição de etapas de lavagem do biodiesel para redução dos teores de metais e fósforo. O biodiesel produzido com óleo de soja extraído por prensagem a frio se mostrou bastante promissor, vez que é feito com uso de óleo cru, sem necessidade de etapas de processo de purificação que por vezes podem ser onerosas, permite o reaproveitamento do farelo de soja gerado, por exemplo, como insumo para a produção de rações animais, ao contrário do farelo obtido na extração por solvente e não demanda de etapas de adequação de parâmetros como pode ocorrer com os óleos residuais caso estejam por exemplo, com a acidez elevada devido ao seu uso.

Palavras-chave: biodiesel; caracterização; GC-MS; NMR; MIR.

ABSTRACT

In this work, biodiesels were produced from soybean oil obtained through different processes, namely: purified soybean oil purchased from the local market, cold-pressed soybean oil, solvent-extracted soybean oil, and residual soybean oil from household culinary use. Volumetric analyses of the acidity of the oil samples were conducted, and all samples were found to be in compliance. To produce biodiesels, the oils were transesterified with sodium methoxide and purified by contact with the ion exchange resin AMBERLITE™ B10DRY. Mid-infrared spectroscopy was applied to quantify the reaction yield based on the free glycerol content present in the samples, and all produced biodiesels met the parameters of current legislation after the purification step, with a conversion rate above 96.5%. Biodiesel samples were characterized by gas chromatography coupled with mass spectrometry to evaluate the levels of methyl esters of fatty acids present, and the levels were close to those found in the literature. Nuclear magnetic resonance was used to calculate the reaction yield based on the methyl esters of fatty acids, and all produced biodiesels showed conversion values close to 100%. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry was applied to quantify the metals and phosphorus present in the samples. The results demonstrated that the levels of these compounds were generally above the permitted values in current legislation. Among the evaluated parameters, all biodiesel samples showed good results, indicating only the need for some process adjustments, such as the addition of biodiesel washing steps to reduce metal and phosphorus levels. Biodiesel produced from cold-pressed soybean oil proved to be very promising, as it is made using crude oil without the need for potentially costly purification processes. It also allows for the reuse of generated soybean meal, for example, as a feed ingredient for animal production, unlike the meal obtained from solvent extraction. Additionally, it does not require parameter adjustment steps that may be necessary for residual oils, such as those with elevated acidity due to prior use.

Keywords: biodiesel; characterization; GC-MS; NMR; MIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) entre os anos de 2005-2014 no Brasil.	23
Figura 2. Esquemas de reações de esterificação e transesterificação de AG e triacilgliceróis, respectivamente.....	25
Figura 3. Mecanismo de esterificação catalisada por ácido.....	26
Figura 4 - Esquemas de reações de esterificação e transesterificação de ácidos graxos e triglicerídeos respectivamente.	28
Figura 5 - Mecanismo de esterificação catalisada por ácido.	28
Figura 6. Possíveis produtos para reação de transesterificação	43
Figura 7. Espectros de infravermelho obtidos para as amostras de biodiesel.	45
Figura 8. Estrutura genérica para ésteres metílicos	48
Figura 9. Espectro de NMR para uma amostra de referência de biodiesel entre 0 ppm e 8 ppm.	49
Figura 10. Cálculo e calibração do valor das integrais dos picos a 3,7 e 2,3 ppm para uma amostra de referência de biodiesel.....	50
Figura 11. Espectrograma de massas do ácido linoleico obtido na biblioteca de espectros Nist.	54
Figura 12. Sobreposição dos cromatogramas para amostras de FAME 37 e padrão de biodiesel.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de produção e exportação de soja no interstício 2022/2023.....	18
Tabela 2. Especificações do Biodiesel segundo ANP nº 45/2014.	28
Tabela 3. Resultado das análises da acidez das amostras de óleo de soja.	40
Tabela 4. Dados experimentais obtidos para análise do teor de glicerol das amostras de biodiesel.	46
Tabela 5. Teor de ésteres metílicos presentes nos biodieseis analisados por NMR.....	52
Tabela 6. Teores médios dos FAMEs presentes nas amostras de biodiesel.	57
Tabela 7. Concentração de Ca, K, Na, Mg e P nas amostras de biodiesel analisadas por ICP-OES.	58

LISTA DE ABREVIATURAS

% M/M - PORCENTAGEM MÁSSICA

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

AG - ÁCIDO GRAXO

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

ATR - REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA

FAME - ESTÉR METÍLICO DE ÁCIDO GRAXO

FC - FATOR DE CORREÇÃO

GC - CROMATOGRAFIA GASOSA

GC-MS - CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

ICP-OES - ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

IR - INFRAVERMELHO

LAREMAR - LABORATÓRIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE ALTA RESOLUÇÃO

LD - LIMITE DE DETECÇÃO

M/Z - RAZÃO CARGA MASSA

MIR - INFRAVERMELHO MÉDIO

MS - ESPECTROMETRIA DE MASSAS

NBR - NORMA BRASILEIRA

NIR - INFRAVERMELHO PRÓXIMO

NMR - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

OGR - OLÉOS E GORDURAS RESIDUAIS

PE - PONTO DE EBULIÇÃO

RPM - ROTAÇÕES POR MINUTO

RT - TEMPO DE RETENÇÃO

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	Objetivo geral.....	19
1.2.	Objetivos específicos	19
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	SOJA	20
2.2	ACIDEZ DO ÓLEO DE SOJA	21
2.3	ÓLEOS E GORDURAS RESIDUAIS (OGRS).....	22
2.4	BIODIESEL.....	24
2.5	INFRAVERMELHO (IR)	28
2.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR).....	29
2.7	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS).....	30
2.8	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES)	32
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	34
3.2	PREPARO DE SOLUÇÕES.....	34
3.3	OBTENÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	34
3.4	ACIDEZ DO ÓLEO DE SOJA	35
3.5	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	36
3.6	INFRAVERMELHO	37
3.7	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	37
3.8	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS	37
3.9	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	AVALIAÇÃO DA ACIDEZ DOS ÓLEOS	40
	ANÁLISE DE.....	42
4.2	IR DOS BIODIESEIS PRODUZIDOS.....	42
4.3	ANÁLISE DE NMR DOS BIODIESEIS PRODUZIDOS.....	47
4.4	ANÁLISE POR GC-MS	52

4.5	ANÁLISE POR ICP-OES DOS BIODIESEIS PRODUZIDOS	57
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
6	CONCLUSÕES.....	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, boa parte da energia consumida no mundo é proveniente de matérias primas não renováveis, destacando-se o uso do carvão mineral e do petróleo, principal matéria prima para a produção de combustíveis que suprem a demanda energética voltada para transporte a nível mundial. A estimativa de consumo global para a somatória de combustíveis derivados de petróleo gira em torno de 11 bilhões de litros diários, sendo estes combustíveis, a gasolina, o diesel, o óleo combustível e o combustível de aviação (KALGHATGI, 2018).

As pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de fontes renováveis de energia e/ou de combustíveis são de grande interesse para a sociedade, que cada vez mais busca por opções sustentáveis para o planeta. O biodiesel é um combustível derivado de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, biodegradável e formado por ésteres de ácidos graxos (AG) provenientes de ácidos carboxílicos que possuem cadeias longas (SILVA, 2015; OLIVEIRA, 2006). Uma das fontes mais comuns para a produção de biodiesel é o óleo de soja, *comodity* cujo Brasil atua como maior produtor e exportador a nível mundial, como pode ser observado na tabela 01 (XIMENES *et. al*, 2023).

Tabela 1. Dados de produção e exportação de soja no interstício 2022/2023.

País	Produção	Exportação
	(milhões de toneladas)	
	2022/23	
Brasil	155.000	93.000
Estados Unidos	116.377	54.839
Argentina	27.000	3.300
China	20.280	-*
Índia	12.000	-*
Paraguai	8.800	5.700
Canadá	6.543	4.450
Rússia	5.996	1.450
Ucrânia	4.100	3.250
Bolívia	3.100	-*

* Não constam na lista de principais exportadores de grãos de soja para o período mencionado.

FONTE: *United State Department Of Agriculture* (2023), adaptado pelo autor.

Devido à alta disponibilidade desta matéria prima no território nacional, o governo tem incentivado a produção de biodiesel com vistas em proporcionar o desenvolvimento de uma fonte de energia que tenha aspectos positivos tanto ambientais, quanto econômicos e sociais. Existe inclusive uma regulamentação que torna obrigatória a adição de um teor de biodiesel ao diesel que deve chegar a 15% no ano de 2026 (ANP, 2013).

O histórico do uso de óleos vegetais para a produção de combustíveis – que mais tarde viriam ser conhecidos de biodiesel – data de 1900, quando Rudolf Christian Karl Diesel apresentou um motor protótipo que utilizava óleo de amendoim como combustível, porém este óleo apresentava alta viscosidade que levou à obstrução dos bicos injetores (PLÁ, 2003; KNOTHE *et al.*, 2006; MARTINS & CARVALHO, 2007). Em 1937 a aplicação do processo de transesterificação que já era conhecido desde 1853 foi capaz de resolver tal problema, e um ano mais tarde foi feito o primeiro

registro do uso de combustível a base de óleo vegetal em um ônibus de passageiros em uma linha entre Bruxelas e Lovaina (KNOTHE, 2001, apud PLÁ, 2003). Portanto, é sabido que motores de combustão movidos a diesel podem funcionar com o biodiesel como alternativa de substituição, sem a necessidade de complexas adequações do mesmo (XIE E LI, 2006). A partir desta informação, pode-se questionar: a produção de biodiesel *in situ*, ou seja, diretamente nas fazendas produtoras de soja, poderia ser uma alternativa futura viável e sustentável para o abastecimento de tratores e caminhões da própria fazenda?

1.1. Objetivo geral

Produzir e avaliar a composição de biodieseis a partir de diferentes fontes de óleo de soja e compará-los com as características químicas exigidas pela legislação vigente.

1.2. Objetivos específicos

- Extrair óleo de soja por prensagem;
- Extrair óleo de soja com solvente;
- Adquirir óleo de soja refinado e óleo de soja residual de fritura;
- Caracterizar as diferentes matérias-primas por titulometria;
- Produzir biodiesel a partir das quatro matérias-primas supracitadas;
- Avaliar o rendimento das reações de obtenção de biodiesel por espectroscopia de infravermelho médio e por ressonância magnética nuclear;
- Avaliar o perfil dos ésteres metílicos de AG nos biodieseis por cromatografia à gás acoplada com detector de espectrometria de massas;
- Avaliar os teores dos metais e fósforo nas amostras de biodiesel produzidas por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente;
- Avaliar os resultados e compará-los com a legislação vigente para a produção de biodiesel no Brasil.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Soja

A espécie de soja cultivada para consumo é a *Glycine max (L.) Merril*, criada a partir da espécie selvagem de soja *Glycine soja Seib et Zucc.* e teve seu desenvolvimento ao sul da China cerca de 5000 anos atrás (GAI & GUO, 2001). A chegada da soja ao ocidente se deu pela Europa no século XVIII, que difundiu o grão para o continente americano em seguida. O primeiro relato de cultivo no continente deu-se no início do século XIX, e chegou ao Brasil no ano de 1882 (SANTOS, 1988).

No que diz respeito à composição química da soja, pode-se destacar que este é um alimento com potencial calórico e protéico, com fração lipídica rica em AG polinsaturados e isenta de colesterol, como toda gordura de origem vegetal. Além dos macronutrientes apontados anteriormente, destaca-se também que os grãos maduros são livres de amidos, possuem polissacarídeos com atividades prebiótica que estimulam o crescimento e a atividade de bactérias desejáveis no intestino, além de possuir fibras solúveis e insolúveis. (SEIXA *et al.*, 2020)

Quando avaliados de um ponto de vista tecnológico, a qualidade dos grãos está ligada ao seu teor de umidade, lipídios e proteínas, havendo por vezes a necessidade de avaliar suas frações protéicas e lipídicas para que os grãos possam ser destinados corretamente para linhas de produção de diferentes produtos. (SEIXAS *et al.*, 2020) Estas propriedades inerentes aos grãos de soja podem sofrer variações a depender das condições e local de cultivo, tipo e tempo de colheita e estocagem dos grãos (GENOVESE, 1992). Estas condições de manejo podem causar alterações físico-químicas de compostos presentes nos grãos, afetando por exemplo a viscosidade do óleo produzido ou a capacidade de gelificação e espumabilidade das proteínas da soja (CARRÃO-PANIZZI *et al.*, 2006).

Dentre os potenciais da soja, destaca-se a sua utilidade como grão para a extração de óleo, que varia entre 15% e 25% da composição do grão. O óleo de soja ocupa a segunda posição em consumo mundial, representando cerca de 27,89%, ficando atrás apenas do óleo de palma com consumo, estimado de 35,67% no ano de

2022 (ZEFERINO *et al.* 2023). O óleo de soja possui grande interesse tecnológico devido a vantagens como: alto teor de AG polinsaturados, facilidade de filtração de cristais, facilidade de hidrogenação devido ao seu teor de iodo e facilidade de refino com alto rendimento (POUZET, 1996). Quando a obtenção do óleo de soja é voltada para a produção de biodiesel, é necessária a avaliação de um parâmetro principal que pode ser limitante ao processo, o índice de acidez, que indicam a rancidez da matéria prima. (FERREIRA *et al.*, 2008).

2.2 Acidez do Óleo de Soja

A acidez do óleo de soja – matéria prima para a produção de biodiesel – é um parâmetro primordial para possibilitar o maior rendimento de reação possível e evitar a ocorrência de reações de saponificação, principalmente quando a rota catalítica utilizada, se trata de catálise básica (CUNHA, 2008).

Dado este fato, a análise de acidez do óleo de soja deve ser a primeira análise a ser realizada antes mesmo do processo de obtenção de biodiesel informando o quanto de AG livres podem ser encontrados na amostra, sendo estes ácidos provenientes de triacilgliceróis presentes na amostra de óleo vegetal.

