

Pontifícia Universidade Católica de Goiás

Programa de Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas

ANÁLISE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SÍNTESE DE
GLICERÍDEOS DE ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO
ATRAVÉS DE ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA

Lucas Camilo Silva

2017

ANÁLISE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SÍNTESE DE
GLICERÍDEOS DE ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO
ATRAVÉS DE ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA

Dissertação de Qualificação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Produção e
Sistemas da Pontifícia Universidade
Católica de Goiás, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Produção e
Sistemas.

Orientador: Clarimar J. Coelho, Dr.

Lucas Camilo Silva

Março de 2017

S586a	<p>Silva, Lucas Camilo</p> <p>Análise do processo de produção de biodiesel e síntese de glicérides de ácidos graxos residuais de transesterificação através de análise por espectroscopia[manuscrito]/</p> <p>Lucas Camilo Silva.-- 2017.</p> <p>89 f.; il. 30 cm</p> <p>Texto em português com resumo em inglês</p> <p>Dissertação (mestrado) -- Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Produção e Sistemas, Goiânia, 2017</p> <p>Inclui referências f. 83-89</p> <p>1. Biodiesel - Produção. 2. Ácidos graxos. I.Coelho, Clarismar José. II.Pontifícia Universidade Católica de Goiás. III. Título.</p> <p>CDU: 665.75(043)</p>
-------	---

ANÁLISE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SÍNTESE DE
GLICERÍDEOS DE ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO
ATRAVÉS DE ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA

Lucas Camilo Silva

Esta defesa julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção e Sistemas, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas da Pontifícia Universidade Católica de Goiás em Março de 2017.

Prof. Dr. Ricardo Luiz Machado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas

Banca Examinadora:

Prof. Clarimar José Coelho, Dr.

(Orientador)

Prof. Gustavo Teodoro Laureano, Dr.

Prof. Solange da Silva, Dra.

Prof. José Elmo de Menezes, Dr.

Março 2017

José Coelho, Clarimar, et al.

Pontifícia Universidade Católica de Goiás, MEPROS, Nome do Programa. Mestrado em
Engenharia de Produção de Sistemas. Doutor.

Camilo, Lucas.

ANÁLISE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SÍNTESE DE GLICERÍDEOS DE ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E ESPECTROSCOPIA

[Manuscrito] / Lucas Camilo Silva. – 2017. Defesa (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas, 2017. “Orientador: Prof. Dr. Clarimar José Coelho”. 1. Produção de biodiesel. 2. Ressonância Magnética Nuclear (Química Analítica). 3. Esterificação de glicerol. I. Camilo, Lucas. Pontifícia Universidade Católica de Goiás, MEPROS, Programa de Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas.

Mestre.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família e em especial à minha esposa Roseli Camilo pela paciência, companheirismo e dedicação sendo minha inspiração e motivação a perseverar nesta conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me guiar e iluminar meu caminho.

Pela minha esposa por caminhar a meu lado, me motivar e incentivar a ter perseverança.

Pelos meus pais Jurandir de Sousa Silva e Aparecida de Fátima Borges Silva que sempre me incentivaram a buscar nos estudos meu crescimento profissional e pessoal, sem jamais esquecer dos valores cristãos e éticos.

Pelos meus irmãos Augusto Camilo da Silva Neto e Letícia Aparecida Silva pelo apoio e incentivo em momentos de desânimo.

Pelo Dr Gustavo Teodoro Laureano por auxiliar na coleta e tratamento dos dados obtidos por espectroscopia.

Pelo meu Orientador Professor Dr. Clarimar José Coelho e Coorientador Professor Dr. Igor Savioli Flores pela dedicação, orientação e apoio neste processo de desenvolvimento acadêmico.

Aos meus colegas de mestrado e professores por me auxiliarem nesta caminhada e pela disposição em orientar sobre as melhores formas de trabalho.

Pela FAPEG por me contemplar com bolsa estudantil ajudando assim no custeio das mensalidades.

Às bancas organizadoras dos congressos de ciência e tecnologia da PUC e SIMPOI 2016 por aceitarem meus trabalhos para publicação viabilizando assim o cumprimento de minhas horas extra curriculares.

Resumo da Dissertação apresentada ao MEPROS/ PUC Goiás como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Produção e Sistemas (M.Sc.)

ANÁLISE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SÍNTESE DE GLICERÍDEOS DE ÁCIDOS GRAXOS RESIDUAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DE ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA

Lucas Camilo Silva

Março/2017

Orientador: Professor Dr. Clarimar José Coelho

RESUMO

A complexidade de processos de produção de biodiesel através de transesterificação alcalina gera compostos indesejáveis. O objetivo deste trabalho é analisar o processo de produção de biodiesel ao longo das etapas e propor metodologias analíticas baseadas em Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e espectroscopia visto que estas demandam menor tempo para análise e forneçam informações confiáveis de vários parâmetros. Ácidos graxos residuais e glicerol produzido durante a transesterificação de óleos para produção de biodiesel podem ser matérias-primas para síntese de glicerídeos através de reação de esterificação, uma alternativa tecnológica para agregar valor ao biodiesel no mercado. Este trabalho apresenta uma condição reacional de fácil controle para síntese de glicerídeos. Utilizou-se glicerol e ácidos graxos oriundos da produção de biodiesel e ácido graxos puros de soja e glicerol padrão farmacêutico para avaliação da esterificação de ácidos graxos com glicerol. Para análise dos resultados de NMR fez-se planejamento fatorial onde confirmou-se aumento gradativo de concentração de glicerídeos em todas bateladas chegando a ter-se um total de 94,65% de formação de glicerídeos. Avaliou-se a esterificação de metilésteres (ME) presentes na oleína onde verificou-se que a utilização de glicerol padrão farmacêutico e Ácido Metatoluenosulfônico M.S.A. foi a melhor rota reacional onde apenas 16,50% do ME não foi consumido para geração de glicerídeos. Fez-se avaliação das etapas do processo de produção de biodiesel e análise de parâmetros de qualidade através de NMR onde