O teor de acidez pode sofrer influência por diversos fatores, como grau de maturação dos grãos, condições de estocagem, ação enzimática e processo de extração principalmente em comparação entre extração mecânica ou por solventes (CARDOSO *et al.*, 2010). As causas mais comuns de elevação do teor de acidez em amostras de óleo de soja são hidrólise, oxidação ou fermentação, que alteram a concentração de íons hidrogênio, sendo que os processos de oxidação e hidrólise podem ainda sofrer influências externas capazes de acelerar os processos oxidativos, como por exemplo, aquecimento, exposição a luz, contato com oxigênio e/ou metais (ZENEON *et al.*, 2008).

Em casos onde a acidez da amostra está mais elevada do que deveria, verifica-se o uso excessivo de hidróxido de sódio (NaOH), utilizado como precursor do catalisador – metóxido de sódio – que passa a agir como neutralizante dos AG livres gerando também uma quantidade de água como produto da reação, levando à

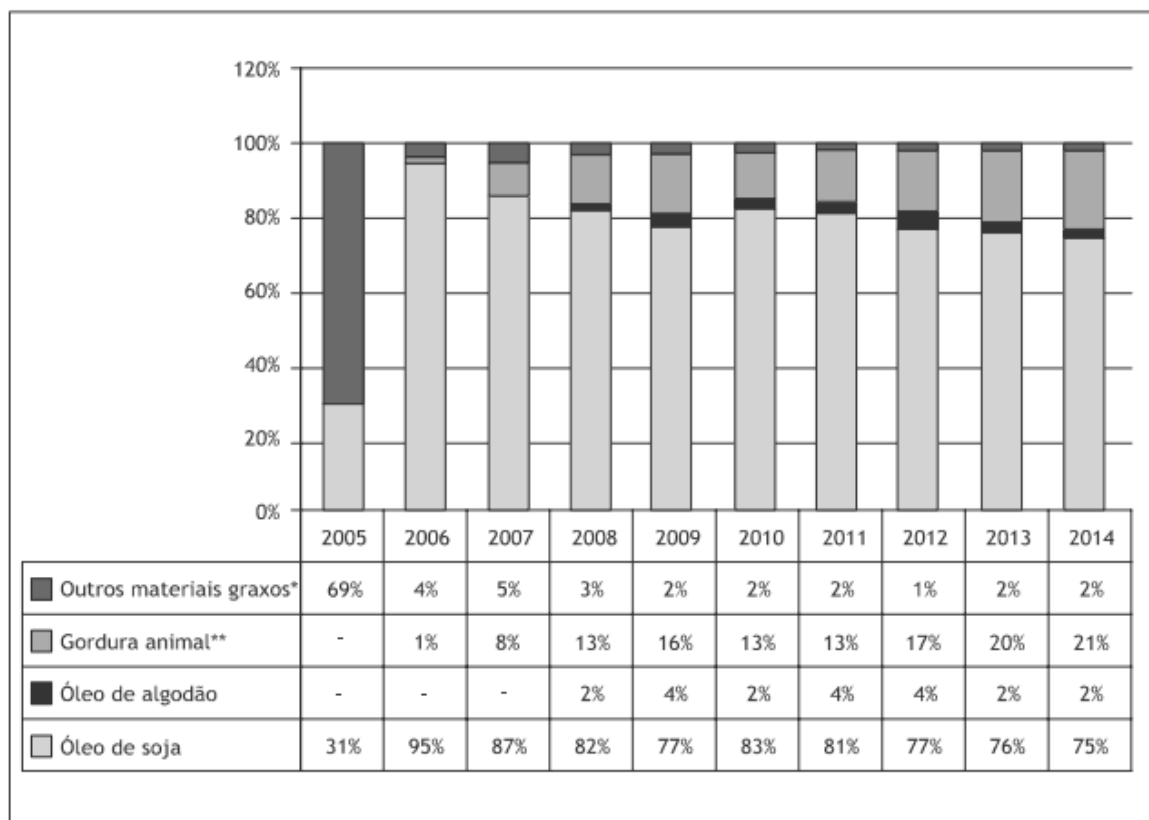
ocorrência de reações de saponificação, indesejável na reação, além de diminuir a eficiência da catálise uma vez que consome parte do NaOH que agiria como precursor do catalisador (WRIGHT *et al.*, 1944).

Quando há presença de situações que elevam a acidez das amostras pela formação de AG livres, comumente expressa-se a acidez em função do componente ácido mais presente para a amostra, que no caso do óleo de soja, é o ácido oléico e tem como unidade de medida gramas de ácido oléico por 100g de amostra, ou seja, % m/m (ZENEBO *et al.*, 2008). Assim sendo, quando são analisadas amostras de óleo de soja, idealmente estas devem ter valor de acidez de no máximo 1% e todos os insumos utilizados para a obtenção de biodiesel devem ser anidros, a fim de evitar ocorrência de reações paralelas de saponificação e aumentar a eficiência do catalisador (WRIGHT *et al.*, 1944).

2.3 Óleos e gorduras residuais (OGRs)

A produção de biodiesel pode se dar através de uma grande variedade de óleos, gorduras e graxas, incluindo a possibilidade da utilização de materiais de descarte, conhecidos como óleos e gorduras residuais (OGRs). A figura 3 aponta os tipos de matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel entre os anos de 2005 e 2014, período que compreende os dez primeiros anos após a implementação das primeiras legislações sobre biodiesel no Brasil, permitindo visualizar que logo após o primeiro ano, o óleo de soja já figurava como principal matriz para obtenção de biodiesel. Apesar desta gama de matérias primas, ainda hoje no Brasil destaca-se o uso do óleo de soja como a principal fonte para a produção de biodiesel (PARENTE, 2003; KNOTHE *et al.*, 2006; RAMOS *et al.*, 2011).

Figura 1. Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) entre os anos de 2005-2014 no Brasil.



* Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

**Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco.

FONTE: ANP, 2013.

Desde a revolução industrial, a geração de resíduos potencialmente nocivos ao meio ambiente manteve-se crescente, e entre estes resíduos encontram-se os óleos e gorduras. Tais resíduos apresentam alto potencial de contaminação quando são descartados de maneira errônea, assim como apresentam potencial de serem usados como matéria prima na produção de biodiesel (ZUCATTO *et al.*, 2013). O descarte destes OGRs se dá a partir do momento em que eles se tornam impróprios para a alimentação humana, como por exemplo, após serem reutilizados seguidas vezes no processo de cocção de alimentos. Quando atingem o meio ambiente os OGRs são capazes de promover a contaminação de lençóis freáticos e corpos d'água (PITTA JUNIOR *et. Al.*, 2009).

O uso de óleos e gorduras na culinária é muito atribuído ao fato de que proporcionam alterações nas propriedades sensoriais dos alimentos, além de ajudar no seu cozimento (CELLA *et al.*, 2002). Contudo, com o aumento da temperatura, principalmente acima de 200°C ocorre a degradação dos triacilgliceróis por meio de reações hidrolíticas e reações oxidativas – também conhecida por rancificação. Esta exposição a temperaturas elevadas pode atingir o ponto de fumaça do óleo, o que leva a formação de compostos polares que tornam os OGRs escuros, com maiores viscosidade e acidez, além de conferir odor desagradável (REIS *et al.*, 2007).

Se tratando da utilização de OGRs frente à utilização de matérias primas purificadas para a produção de biodiesel, destacam-se três principais vantagens; a primeira, de aspecto tecnológico, seria a não necessidade de realização de processos de extração do óleo. O que leva à segunda vantagem, desta vez de aspecto econômico, que seria o menor valor de aquisição dos OGRs em comparação a óleos purificados. E por fim, uma vantagem de aspecto ambiental, que seria a destinação de resíduos que poderiam causar fortes impactos ambientais para a transformação em produto de valor agregado. (DIB, 2010).

Obviamente que os OGRs também passam pelo processo de caracterização da matéria prima aplicado aos óleos recém extraídos, como a avaliação da acidez, explicada anteriormente. Além da necessidade de caracterização prévia, também é possível que haja a necessidade de pré-tratamentos da matéria prima, seja ele físico, como a filtração do material, ou mesmo químico, como a eliminação dos AG livres ou dos peróxidos presentes.

2.4 Biodiesel

O biodiesel é o produto da esterificação dos AG presentes nos óleos, mais comumente, com metanol e tem como subproduto a glicerina (FELIZARDO *et al.*, 2006). O uso de catalisadores básicos, como o metóxido de sódio, pode levar a produtos de alta pureza e elevada conversão em um curto período, principalmente se consideradas as purezas dos reagentes. Contudo, a catálise básica não contempla os

AG livres, que não são esterificados nesta rota sintética, portanto, normalmente são utilizados óleos refinados com alto teor de triacilgliceróis e baixo teor de AG livres, o que eleva o preço da matéria prima, conseqüentemente elevando o preço do biodiesel. (WANG et al, 2007) Embora mais demorado, também é possível optar pelo processo de catálise ácida que, pode levar a duas rotas sintéticas. Na primeira, e mais rápida, ocorre a esterificação dos AG livres presentes nos óleos, e na uma segunda onde ocorre a transesterificação dos triacilgliceróis, como pode ser visualizado nas rotas sintéticas exibidas na figura 2 (MARCHETTI et al, 2007):

Figura 2. Esquemas de reações de esterificação e transesterificação de AG e triacilgliceróis, respectivamente.



Esquema 1- Reação de esterificação de ácidos graxos



* O catalisador pode ser ácido ou básico

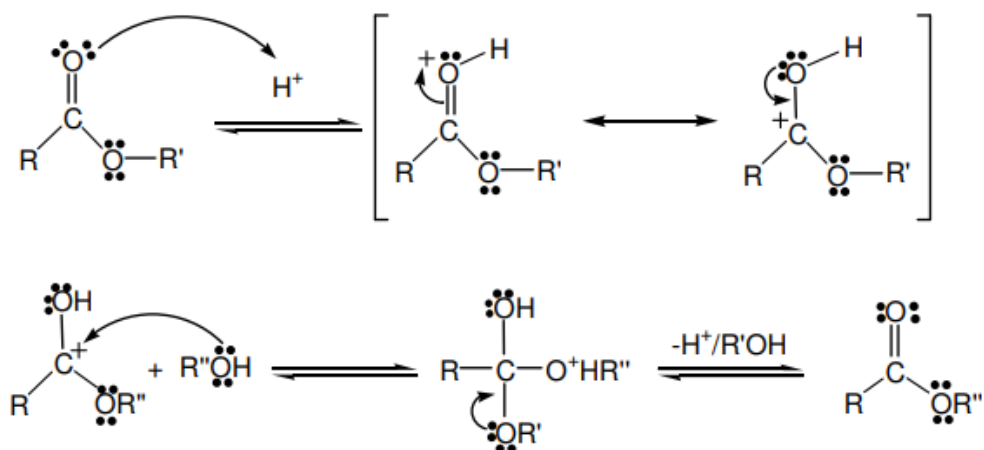
Esquema 2- Reação de transesterificação de triglicerídeos

FONTE: Adaptado de MARCHETTI e ERRAZU, 2008

Dentre os possíveis catalisadores ácidos utilizados, destacam-se os ácidos sulfúrico e clorídrico, no entanto a ocorrência das reações de esterificação podem ocorrer sem a adição destes catalisadores ácidos, dado a presença dos próprios AG que são capazes de auto esterificarem. Mas o que de fato ocorre nestes casos é que o tempo reacional é elevado devido a baixa força ácida destes ácidos, dias podem ser necessários até que a reação atinja o equilíbrio que além de tudo, levam a um

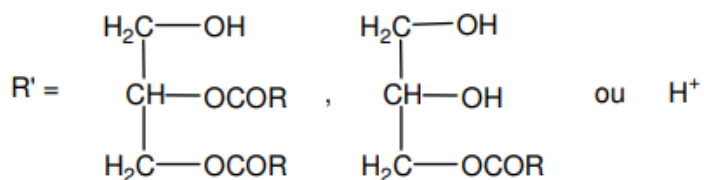
rendimento baixo na reação. (YIJUN *et al.*, 2006). O mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácidos é apresentado na figura 3.

Figura 3. Mecanismo de esterificação catalisada por ácido.



ONDE:

R = Cadeia carbonica do ácido graxo



R'' = Grupo alquila do álcool

FONTE: Adaptado de SOLOMONS & FRYHLE, 2002.

O interesse pelos estudos acerca do biodiesel, para além da diminuição de impactos ambientais pode justificar-se pelo fato de que em 13 de janeiro de 2005 foi publicada uma lei federal de nº 11.097 a qual trata da definição de biodiesel e aponta que este é:

“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” (SENADO FEDERAL, 2005).

Esta lei apontou também o percentual mínimo obrigatório para a adição de biodiesel ao óleo diesel comercial, sendo inicialmente fixada em 5%, tendo prazo máximo de oito anos para a adesão a partir da sua publicação em 2005, e em adição, novas resoluções foram sendo criadas a fim de aumentar os percentuais obrigatórios de biodiesel adicionados ao diesel comercial chegando ao valor de 13% em 2024 e com previsão de 15% até 2026 conforme pode-se visualizar no Quadro 1.

Quadro 1 – Percentual mínimo de adição de biodiesel ao óleo diesel em diferentes anos, segundo a legislação vigente em cada período.

Percentuais mínimos	Prazos	Legislação	Referência
12%	01/03/2020	Resolução CNPE, n°16, de 29/10/2018	BRASIL, 2018
12%	01/03/2021	Resolução CNPE, n°16, de 29/10/2018	
12%	01/03/2022	Resolução CNPE, n°16, de 29/10/2018	
12%	01/04/2023	Resolução CNPE, n°16, de 29/10/2018	
13%	01/04/2024	Resolução CNPE, n°3, de 03/03/2023	BRASIL, 2023
14%	01/04/2025	Resolução CNPE, n°3, de 03/03/2023	
15%	01/04/2026	Resolução CNPE, n°3, de 03/03/2023	

FONTE: Elaborado de acordo com dados disponíveis na legislação.

O biodiesel produzido precisa ser caracterizado a fim de verificar se ele cumpre as exigências da legislação brasileira. Por exemplo, quanto à acidez da matéria prima, teor de conversão e teores de metais e fósforo presentes nas amostras, sendo que para cada análise, existem metodologias específicas que devem ser realizadas de acordo com a legislação ANP nº 45/2014. Na tabela 2 é possível visualizar quais os parâmetros preconizados para os experimentos realizados ao longo do escopo deste trabalho bem como as metodologias a serem aplicadas.

Tabela 2. Especificações do Biodiesel segundo ANP nº 45/2014.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 1555 1555 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105

FONTE: Adaptado de ANP (2014).

2.5 Infravermelho (IR)

A espectroscopia IR faz uso de comprimentos de onda compreendidos entre a luz visível e as ondas de rádio dentro do espectro eletromagnético. Quando se trata de espectroscopia IR, pode-se separar este tipo de radiação em três áreas, sendo elas o infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (ZHANG *et al.*, 2012).

A MIR é uma técnica analítica que utiliza radiação eletromagnética compreendida na região do infravermelho que se estendem de 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} para analisar a interação de moléculas em uma amostra. Uma fonte que emite radiação de comprimento de ondas na região do infravermelho médio, emite radiações incidentes às amostras. As moléculas absorvem energia em frequências específicas devido a vibrações moleculares e um detector mede a intensidade da energia emergente, criando um espectro MIR. Esse espectro fornece informações sobre a composição química, estrutura molecular e ligações da amostra, sendo amplamente utilizada em diversas áreas para análise qualitativa e eventualmente, para análises quantitativas de amostras.

É possível utilizar o MIR a fim de quantificar o teor de glicerol presente na amostra, como resultado da reação de transesterificação, e a partir desta informação, calcular o rendimento teórico da conversão (ZHANG *et al.*, 2012). A região espectral MIR permite encontrar estiramentos referentes a grupos químicos como OH e CH_n , dentre outros, necessários para identificação do glicerol.

Devido às facilidades que o emprego da técnica oferece, tais como não requerer um preparo prévio de amostra, apresentar baixo custo operacional e não demandar o uso de reagentes químicos, ela pode ser empregada inclusive no monitoramento da reação ao longo do tempo (ARAÚJO *et al.* 2023).

2.6 Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica analítica que utiliza campos magnéticos para analisar a estrutura molecular de compostos. A amostra é exposta a um campo magnético forte e irradiada com pulsos de radiofrequência. Isso faz com que os núcleos atômicos tenham efeito de ressonância em frequências específicas, produzindo um espectro NMR. A partir deste espectro, é possível obter informações sobre as ligações químicas e o ambiente químico dos átomos na amostra, identificando compostos e determinando sua concentração.

A NMR é uma técnica de espectroscopia bastante versátil e robusta, utilizada principalmente na elucidação das estruturas de compostos químicos em uma amostra.

Para além desta aplicação, pode ser utilizada como ferramenta de caracterização de amostras, principalmente por não necessitar de etapas de extração de analitos ou de etapas de pré-tratamento. Além disso, a realização de medidas de NMR para ^1H são relativamente rápidas e permitem a automatização do processo, permitindo que um grande número de análises seja realizado em um curto período de tempo (MONTEIRO, 2009).

Atualmente, a NMR tem se destacado como uma técnica analítica aplicável em diversos ramos, tais quais: química, física, medicina e engenharias, abrangendo além da determinação de estruturas, a quantificação de metabólitos em um sistema, e quantificação de hidro e lipossolúveis, tanto em materiais orgânicos quanto inorgânicos. (VAN DUYNHOVEN et al., 2010).

Quando se trata da análise de óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel, assim como na análise do biodiesel em si, a NMR mostra-se muito versátil. Ela pode ser usada para monitorar a síntese de biodiesel ao longo do tempo de reação, também pode ser aplicada na determinação do rendimento da reação de transesterificação dos AG presentes no óleo vegetal, e ainda, se existe a contaminação do biodiesel por resíduos do óleo vegetal, permitindo melhor compreensão se o produto cumpre as exigências da legislação (NG, 2019).

2.7 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria De Massas (GC-MS)

A GC-MS é uma técnica de análises químicas que combina os recursos da cromatografia gasosa (GC) capazes de realizar a separação de compostos em uma amostra, com os recursos da espectrometria de massas (MS), que possibilitam a identificação dos compostos dessa amostra (SPARKMAN, 1996).

Quando se está trabalhando com GC, tem-se uma fonte de aquecimento da amostra que deve estar em estado líquido ou aquoso. Esta amostra será então vaporizada e o correto funcionamento do equipamento depende da afinidade dos componentes presentes no vapor com o material da fase estacionária presente no interior da coluna de separação.

Em resumo, o funcionamento do equipamento de GC tem início quando a amostra é vaporizada e entra em contato com um gás inerte – como o hélio – sendo carregada com este gás para dentro de uma coluna (JONES, 2019). Estas colunas podem ser produzidas de diferentes materiais, e serem preenchidas com outra gama de materiais de acordo com sua aplicação, como por exemplo, para aplicações em baixas temperaturas, em alta inércia ou para a separação de AG.

Baseado no material no qual a coluna é feita, e devido às diferentes propriedades químicas dos compostos presentes nas amostras analisadas, alguns compostos interagem mais fortemente do que outros, o que torna mais lenta a sua saída de dentro da coluna, fazendo com que compostos diferentes cheguem ao detector em tempos diferentes. Este detector se encontra ao fim da coluna e produz um sinal à medida que cada composto deixa a coluna. A intensidade do sinal corresponde à quantidade relativa de cada um dos componentes. (JONES, 2019).

A partir destes sinais detectados, é possível fazer o *plot* do sinal, que irá fornecer picos para cada componente da amostra. A este padrão de sinal dá-se o nome de cromatograma.

Diversas colunas de GC separam os compostos de uma amostra, pelo ponto de ebulição (P_e), sendo que aquelas que possuem P_e mais baixo, se movem mais rápido pela coluna, possuindo menores tempos de retenção (RT), enquanto as que tem maior P_e , possuem maior tempo de retenção. Entretanto, somente o P_e nem sempre é capaz de separar compostos que possuem os mesmos valores ou valores próximos de P_e tornando o GC por si só, insuficiente para identificar um componente em uma mistura, tornando necessário, utilizar de outras técnicas para a correta identificação de compostos químicos, a exemplo, a espectrometria de massas.

A espectrometria de massas (MS) é tida como uma técnica de separação de espécies. Estas espécies são eletricamente carregadas – íons – e são produzidas em uma fonte de íons que em seguida são transferidas para um analisador de massas. O analisador de massas classifica estes íons, no espaço ou no tempo, levando em consideração suas razões massa-carga (m/z) (URBAN, 2016).

No caso da GC-MS, tem-se um cromatógrafo a gás, responsável pela separação dos compostos em uma amostra, acoplado em seguida de um espectrômetro de massas, onde cada um dos íons que se formam, são provenientes dos compostos separados anteriormente.

Os íons que são detectados pelo espectrômetro de massas, irão corresponder às moléculas originais ou seus fragmentos, ou então, a outras espécies que podem se formar durante o processo de ionização. O MS permite então que as moléculas sejam identificadas com base em sua m/z e em seus padrões de fragmentação. (URBAN, 2016).

2.8 Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

Quando se deseja determinar analitos que estão em baixa concentração em uma amostra, são necessárias técnicas que sejam sensíveis o suficiente para tal. Dentre as técnicas que se destacam a essa aplicação, tem-se a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, uma técnica que possui boa sensibilidade, além de ser capaz de realizar medições com precisão e exatidão apesar de sofrer desvios para baixos limites de detecção (LDs) (PETRY, 2005). Para além dos fatos descritos anteriormente, a técnica de ICP-OES se destaca por ser uma técnica multielementar, permitindo a dosagem de mais de um analito em amostra simultaneamente, podendo ser utilizada para a determinação de até 70 elementos diferentes em uma ampla variedade de amostras. (NOLTE, 2003).

A ICP-OES é uma técnica analítica que usa um plasma de argônio para ionizar e excitar átomos em uma amostra. Isso gera emissões de radiação em comprimentos de onda específicos, que são detectados e usados para identificar elementos e quantificar suas concentrações. O processo começa com a introdução da amostra no plasma, onde os átomos são vaporizados e ionizados. As emissões de radiação eletromagnética resultantes da excitação dos átomos de cada elemento presente na amostra são coletadas por um espectrômetro e transformadas em um espectro óptico, que fornece informações detalhadas sobre a composição elementar da amostra.

Controlar a presença de metais é de suma importância para garantir a qualidade do biodiesel uma vez que metais podem agir como catalisadores das reações de oxidação dos ésteres que compõem o biodiesel (CHAVES *et al.*, 2010). A presença destes constituintes inorgânicos no biodiesel também é capaz de causar danos aos motores por processos corrosivos, que diminuem sua vida útil (IQBAL, 2010). Metais introduzidos no biodiesel ao longo de sua produção são os que geram maior preocupação, sendo eles: sódio, potássio, cálcio e magnésio. Ao passo que outros elementos presentes na matéria prima, tais como fósforo, enxofre e zinco, ou usados como aditivos, tais como silício, manganês, cromo, ferro e níquel, demandam de monitoramento para evitar possíveis danos aos motores (WOODS, 2007).

Durante o processo de produção do biodiesel, hidróxido de potássio e/ou de sódio são utilizados como catalisadores da reação de transesterificação e devem ser removidos na purificação final do produto. Estes metais se depositam no sistema de injeção de combustível e podem causar o envenenamento dos sistemas de pós-tratamento de controle de emissões. Magnésio e cálcio, apesar de serem usados em menor escala, são passíveis de causar problemas semelhantes nos motores. Por fim, o fósforo, presente nos grãos de soja possui a capacidade de se depositar no sistema de pós-tratamento de controle de emissões, diminuindo sua eficácia de funcionamento (IQBAL, 2010).

Atualmente existem metodologias bem descritas e padronizadas que são utilizadas para analisar amostras de biodiesel (ASTM International, 2007, ES 2006). Tais metodologias requerem apenas a determinação de sódio, potássio, cálcio, magnésio, fósforo e enxofre, que são contaminantes capazes de causar problemas operacionais nos motores dos veículos (IQBAL, 2010).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Ácido trimetildecanoico; Água Destilada, Álcool Etílico Anidro, Álcool Metílico Anidro, Biftalato de Potássio, Clorofórmio Deuterado $\geq 99,8\%$, Fenolftaleína 0,1% m/m, Hexano P.A, Hidróxido de Sódio 0,1 M, Metóxido de sódio P.A, Óleo vegetal de soja, Padrão de Biodiesel de óleo de soja, Solução éter-etanol (2:1).

3.2 Preparo de soluções

3.2.1.1 Fenolftaleína 0,1% m/m

Pesou-se aproximadamente 0,2 g de fenolftaleína P.A com o uso de balança analítica e procedeu-se a diluição em 200 mL de álcool etílico anidro.

3.2.1.2 Hidróxido de sódio 0,1 M

Pesou-se aproximadamente 4g de hidróxido de sódio P.A pelo uso de balança analítica e procedeu-se a diluição em 1000 mL de água destilada. Acondicionou-se a solução em frasco âmbar para posterior padronização da solução.

3.2.1.3 Solução éter-etanol (2:1)

Mediu-se volumetricamente 500 mL de éter etílico P.A e 250 mL de álcool etílico anidro P.A. Procedeu-se a realização da mistura de ambos compostos em frasco âmbar, e acondicionou-se sob resfriamento para evitar perdas por volatilização.

3.3 Obtenção do óleo de soja

Os óleos de soja comerciais foram adquiridos no mercado local. Os óleos de soja extraídos por prensa e por solvente foram obtidos a partir de grãos de soja doados por uma fazenda localizada na região de Cuiabá, estado de Mato Grosso. Na extração por prensa 4 Kg dos grãos foram prensados a frio em prensa modelo ERT 100 da marca Scott Tech, após extraído o óleo resultante foi acondicionado em galão plástico à temperatura ambiente e ao abrigo a luz. Na extração com solvente utilizou-se 2L de

hexano e 2 Kg de grãos de soja, previamente triturados em conjunto de extração Soxhlet. A extração foi realizada em turnos de 40 minutos na temperatura de 70°C, a partir de cerca de 200g de grão triturados por turno. O volume de hexano utilizado era de cerca de 700 mL, sendo este recuperado ao fim de cada extração, para realização da extração seguinte. Após a extração, o solvente foi evaporado e recuperado para reutilização em extração posterior. O óleo extraído foi armazenado em garrafas plásticas em temperatura ambiente e ao abrigo da luz.

3.4 Acidez do óleo de soja

As análises de acidez do óleo de soja foram realizadas seguindo as orientações do Instituto Adolfo Lutz para análise de alimentos. Para a análise de acidez do óleo de soja, foram pesados 1 g de amostra de óleo de soja em um Erlenmeyer de 125 mL. A este Erlenmeyer foram adicionados 25 mL de solução de éter-etanol (2:1) e duas gotas de solução de fenolftaleína 0,1% m/m. A solução foi então titulada com hidróxido de sódio 0,1 M padronizada para o cálculo do fator de correção da concentração, até o aparecimento de coloração rósea permanente. Para o cálculo do fator de correção, foram utilizados aproximadamente 0,2g de biftalato de potássio que foram então transferidos para um Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL de água para auxiliar na solubilização do biftalato de potássio e 3 gotas da solução de fenolftaleína 1% m/m. Titulou-se o biftalato de potássio com a solução de hidróxido de sódio previamente preparada até o aparecimento da coloração rósea permanente. Esse procedimento foi realizado em triplicata e os volumes de solução de hidróxido de sódio foram utilizados para o cálculo do fator de correção. Calculado o fator de correção da solução de NaOH 0,1M, procedeu-se a titulação das amostras de óleo vegetal em triplicata, e os volumes de solução de hidróxido de sódio utilizado foram anotados para possibilitar cálculos de acidez das amostras. (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Para os cálculos de acidez das amostras, utilizou-se a Equação 1 abaixo:

$$\% \frac{m}{m} \text{ácido oléico} = \frac{V * f_c * M * 28,2}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

V = volume de solução de NaOH utilizado em mL;

Fc = fator de correção da concentração da solução de NaOH;

M = concentração da solução de NaOH (0,1 mol.L⁻¹);

m = massa de amostra de óleo de soja.

3.5 Síntese do biodiesel

Para a síntese do biodiesel, foram utilizados parâmetros descritos por BRASIL (2015). Pesou-se 200 g de óleo vegetal, 50 g de metanol anidro e 5 g de catalisador metilato de sódio. A massa de óleo vegetal foi transferida para reator encamisado de vidro conectado a um banho térmico programado para a temperatura de 60 °C com um agitador mecânico com rotações programáveis. Aguardou-se cerca de 5 minutos até que toda a massa de óleo vegetal pudesse alcançar a temperatura de 60 °C sob agitação de cerca de 2.500 rpm. Após o aquecimento da massa de óleo vegetal, adicionou-se as massas de metanol e metilato de sódio, fechando o reator para evitar perdas por evaporação. Deixou-se a reação proceder sob aquecimento e agitação constante por 60 minutos. Após este período produto da reação permaneceu por 40 minutos em repouso para permitir a decantação do glicerol formado. Separou-se as frações desejadas de biodiesel e centrifugou-se a fim de remover quaisquer frações de glicerol que pudessem ser removidas fisicamente da amostra. O biodiesel resultante foi então purificado utilizando resina de troca iônica *AMBERLITE™ B10DRY*. Para a purificação foram utilizados cerca de 1 g de resina para 15 mL de amostra, que foram agitadas em vórtex por 1 minuto. Após a agitação o material foi centrifugado para separação das fases e a fase sobrenadante, constituída pelo biodiesel, foi armazenada em tubos plásticos de 15 mL sob refrigeração ao abrigo da luz, até o momento das análises. Os biodieseis foram rotulados de acordo com o tipo

de óleo de soja utilizado em seu preparo, sendo identificados como C, P, R e S para óleo de soja comercial, óleo de soja obtido por prensagem, óleo de soja residual e óleo de soja extraído por solvente respectivamente.

3.6 Infravermelho

As análises foram realizadas em equipamento InfraSpec VFA-IR Spectrometer dedicado à análise de biodiesel em laboratório parceiro do ESCALAB – Centro de Escalonamento de Tecnologias e Modelagem de Negócios. Para a análise utilizou-se 1 mL de amostra que foi dispersada sobre o leitor, realizou-se a coleta dos espectros a uma frequência de 60 *scans* por minuto. Os espectros de infravermelho obtidos foram tratados pelo *software* Igor Pro 6.03A, permitindo a quantificação da reação de conversão do óleo de soja em novos ésteres e do teor residual de glicerol e metanol através do uso da calibração fornecida pelo *software*.

3.7 Ressonância Magnética Nuclear

Para a realização das análises via NMR de hidrogênio, foram pesados 50 mg de amostra e diluiu-se em 650 μ L de clorofórmio deuterado (CDCl_4). As amostras foram então analisadas por equipamento de NMR *Bruker AVANCE III Onebay 400* do Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução (LAREMAR) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção dos espectros de NMR de ^1H .

3.8 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Foram pesados aproximadamente 12 mg das amostras de biodiesel em balões volumétricos de 5,00 mL e o volume dos balões foram completados com hexano. As soluções foram transferidas para vials de 2 mL e levadas ao equipamento de GC-MS para análise. As análises de GC-MS foram realizadas em um cromatógrafo modelo QP2010 Plus da Shimadzu. A separação se deu em uma coluna capilar de sílica fundida da marca Supelco, modelo SP[®]-2560 com 100 m com comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,2 μ m de filme seguindo a metodologia proposta por STERNESON (2006). Foram injetados 1 μ L das amostras com o auxílio de um auto

injetor no modo *splitless* e as condições de análise estão descritas a seguir: o injetor foi mantido a 240 °C, a fonte de íons e a interface foram mantidos a 230 e 240 °C respectivamente. A programação da temperatura do forno está descrita no quadro 2 abaixo. Gás hélio foi usado como gás de arraste e o controle de vazão foi feito através da pressão, programada em 179,5 kPa, resultando numa vazão de 12,4 mL/min. A faixa de massas avaliadas variou entre m/z 35 a m/z 500. Os cromatogramas obtidos foram tratados no *software* GCMS Solution versão 4.20, nativo do equipamento.

Quadro 2: Taxas de aquecimento do GC

Taxa de aquecimento	Temperatura final	Tempo de espera
-	80.0	2.00
12.00	165.0	1.00
2.00	225.0	15.00
3.00	240.0	0.00
-15.00	80.0	1.00

FONTE: STENERSON, 2006

Para identificar os compostos presentes nas amostras, os tempos de retenção dos picos foram comparados com os tempos de retenção dos mesmos compostos presentes em uma mistura de padrões de ésteres de AG. Além disso, também foram comparados os espectros de massas dos compostos nas amostras com a biblioteca de espectros NIST 05s para confirmação da identidade dos compostos. Foi realizada também a quantificação dos FAMEs presentes nas amostras de acordo com a área dos picos de cada um destes FAMEs.

3.9 Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

As análises de metais e fósforo via ICP-OES foram realizadas pelo Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais, seguindo a metodologia ABNT NBR 15553 de 07/2019, intitulada Biodiesel — Determinação dos

teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da acidez dos óleos

Após a padronização da solução de NaOH, o fator de correção (fc) obtido para a solução de NaOH a partir de sua titulação com biftalato de potássio foi de 0,940. As análises da acidez dos óleos de soja foram feitas conforme a metodologia anteriormente descrita. A concentração de íons H_3O^+ obtida foi convertida em teor de acidez em ácido oléico, conforme a legislação vigente preconiza. O resultado foi expressado em porcentagem mássica, obtida a partir da equação 1. Todas as amostras de óleo de soja foram analisadas em triplicata e o valor médio com o devido erro associado foi calculado. Os resultados encontrados para os teores de acidez nas amostras podem ser encontrados na tabela 3.

Tabela 3. Resultado das análises da acidez das amostras de óleo de soja.

Amostra	Massa amostra (g)	Volume NaOH (mL)	Acidez em ácido oléico (%m/m)	Acidez média em ácido oléico (%m/m)
C1	1,003	0,250	0,661	0,666±0,005
C2	1,029	0,260	0,670	
C3	1,110	0,280	0,669	
P1	1,035	0,270	0,692	0,72±0,02
P2	1,025	0,280	0,724	
P3	1,008	0,280	0,736	
R1	1,018	0,390	1,016	1,01±0,04
R2	1,015	0,370	0,966	
R3	1,018	0,400	1,042	
S1	1,021	0,290	0,753	0,75±0,03
S2	1,030	0,300	0,772	
S3	1,008	0,270	0,710	

C. Óleo de soja comercial; P. Óleo de soja obtido por prensa; R. Óleo de soja residual;

S. Óleo de soja obtido por solvente.

FONTE: O autor

De acordo com parâmetros da legislação vigente, o óleo de soja comercial não deve ser comercializado se o teor de acidez for superior a 0,71 %m/m para óleos classificados como “óleo tipo 1” de acordo com o fabricante (BRASIL, 1993), tal qual

o óleo de soja utilizado neste trabalho. A amostra óleo de soja comercial avaliada se encontrava dentro do limite permitido. Além disso, esperava-se que a acidez das amostras extraídas não fosse superior a 2% m/m, para que durante a realização do processo de transesterificação a ocorrência de reações de saponificação pudesse ser evitada. Sendo que este é o limite que a legislação brasileira preconiza, um teor máximo de acidez de 2% m/m (BRASIL, 1993).

Tanto o óleo de soja extraído por prensagem quanto o óleo extraído por solvente, ambos avaliados em sua forma bruta sem qualquer refinamento, apresentaram acidez dentro do limite esperado, como pode ser observado na tabela 3. Quando avaliada a amostra de óleo de soja residual, devemos considerar que esta tem origem no mesmo lote do óleo de soja comercial discutido anteriormente, tendo como única diferença que sua avaliação foi realizada após uso doméstico. Desta forma, já era esperado que este óleo apresentasse acidez mais elevada que o óleo comercial de origem.

Analisando os resultados, entende-se que a amostra C deve ser a que apresenta menor valor de acidez por ter passado por processos de purificação que seguem padrões industriais, devido à suas aplicações na indústria alimentícia. As amostras dos conjuntos P e S apresentam valores superiores às do conjunto C vez que não passaram por processos de purificação, sendo analisados como óleo cru/bruto. É sabido que processos mecânicos de extração ou processos de extração por solvente podem aumentar a acidez das amostras, principalmente por na maioria das vezes necessitarem de alguma etapa de aquecimento durante o processo (CARDOSO *et al.*, 2010). Além disso, os grãos utilizados para a obtenção dos óleos de soja extraídos por prensagem e por solvente, foram obtidos por doação e enviados de uma fazenda do estado do Mato Grosso. Os grãos passaram por longo período de estocagem e transporte, que também são fatores que auxiliam na oxidação dos AG pela exposição dos grãos ao oxigênio, umidade e metais. Ainda assim, os valores de acidez obtidos para estas amostras foram considerados bons por estarem abaixo de 2%, o que fez com que os óleos extraídos não necessitassem de etapas adicionais de purificação antes da produção do biodiesel.

Por fim, o óleo residual utilizado é aquele que apresenta maior valor de acidez, fato esse que se justifica pelo aquecimento do mesmo durante processos domésticos de cocção. Neste ponto, é importante salientar que quanto mais tempo um óleo vegetal passa por aquecimento, maior será a sua acidez, o que pode tornar o uso de óleos residuais inviável para a produção de biodiesel, sem que haja tratamento prévio para redução de sua acidez. Neste caso, o óleo residual foi aquecido na temperatura máxima de um fogão doméstico e usado somente uma vez, por cerca de 1 hora, no preparo de alimentos pelo processo de fritura. Portanto, para este caso, o óleo residual apresentou baixa acidez e etapas de refinamento anteriores à produção do biodiesel a partir desta matéria prima não foram necessárias.

Após a análise da acidez, os quatro óleos avaliados foram usados no processo de produção de biodieseis seguindo o processo anteriormente descrito. Posteriormente os biodieseis produzidos foram avaliados quanto aos parâmetros preconizados pela legislação brasileira.

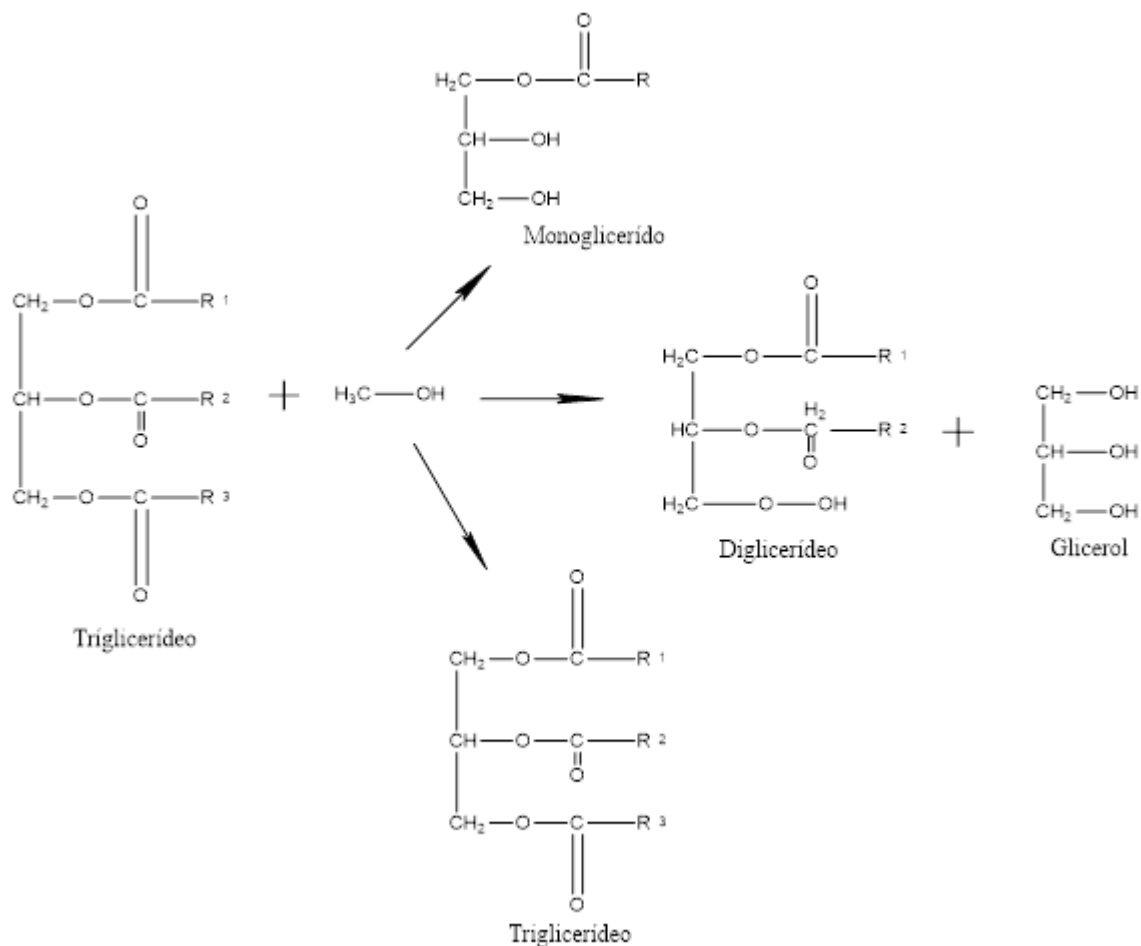
4.2 Análise de IR dos biodieseis produzidos

As amostras de biodiesel foram analisadas primeiramente por espectroscopia no IR médio, e para tal, fez-se o uso de equipamento InfraSpec VFA-IR Spectrometer. O espectrômetro destacado tem por finalidade a realização de análises específicas para biodiesel. O *software* de aquisição e tratamento de dados nativo do equipamento realiza a quantificação dos produtos de interesse através de curvas analíticas previamente instaladas. Assim, foi possível analisar o teor de glicerol presente na amostra de uma forma simples, e a partir desta informação foi estimado o teor de conversão dos AG em outros ésteres, que não necessariamente o biodiesel.

Ao longo do processo de transesterificação, existe a possibilidade de uma baixa conversão onde as moléculas de AG – um triacilglicerol – podem não se converter completamente à ésteres metílicos, mantendo-se como intermediários de transesterificação, sendo obtidos como monoacilglicerol e diacilglicerol (CELERI *et al.*, 2022). Uma reação genérica para os três tipos de produtos finais pode ser vista na figura 6. De maneira geral, a técnica de IR aponta o teor total de obtenção de glicerol, mas não destaca exatamente quais os produtos formados, necessitando assim de

outras técnicas complementares que consigam especificar o perfil dos ésteres de AG presentes no material resultante da reação.

Figura 6. Possíveis produtos para reação de transesterificação



FONTE: O autor

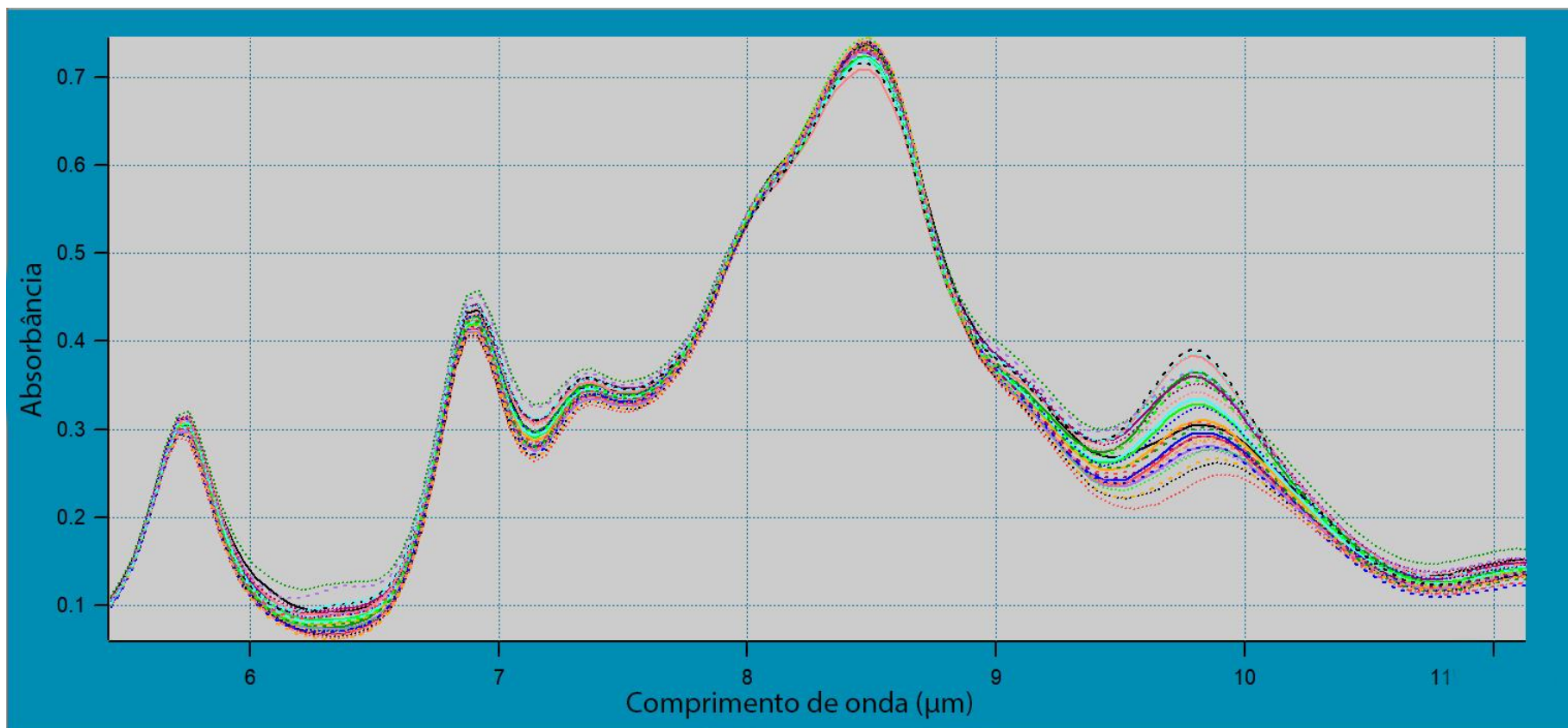
Os espectros das amostras dos diferentes biodieseis preparados estão apresentados na figura 7 e os teores percentuais de glicerol obtidos nas amostras analisadas estão apresentados na tabela 4. O teor percentual teórico de glicerol esperado para essa reação de transesterificação é de cerca de 11%, quando se considera que a massa molar do óleo de soja é de 874,8 g.mol⁻¹ (FROEHNER *et al.*, 2007) e a massa molar do glicerol é igual a 92 g.mol⁻¹, pode-se então calcular o rendimento da reação de obtenção de glicerol pelas seguintes equações de proporcionalidade:

$$\text{Percentual de Glicerol Teórico} = \frac{92\text{g.mol}^{-1}}{874,8\text{g.mol}^{-1}} * 100 = 10,52\% \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Rendimento Glicerol (\%)} = \frac{\text{Percentual de Glicerol Obtido}}{\text{Percentual de Glicerol Teórico}} * 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{Rendimento Ésteres (\%)} = 100 - \text{Rendimento Glicerol (\%)} \quad \text{Equação 4}$$

Figura 7. Espectros de infravermelho obtidos para as amostras de biodiesel.



FONTE: O autor

Tabela 4. Dados experimentais obtidos para análise do teor de glicerol das amostras de biodiesel.

Amostra	Teor de Glicerol		Teor médio de Glicerol		Teor de BD		Teor médio de BD	
	Não purificado (%)	Purificado (%)	Não purificado (%)	Purificado (%)	Não purificado (%)	Purificado (%)	Não purificado (%)	Purificado (%)
C1	0,057	0,011			99,458	99,895		
C2	0,425	0,01	0,3±0,2	0,02±0,02	95,96	99,905	97±2	99,8±0,2
C3	0,361	0,047			96,568	99,553		
P1	0,461	0,196			95,618	98,137		
P2	0	0	0,2±0,2	0,07±0,1	100	100	98±2	99±1
P3	0,216	0			97,947	100		
R1	0,484	0			95,399	100		
R2	0,515	0,075	0,4±0,2	0,040±0,04	95,105	99,287	96±2	99,6±0,4
R3	0,156	0,046			98,517	99,563		
S1	0,297	0,144			97,177	98,631		
S2	0,338	0	0,29±0,05	0,05±0,08	96,787	100	97,2±0,4	99±1
S3	0,248	0			97,643	100		

FONTE: O autor

A resolução ANP Nº 920, de 4 de abril de 2023 preconiza que o teor de ésteres no biodiesel deve ser igual ou superior a 96,5% m/m e o teor de glicerol total deve ser de no máximo 0,2% m/m. Frente aos dados experimentais apresentados na tabela 4, quando comparados com a legislação vigente, entende-se que todas as amostras de biodiesel avaliadas, com exceção da amostra produzida com gorduras residuais, se encontram dentro dos parâmetros de especificação para o teor de ésteres. Já para o teor de médio de glicerol, somente o biodiesel produzido a partir do óleo de soja obtido por prensa ficou dentro do limite permitido para este parâmetro na legislação. Desta forma, todos os biodieseis produzidos foram submetidos ao processo de purificação por resina de troca iônica. Contudo, ainda se faz necessário o uso de outras técnicas de caracterizações para correto entendimento dos teores de ésteres no que diz respeito à presença de mono, di e triacilgliceróis.

4.3 Análise de NMR dos biodieseis produzidos

Os espectros de NMR das amostras de biodiesel foram tratados com o *software* Topspin 4.3.0 para obtenção dos valores de integral para os sinais de interesse presentes nos mesmos. De acordo com GELBARD *et al.* (1995), os sinais referentes ao grupo metoxi presente nos ésteres metílicos a 3,7 ppm de deslocamento químico se apresentam como um sinal simpleto, e o sinal referente ao grupo α -carbonil metileno presente em todos os AG cujo sinal se manifesta em cerca de 2,3 ppm de deslocamento químico se apresenta como um tripleto. Para entender o significado de cada um dos sinais no espectro, primeiramente avalia-se a multiplicidade do sinal. Para tal, deve-se aplicar a regra do “n+1” (BREITMAIER, 1993) onde:

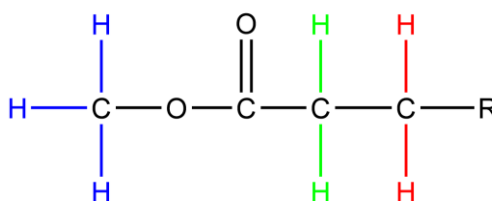
$$n + 1 = n^{\circ} \text{ de sinais} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo n = número de prótons equivalentes em ambiente químico.

Quando se observa a estrutura genérica para ésteres metílicos, tais quais os esperados como resultado do processo de transesterificação do óleo de soja com metanol, tem-se a estrutura representada na figura 8 abaixo. Onde indicado pela cor azul é possível visualizar o ambiente químico para os hidrogênios presentes no grupo

metoxi e indicado pela cor verde, tem-se o ambiente químico para os hidrogênios presentes no grupo α -carbonil metileno. Aplicando a regra de “n+1” *a priori* espera-se que o número de sinais para cada grupo sejam respectivamente 4 e 3, contudo, o sinal de NMR obtido para um certo número de prótons em um mesmo ambiente químico, se dá pela presença de prótons adjacentes, não ultrapassando a distância de três ligações.

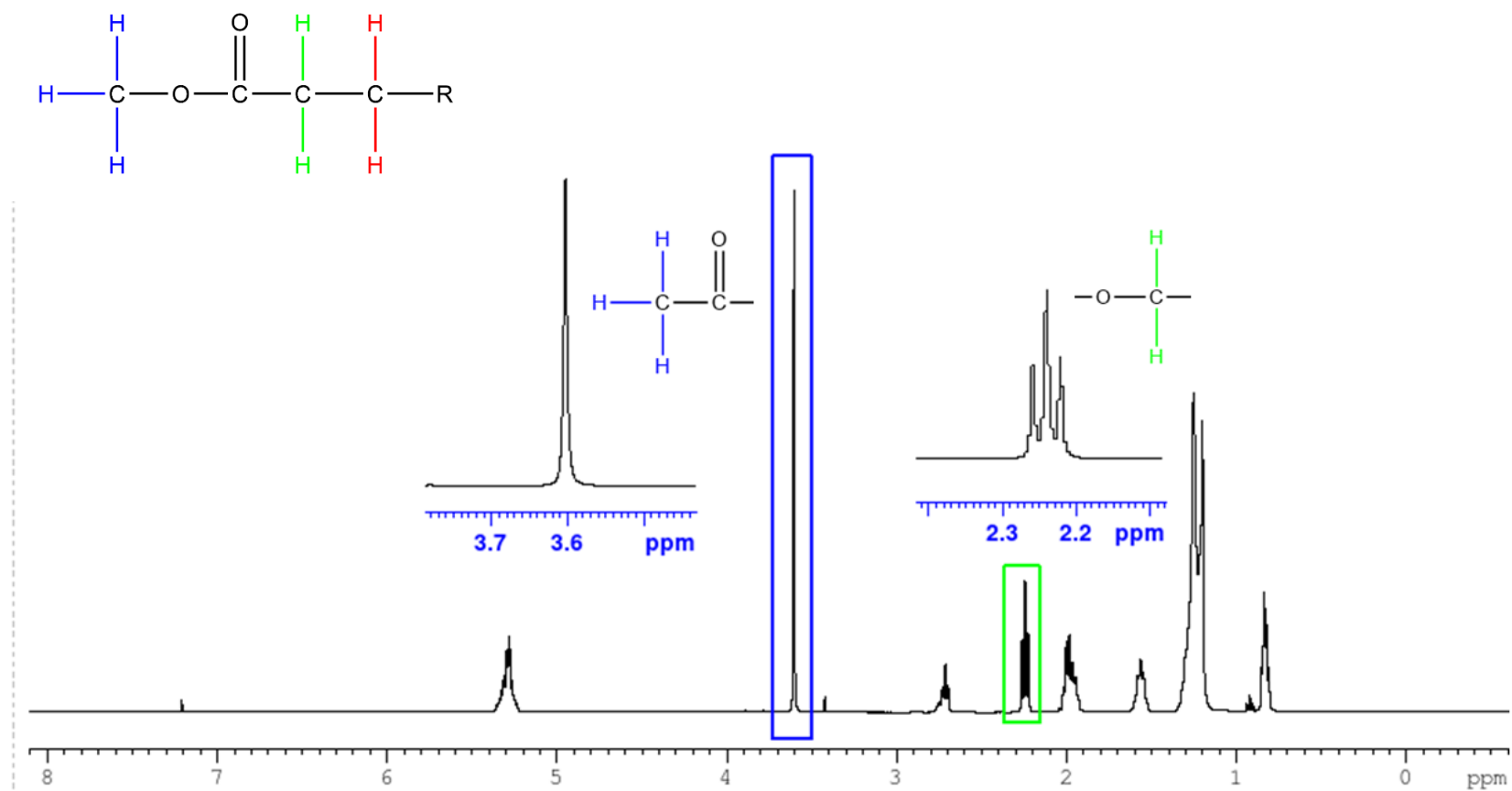
Figura 8. Estrutura genérica para ésteres metílicos



Fonte: O autor

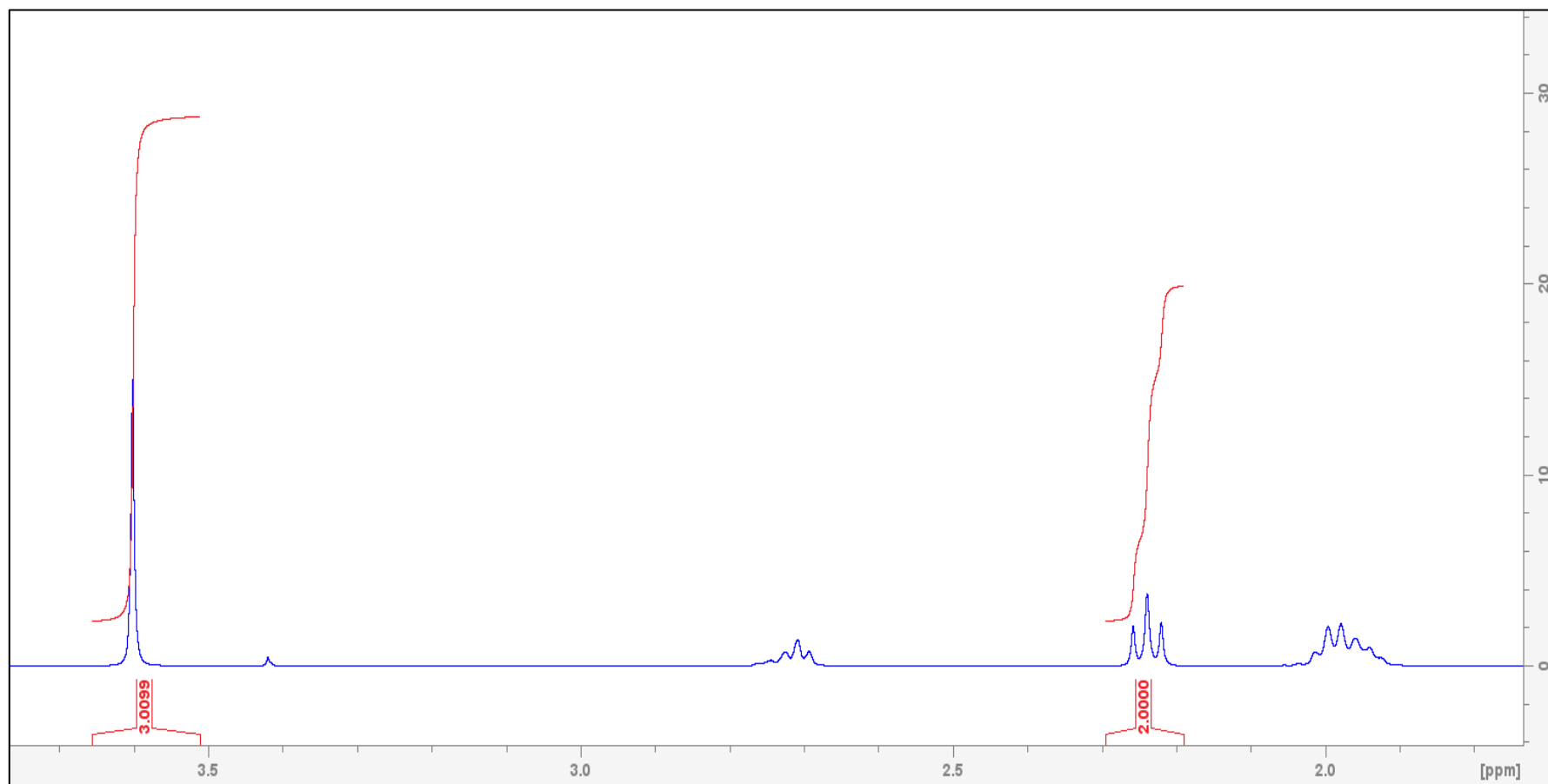
Desta maneira, o sinal obtido para os hidrogênios do grupo metoxi, por se encontrarem há 5 ligações de distância do hidrogênio adjacente, não sofre interferência destes, obtendo um valor de n igual a 0 e tendo como resultado da regra n+1 o valor de número de sinais igual a 1. Já o sinal obtido para os hidrogênios do grupo α -carbonil metileno se dá pela adjacência dos dois hidrogênios indicados pela cor vermelha, mantendo a mesma proporcionalidade para n+1, tendo como resultado o valor 3. Assim, pode-se inferir que os sinais visíveis no espectro tratam de um simpleto e um tripleto respectivamente. Tais resultados podem ser verificados na figura 9. Os valores das integrais de interesse foram calculados e então calibrados de forma que aquela com o menor valor, tivesse um valor de integral igual a 2 conforme é possível visualizar na figura 10 abaixo.

Figura 9. Espectro de NMR para uma amostra de referência de biodiesel entre 0 ppm e 8 ppm.



FONTE: O autor

Figura 10. Cálculo e calibração do valor das integrais dos picos a 3,7 e 2,3 ppm para uma amostra de referência de biodiesel.



FONTE: O autor

Os valores das integrais foram utilizados para a determinação do teor de conversão dos AG, através do uso da equação 6 abaixo, descrita por GELBARD *et al.* (1995):

$$\%Rendimento = \frac{2I_{3,7}}{3I_{2,3}} * 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$I_{3,7}$ corresponde ao valor da integral para o grupo metoxi;

$I_{2,3}$ corresponde ao valor da integral para o grupo α -carbonil metileno.

Os resultados do teor de conversão para as amostras de biodiesel analisadas estão apresentados na tabela 5 abaixo. Considerando que o valor das integrais está diretamente relacionado ao número de hidrogênios ligados a cada carbono, e que não há a possibilidade de obtenção de frações de átomos de hidrogênio, pode-se entender que os valores acima de 2,900 são equivalentes à integral de valor igual a 3,000 e que este desvio ocorre devido a ruídos na obtenção dos resultados pelo equipamento. Desta forma, a proporção de carbonos entre os grupos metoxi e α -carbonil metileno mantém-se igual a 3:2, o que resulta em uma conversão real de 100% dos triacilgliceróis em ésteres.

Tabela 5. Teor de ésteres metílicos presentes nos biodieseis analisados por NMR.

Amostra	$I_{3,7}$	$I_{2,3}$	Rendimento (%)	Rendimento médio (%)
C1	3,000	2,000	100,007	
C2	3,003	2,000	100,113	99,8±0,5
C3	2,978	2,000	99,253	
P1	2,965	2,000	98,833	
P2	2,991	2,000	99,693	99,3±0,4
P3	2,983	2,000	99,420	
R1	2,970	2,000	99,007	
R2	3,007	2,000	100,220	99,6±0,6
R3	2,986	2,000	99,547	
S1	2,986	2,000	99,520	
S2	2,991	2,000	99,687	99,61±0,08
S3	2,989	2,000	99,627	

FONTE: O autor

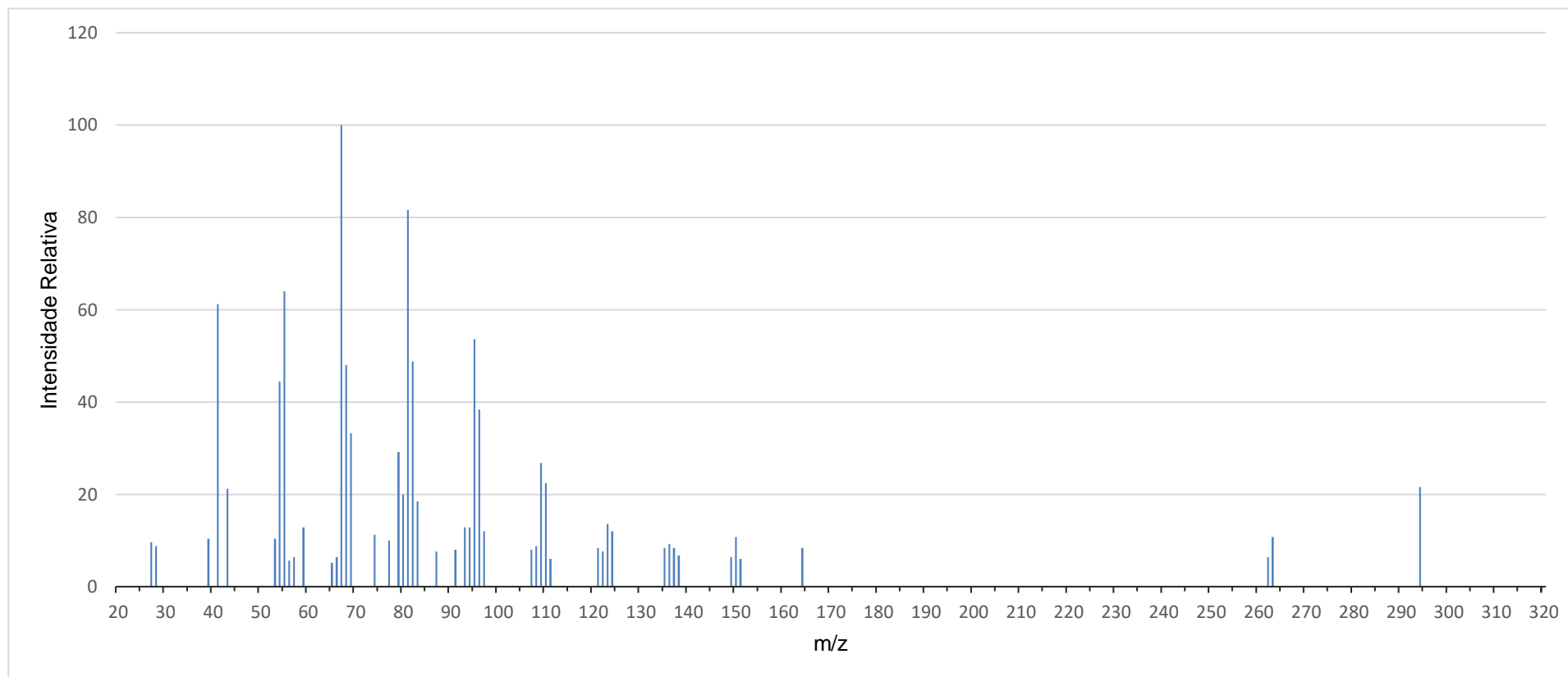
De acordo com a legislação vigente, o teor mínimo de ésteres nas amostras deverá ser igual ou superior a 96,5%, assim sendo, pelo resultado das análises acima descritas, todas as amostras se encontravam dentro dos padrões de controle de qualidade exigidos pela ANP.

4.4 Análise por GC-MS

As análises de GC-MS foram realizadas com o intuito de entender a composição das amostras de biodiesel no que diz respeito ao perfil de ésteres metílicos de AG (FAMES) presentes. Para tal, todas as amostras foram analisadas de forma a separar os compostos presentes nas mesmas por GC e então identificadas pelo uso do detector de espectrometria de massa MS. Os cromatogramas foram tratados pelo uso do *software* GCMS Postrun Analysis permitindo identificar os compostos presentes nas amostras de acordo com seus respectivos tempos de retenção (RT) e estimar o teor de cada um dos compostos. Os espectros de massas foram então utilizados para confirmar a identificação dos compostos presentes nas amostras, de acordo com sua similaridade com biblioteca de espectros disponível.

Para a correta identificação dos FAME presentes nas amostras de biodiesel, foi realizada a análise de uma mistura de padrões, o FAME 37, uma solução padrão que contém 37 FAMEs diferentes. A identificação dos compostos nas amostras foi realizada através da comparação entre os RT de cada FAME do padrão, com os RT dos componentes presentes na amostra, além da comparação dos espectros obtidos para os picos com a biblioteca de espectros Nist.

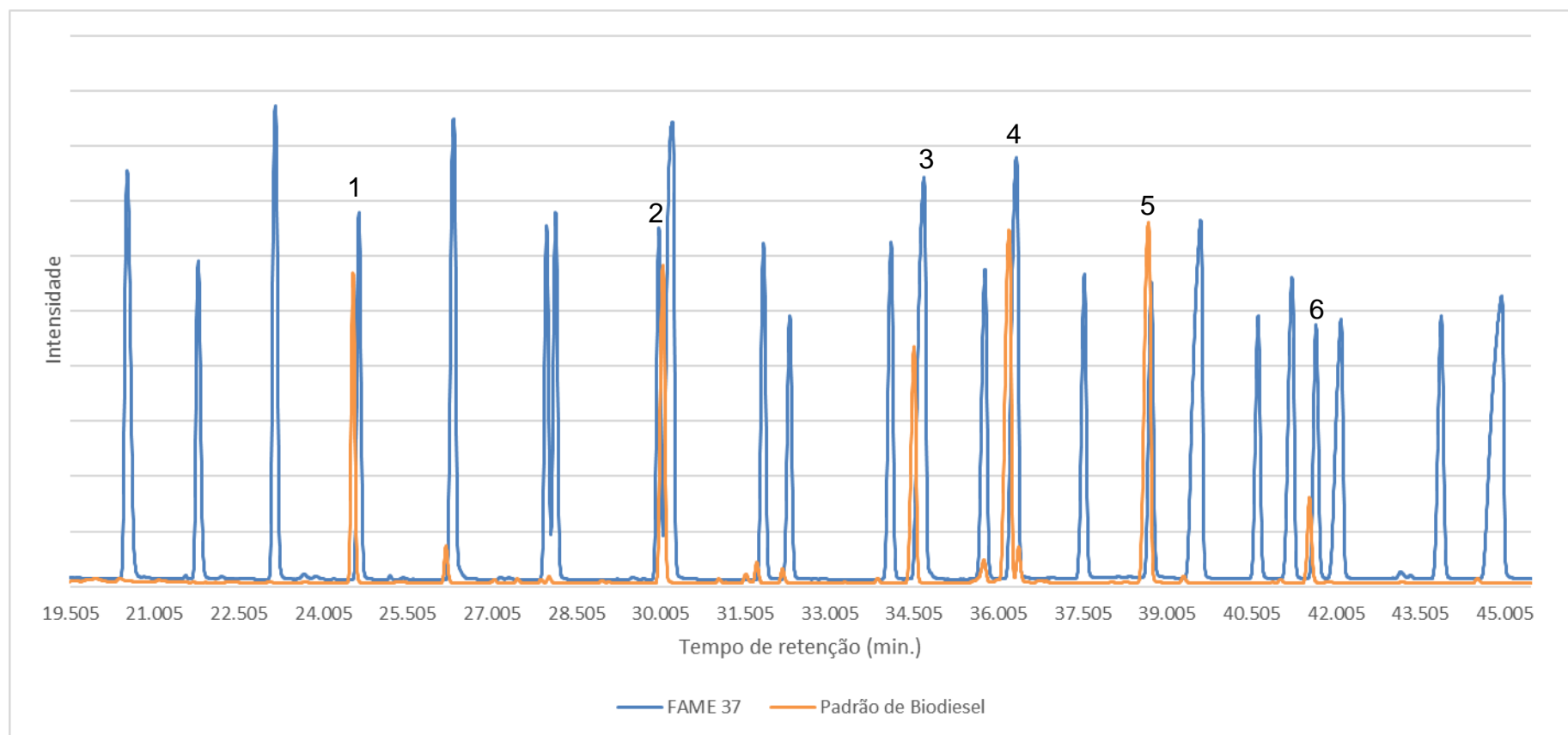
Figura 11. Espectrograma de massas do ácido linoleico obtido na biblioteca de espectros Nist.



FONTE: O autor

Na figura 12 abaixo é possível observar em azul o cromatograma para a análise da solução FAME 37 e em laranja o cromatograma para a análise de uma amostra certificada de biodiesel. A partir do tempo de retenção e da ordem de eluição dos compostos presentes no FAME 37, além do espectro de massas, foi possível identificar os compostos presentes nas amostras.

Figura 12. Sobreposição dos cromatogramas para amostras de FAME 37 e padrão de biodiesel.



1. Ácido tridecanóico; 2. Ácido palmítico; 3. Ácido esteárico; 4. Ácido oleico; 5. Ácido linoleico; 6. Ácido linolênico.

FONTE: O autor

Os cromatogramas foram integrados e os compostos foram quantificados na unidade de % m/m de acordo com a equação 7 abaixo. Os resultados médios encontrados para os teores dos compostos presentes nas amostras estão apresentados na tabela 6. Os teores obtidos para os FAMES nos biodieseis produzidos estão em concordância com o esperado de acordo com a literatura acerca da composição de biodieseis produzidos a partir de óleo de soja (AMARAL, L.; JAIGOBIND, S.; JAIGOBIND, A; 2021).

$$\% \text{Ácido} = \frac{\text{Área do pico do ácido}}{\sum \text{Área dos picos}} * 100 \quad \text{Equação 7}$$

Tabela 6. Teores médios dos FAMES presentes nas amostras de biodiesel.

Amostra	Teores dos FAMES nas amostras (%m/m)				
	Palmítico	Estéarico	Oleico	Linoleico	Linolênico
C	14,01±0,04	6,00±0,09	31,6±0,1	40,6±0,2	7,8±0,1
P	13,6±0,2	7,0±0,2	30,0±0,2	41,0±0,6	8,5±0,3
R	18,59±0,06	9,3±0,2	35,8±0,1	31,8±0,3	4,6±0,2
S	13,93±0,08	6,93±0,08	29,42±0,03	41,7±0,3	8,0±0,2

FONTE: O autor

Ressalta-se que para o cálculo do teor dos FAMES presentes nas amostras, não foi considerado o sinal referente ao tridecanoato de sódio, oriundo do ácido tridecanóico. Este FAME foi usado como um padrão interno, para ajudar na observação de possíveis oscilações do equipamento, portanto, sua presença não se relaciona com a composição dos biodieseis.

4.5 Análise por ICP-OES dos biodieseis produzidos

Os teores de Ca, K, Na, Mg e P foram analisados pela técnica de ICP-OES. Os resultados obtidos para a análise podem ser encontrados na tabela 7. Os valores

previstos para a presença destes elementos em amostras de biodiesel devem ser de 2,5 mg/kg para a somatória dos teores encontrados de sódio e potássio, 2,5 mg/kg para a somatória dos teores encontrados de cálcio e magnésio e de 3,0 mg/kg o teor de fósforo isoladamente. O resultado das somas também estão apresentados na tabela 7 a seguir.

Tabela 7. Concentração de Ca, K, Na, Mg e P nas amostras de biodiesel analisadas por ICP-OES.

Amostra	Concentração (mg/kg)				
	Na	K	Ca	Mg	P
C	57 ± 2	1,23 ± 0,08	0,11 ± 0,02	0,14 ± 0,02	6,3 ± 0,3
P	28,5 ± 1,1	1,028 ± 0,038	0,96 ± 0,07	4,3 ± 0,3	2,84 ± 0,07
R	81,436 ± 10,009	1,42 ± 0,05	0,6 ± 0,2	0,40 ± 0,04	9,1 ± 1,4
S	69,94 ± 19,05	5,4 ± 0,3	5,3 ± 0,3	9,0 ± 0,6	5,4 ± 0,1
Soma	Na + K		Ca + Mg		
C	58,8 ± 1,8		0,26 ± 0,04		
P	29,5 ± 1,2		5,3 ± 0,3		
R	82,86 ± 10,06		1,0 ± 0,3		
S	75,3 ± 19,3		14,2 ± 0,9		

FONTE: O autor

A legislação vigente sofreu algumas alterações no ano de 2023. Anteriormente, os valores limites para as somatórias dos metais Na + K e Ca + Mg eram de 5 mg/kg, e para o teor de fósforo, esse valor era de 10 mg/kg (ANP, 2014), ressalta-se então o fato de que somente neste ano esse valor limite foi diminuído para 2,5 mg/kg e 5 mg/kg respectivamente, quando os ensaios práticos desta dissertação de mestrado já haviam sido finalizados. Os resultados obtidos para a análise dos analitos supracitados nos biodieseis produzidos ficaram quase todos acima dos novos limites impostos pela legislação.

Avaliando os resultados é possível perceber que para as concentrações de Ca e Mg somente os biodieseis C e R satisfazem as condições adequadas. Há de se levar em consideração que os biodieseis C e R são provenientes da mesma fonte de óleo de soja, sendo esta, uma amostra de óleo de soja comercial, previamente tratada por processos de purificações utilizados na indústria, o que serve como indicativo de que

durante os processos de purificação do óleo de soja encontrado em supermercados, alguns íons metálicos têm suas concentrações reduzidas.

Ao observar-se os teores de cada um dos metais isoladamente na tabela 7, nota-se que os teores de potássio possuem valores baixos e que os teores mais discrepantes são os relativos aos teores de sódio. Estes altos teores encontrados em todas as amostras podem ser facilmente justificados pelo uso do catalisador homogêneo metóxido de sódio na reação de transesterificação dos óleos vegetais. O sódio não é removido na etapa de purificação, vez que a resina de troca iônica utilizada tem como intuito a remoção de excessos de metanol, glicerol e de possíveis contaminações por água provenientes do processo produtivo.

Em alternativa ao uso de metóxido de sódio, poder-se-ia explorar em trabalhos futuros a eficiência de resinas de troca iônica como catalisadores heterogêneos, tais quais a resina Amberlyte IR120, proposta por Patiño *et al.*, (2023) em estudo comparativo entre o rendimento de reações de transesterificação para a obtenção de biodiesel pelo uso de catalisadores heterogêneos. Outra maneira mais convencional de reduzir o teor de tais metais e derivados de fósforo no biodiesel é o processo de lavagem, utilizado atualmente em muitas plantas de produção de biodiesel. Os íons metálicos são removidos juntamente com a água, imiscível em biodiesel, reduzindo-se assim a concentração destes no produto acabado (ATADASHI *et al.*, 2011). Na literatura, ainda é possível encontrar processos, que fazem uso de água quente para a lavagem, sendo capaz de remover não só os íons metálicos que se apresentam como sais de AG, mas também excesso de catalisador, excesso do álcool utilizado na reação, glicerina livre residual além de tri-, di- e monoglicerídeos (KARAOSMANOĞLU *et al.*, 1996).

Por fim, avaliando os teores de fósforo, somente a amostra P satisfaz os valores preconizados pela legislação de no máximo 3 mg/kg. Os valores para as amostras C, R e S, que na legislação anterior encontravam-se de acordo com o limite de 10 mg/kg, deixaram de estar dentro do limite máximo permitido pela nova legislação. Como alternativa para redução dos valores de fósforo presentes nas amostras, pode-se realizar o processo de degomagem do óleo de soja que é um processo de lavagem

com solução de ácido fosfórico ou cítrico, seguida de neutralização, que permite a remoção de fosfolipídeos após um passo de centrifugação (GHARBY, 2022). Contudo, o processo de lavagem citado anteriormente para remoção dos metais também poderia ser útil para este caso, que resultaria na lixiviação do fósforo da amostra.

Há de se destacar ainda que o biodiesel S se trata de uma amostra produzida a partir do óleo de soja extraído pelo uso de hexano como solvente. O hexano é um solvente apolar e pode interagir com os grandes fragmentos apolares presentes nas moléculas de fosfolipídeos. Esta característica do solvente, assim como a elevação da temperatura durante o processo de extração, poderia remover alguma quantidade destes lipídeos presentes nos grãos de soja, aumentando seus teores no óleo de soja obtido.

Outro ponto a se considerar, é que o biodiesel R, que foi obtido a partir de uma amostra de óleo residual utilizado em processos de cocção em domicílio apresentou todos os valores para os metais acima dos valores obtidos para a amostra C. Alimentos em contato direto com óleos vegetais em altas temperaturas podem transferir para o óleo alguns compostos químicos, como por exemplo o sódio, que pode ser adicionado à matéria prima pela salga dos alimentos quando em seu preparo para consumo humano.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise da acidez das amostras dos óleos de soja obtidos por diferentes formas demonstra a versatilidade na obtenção da matéria prima para a produção de biodiesel. Detalhes como o cuidado quanto ao armazenamento e transporte dos grãos utilizados nos processos de extração podem influenciar na qualidade do óleo resultante. Para o óleo de soja residual, apesar da evidente possibilidade de uso como insumo industrial, deve-se ter cuidado com o fato de que sucessivas utilizações aumentam a acidez e podem tornar o mesmo impróprio para uso sem tratamento prévio. O óleo de soja comercial, apesar de ser o que apresenta melhores valores de acidez, obviamente não é a alternativa de melhor retorno econômico, vez que segue padrões para uso alimentício, que exigiu etapas de purificação e adequação à legislação, que tornam seu custo de produção mais alto. Tal óleo foi utilizado neste trabalho a título de comparação com os demais óleos de soja utilizados como insumo na produção de biodiesel.

As análises de IR apontam teores de conversão acima daqueles que a legislação exige. As análises foram realizadas em equipamento dedicado para este tipo de amostra, e calibrado para análise de AG e glicerol. A técnica possui potencial para controle de qualidade e/ou acompanhamento rápido dos processos de obtenção do biodiesel, e pode ser usada como uma opção de avaliação preliminar do biodiesel produzido na fazenda, para uso em seus tratores e caminhões. A técnica de NMR apontou taxas de conversão acima do demandado pela legislação, além de servir como indicativo não só da conversão de triacilgliceróis em FAMES, mas como da presença de compostos intermediários da reação de transesterificação destes triacilgliceróis. Apesar de não ser uma técnica utilizada corriqueiramente, foi possível explorar sua validade enquanto método analítico para o que foi proposto.

O uso de catalisadores homogêneos a base de metais como sódio e potássio, podem elevar as concentrações destes metais no biodiesel. As análises de ICP-OES foram eficientes em apontar as concentrações de metais nos biodieseis produzidos, informação de extrema importância, pois possibilitou o conhecimento da necessidade da adição de uma etapa de lavagem do produto, a fim de evitar danos e entupimentos

dos motores. Além disso, estudos futuros que avaliem o uso de catalisadores não homogêneos ou de catalisadores enzimáticos, que não contenham os metais avaliados neste trabalho podem trazer informações interessantes para esta área do conhecimento.

A análise de GC apontou que a composição das amostras de biodiesel se encontrava dentro do esperado de acordo com a literatura. Foi possível observar que o método aplicado é bastante útil para elucidação da composição química das amostras e se torna ainda mais eficaz quando associado ao detector de MS, visto que este facilita a identificação inequívoca dos compostos através da comparação dos espectros obtidos com a biblioteca de espectros disponível no *software* utilizado.

O óleo de soja obtido por prensagem a frio em sua forma crua, apresenta boas perspectivas de investimento de estudos futuros, vez que seus resultados prévios foram satisfatórios e este elimina as etapas de purificação frente ao óleo comercial, sendo este um processo que leva ao aumento dos custos de produção do óleo de soja e conseqüentemente de comercialização do biodiesel. Quanto ao óleo obtido por extração com hexano, para além dos gastos envolvendo a aquisição de solventes e do processo ser nada atrelado à química verde, há ainda gastos energéticos para o processo de extração. Além disso, o farelo obtido como resíduo desta extração perde seu valor enquanto matéria prima para produção de rações por exemplo, devido ao contato físico com o solvente.

Em comparativo ao óleo residual, há uma preocupação em controlar a acidez da amostra, vez que os consumidores do óleo, em suas residências e estabelecimentos, aplicam este insumo para cocção de diferentes alimentos, que podem acrescentar umidade e resíduos diversos ao material. Assim, por vezes seria necessário adicionar etapas de filtração, secagem e neutralização da acidez dos montantes de óleo, para que ele estivesse dentro dos padrões necessários para a produção de biodiesel. Embora o ponto da sustentabilidade seja favorecido com o uso desta matéria prima na produção de biodiesel, há também de se pensar em um ponto de vista logístico, que pode se tornar um entrave, frente ao fato de que seria necessária a realização da

coleta das amostras em diversos pontos, de maneira a obter volume de óleo residual suficiente para a produção de uma quantidade considerável de biodiesel.

6 CONCLUSÕES

Conclui-se que existe viabilidade técnica para a produção de biodiesel de óleo de soja obtido de diferentes fontes. O óleo extraído por prensa e o óleo residual são os mais promissores para este fim, o primeiro podendo ser viável para o uso em máquinas de fazendas produtoras de soja devido a disponibilidade do material para extração do óleo. Já o segundo, talvez futuramente, para uso em caminhões de órgãos públicos locais, como prefeituras, após necessárias campanhas de conscientização da população local. Para ambos os insumos, o ajuste de processo que este estudo aponta como mais importante é a adição da etapa de lavagem para remoção de metais e de fósforo do biodiesel antes de sua utilização.

REFERÊNCIAS

1. **A.O.C.S. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY**. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society* (AOCS – Ca 5a 40). 2017.
2. **A.O.C.S. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY**. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society* (AOCS- cd 8 – 53). 2013.
3. **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP)**. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2013. 2013a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=66833#Se__o_4>. Acesso em 28 jan 2021.
4. **AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP**. Resolução ANP nº 45/2014. (2014). Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>. Acesso em <28/08/2023>.
5. **AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP**. (2016). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/pg=17680&m=5%>. Acesso em <25/09/2022>.
6. **AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP**. Resolução nº 920, de 4 de abril de 2023 (2023). Disponível em: <http://www.anp.gov.br/pg=17680&m=5%>. Acesso em <27/08/2023>.
7. **ALAMAR, P.D.; CARAMES, E.T.S.; POPPI, R.J.; PALLONE, J.A.L.** (2020). *Detection of fruit pulp adulteration using multivariate analysis: comparison of NIR, MIR and data fusion performance*. *Food Anal. Methods*, 13, 1357–1365.
8. **AMARAL, L.; JAIGOBIND, S.; JAIGOBIND, A.** (2021). Dossiê técnico: óleo de soja. Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, pg. 4.
9. **AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY**. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official method Cc 7-25].
10. **ARANDA, D. A. G., SANTOS R. T. P., TAPANES N. C. O., RAMOS A. L. D., ANTUNES O. A. C.**; *Acid Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids*. *Catal Lett* (2008), 122:20-25.
11. **ARAÚJO, C. S.; MACEDO, L. L.; TEIXEIRA, L. J. Q.** *Evaluation of mid-infrared spectra associated with chemometrics for the determination of physicochemical properties during fermentation of a new strawberry-based beverage with water kefir grains*. *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 123, 2023.

12. **ASTM International**. *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. *Annual Book of ASTM Standards*, 2007, Vol. 05.03, ASTM D4951-02.
13. **ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A.** *Biodiesel separation and purification: A review*. *Renewable Energy*, v. 36, n. 2, p. 437-443, 2011. ISSN 0960-148.
14. **BRASIL**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n. 795, de 15 de dezembro de 1993. Aprova as normas de identidade, qualidade, embalagem, marcação e apresentação do óleo e do farelo de soja. Diário Oficial da União, Brasília, 20 dez. 1993. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=abreLegislacaoFederal&chave=50674&tipoLegis=A>. <Acesso em: 22 set. 23>.
15. **BRASIL**. Conselho Nacional De Política Energética. Resolução 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, 29 de Outubro de 2018. Disponível em: https://antigo.mme.gov.br/documents/36074/265770/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/03661cf7-007d-eb99-10b4-61ee59c30941. Acesso em: <25 set. 23>
16. **BRASIL**. Conselho Nacional De Política Energética. Resolução Nº 16, de 29 de Outubro de 2018. Altera a Resolução CNPE nº 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. Brasília, 28 de Março de 2023. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/despacho-do-presidente-da-republica-473383252>. <Acesso em: 25 set. 23>
17. **BRASIL, A. N.** Otimização do processo de transesterificação de óleos vegetais em reatores ultrassônicos pelo emprego de catalisadores heterogêneos. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015, 143 p.
18. **BREITMAIER, Eberhard**. *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry: A Practical Guide*. 3. ed. Wiley, 1993. 265 p. ISBN 0471937452.
19. **CARDOSO, L. G. V.; BARCELOS, M. F. P.; OLIVEIRA, A. F.; PEREIRA, J. A. R.; ABREU, W. C.; PIMENTEL, F. A.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, M. C. A.** Características físico-químicas e perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas no Sul de Minas Gerais – Brasil. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, p. 127-136, 2010.
20. **CARRÃO-PANIZZI, M. C.; CRANCIANINOV, W. S.; MANDARINO, J. M. G.** Índice de solubilidade de nitrogênio e índice de dispersibilidade de proteína, em cultivares de soja semeadas em Londrina e Ponta Grossa, PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 4., 2006, Londrina. Resumos... Londrina: Embrapa Soja, 2006. p. 132-133.

21. **CELLA, R. C. F. et al.** Comportamento Do Óleo De Soja Refinado Utilizado Em Fritura Por Imersão Com Alimentos De Origem Vegetal. *Ciência E Tecnologia De Alimentos*, Campinas, V. 2, N. 22, P.111-116, maio 2002.
22. **CHRISTIE, W. W.** *Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. Advances in Lipid Methodology*, p. 69–111, 1993.
23. **CORDEIRO C. S.; SILVA F. R.; WYPYCH F.; RAMOS L. P.** (2011) Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, 34 - 3, 477-486.
24. **DIB, F. H.** Produção de Biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto - gerador. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2010.
25. **CHAVES, E. S.; DOS SANTOS, E. J.; ARAÚJO, R. G.O.; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J.** *Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. Microchemical Journal*, Volume 96, 2010, 71-76.
26. **EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION.** *Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl ester (FAME) - Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)*. EN 14538, 2006.
27. **EVANGELISTA, J. P. C.** (2011) Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de farelo de arroz utilizando KI/Al₂O₃. Natal, 2011. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Química.
28. **FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R. E BORDADO, J.M.**; *Production of biodiesel from waste frying oils. Waste Management* (2006), 26:487-494.
29. **FERRARI, R. A. E.; SOUZA, W. L.** Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, v.32, n.1, p.106-111, 2009.
30. **FERREIRA, E. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. S.** Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare Mart*). *Alimentos e Nutrição*, v. 19, n. 4, p. 427-433, 2008.
31. **FLORES, D. W. M.; COLNAGO, L. A.; FERREIRA, M. D.; SPOTO, M. H. F.** *Prediction of Orange juice sensorial attributes from intact fruits by TD-NMR. Microchemical Journal*, v. 128, p. 113-117, 2016.
32. **GAI, J.** (1997) *Soybean Breeding. In: Gai, J. Plant Breeding. Crop Sciences. China: Agricultural Press: 207–251.*

33. **GAI, J.; GUO, W.** *History of maodou production on China. In: Second International Vegetable Soybean Conference: 41– 47.* Washington.
34. **GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R.M. et al.** *¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. J. Am. Oil. Chem. Soc, 72, 1239–1241 (1995).*
<https://doi.org/10.1007/BF02540998>
35. **GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M.** *Physicochemical properties of isolated soy proteins from normal, broken or damaged seeds. Journal of Food Science, v. 57, n. 6, p. 1378-1381, 1992.*
36. **GHARBY, S.** *Refining Vegetable Oils: Chemical and Physical Refining. Scientific World Journal, 2022 Jan 11;2022:6627013. doi: 10.1155/2022/6627013. PMID: 35069038; PMCID: PMC8767382.*
37. **INSTITUTO ADOLFO LUTZ.** Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. Sao Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.
38. **IQBAL, J.; CARNEY, W.; LACAZE, S.; THEEGALA, C.** *Metals Determination in Biodiesel (B100) by ICP-OES with Microwave Assisted Acid Digestion. The Open Analytical Chemistry Journal, v. 4, p. 18-26, 2010.*
39. **JONES, Mark.** "Gas Chromatography-Mass Spectrometry". *American Chemical Society.* Disponível em:
<https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/gas-chromatography-mass-spectrometry.html> <Acesso em: 28/09/2023>
40. **JORGE, N.** Química e tecnologia de óleos vegetais. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009. v. 1. 165 p
41. **KALGHATGI, G.; LEVINSKY, H.; COLKET, M.** *Future transportation fuels. Progress in Energy and Combustion Science, v. 69, p. 103-105, 2018.*
42. **KARAOSMANOĞLU, F.; BARISÜ CİĞIZOĞLU, K.; TÜ TER, M.; ERTEKIN, S.** *Investigation of the refining step of biodiesel production. Energ. & Fuels, v. 10, 1996, 890 – 895.*
43. **KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.** *The Biodiesel Handbook. AOCS Press (2005).*
44. **KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. & RAMOS, L. P.** Manual De Biodiesel. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
45. **LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR; J. G.** *Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2006), 245:132-140.*

46. **MANDARINO, J. M. G.; BRUEL, F. H.; SÁ, M. E. L.** Propriedades físico-químicas da soja. Informe Agropecuário, v. 27, n. 239, p. 22-26, 2006.
47. **MARCHETTI J.M., ERRAZU A.F.** *Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass and Bioenergy* (2008), 32:892- 895.
48. **MARCHETTI J.M., M.V.U., Errazu A.F.** *Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2007), 11:1300-1311.
49. **MARTINS, HERBERT & CARVALHO, A. M.** Biodiesel: produção e desafios. Belo Horizonte: Sempre, 2007.
50. **MONTEIRO, M. R. et al.** *Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. Talanta* 2009;78:660–4.
51. **NG, M. H, YUNG, C. L.** *Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterisation of palm biodiesel and its blends. Fuel* 2019; 257:116008.
52. **NÖLTE, J.** *ICP Emission Spectrometry, A practical Guide; Willey-VCH: Weinheim,* 2003, 267 p.
53. **OLIVEIRA, S. M. M.; COSTA, B., J.** (2006) Produção de biodiesel. Dossiê técnico, Instituto de Tecnologia do Paraná.
54. **OSAKI, M.; BATALHA, M. O.** Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. Revista DAE, v. 13, p. 1-3, 2011.
55. **PARENTE, E. J. S.** Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
56. **PETRY, C. F.** Determinação de Elementos Traços em Amostras Ambientais por ICP-OES. 2005. 90. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
57. **PITTA JUNIOR, O. S. R. et al.** Reciclagem do Óleo de Cozinha Usado: uma Contribuição para Aumentar a Produtividade do Processo. 2nd *INTERNATIONAL WORKSHOP. ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION. 2.*, 2009, São Paulo. ANAIS. São Paulo, 2009.
58. **PLÁ, J. A.** Histórico do biodiesel e suas perspectivas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, julho de 2003.
59. **POUZET, A.** *Presentation of some results of the Concerted Action on the management of oilseed crops in the European Union. OCL Oleagineux Corps Gras Lipides*, v. 6, n. 1, p. 6-21, 1996.
60. **POYATO, C.; ANSORENA, D.; NAVARRO-BLASCO, I.; ASTIASARÁN, I.** *A novel approach to monitor the oxidation process of different types of heated oils by*

using chemometric tools. *Food Research International*, v.57, p.152-161, mar. 2014.

61. **RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.** *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel* (2005), 84:335–340.
62. **RAMOS, L. P. et al.** Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual Química*, vol. 3, nº 5, pp. 385-405, 2011. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.
63. **REIS, M. F. P. et al.** Destinação de Óleos de Fritura. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. Anais. Belo Horizonte: Abes, 2007. p. 1-5.
64. **SANTOS, O.S.** (1988) A cultura da soja – Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Editora Globo. 329 p.
65. **SENADO FEDERAL.** Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <https://legis.senado.leg.br/norma/570546/publicacao/15766617> <Acesso em: 18 set. 2023>
66. **SILVA, J. J. M.; ROGEZ, H.** Avaliação da estabilidade oxidativa do óleo bruto de açaí (*Euterpe oleracea*) na presença de compostos fenólicos puros ou de extratos vegetais amazônicos. *Química Nova*, v. 36, n. 3, p. 400-406, 2013.
67. **SILVA, V.** (2015) Biodiesel e Biocombustível: Como fazer biodiesel? Disponível em: <http://valterbio.blogspot.com.br/>.
68. **SOLOMONS, T.W.G. E FRYHLE, C.B.** (2002) *Química Orgânica*, 7º ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol. I, pp. 405-421, Vol. II, p. 85-100.
69. **SPARKMAN, O. D.; PENTON Z.; KITSON, F. G.** *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide.* 1996, Academic Press. ISBN 978-0-08-092015-3.
70. **ST ANGELO, A.J.** (1996). *Lipid oxidation in foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 36: 175–224.
71. **STENERSON, K.** Application Report 400. Supelco, 2006. Disponível em: <https://gcms.cz/labrulez-bucket-strapih3hsaga3/application::paper.paper/t006400.pdf>. <Acesso: 15 set. 2023>
72. **URBAN, P.L.** 2016. *Quantitative mass spectrometry: an overview. Phil. Trans. R. Soc. A* 374: 20150382.
73. **VAN DUYNHOVEN, J.; VODA, A.; WITEK, M.; VAN AS, H.** *Time-domain NMR applied to food products. Annual reports on NMR spectroscopy*, 69, p. 145-197, 2010.

74. **WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z.** *Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. Energy Conversion and Management* (2007), 48:184-188.
75. **WOODS, G.D.; FRYER, F.I.** *Direct elemental analysis of biodiesel by inductively coupled plasma–mass spectrometry. Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, 389, 753-761.
76. **WRIGHT, H.J., SEGUR, J.B., CLARK, H.V. et al.** *A report on ester interchange. Oil Soap* 21, 145–148 (1944)
77. **XIE, W.; LI, H.** (2006) *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255, 1–9.
78. **XIMENES, L. F.; COÊLHO, J. D.** *Agropecuária: Soja. Fortaleza: BNB, ano 8, n. 287, maio 2023. (Caderno Setorial Etene).*
79. **ZEFERINO, M; RAMOS, S. de F.** *Mercado Mundial de Óleos Vegetais: panorama e perspectivas. Análises e Indicadores do Agronegócio, São Paulo, v. 18, n. 5, p. 1-8, maio 2023.*
80. **ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P.** (Coords.). *Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 589-625.*
81. **ZHANG, W. B.** (2012). *Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6048-6058.
82. **ZUCATTO, L. C. et al.** *Cadeia Reversa do Óleo de Cozinha: Coordenação, Estrutura e Aspectos Relacionais. Rev. adm. emp., São Paulo, v. 53, n. 5, p.442-453, set. 2013.*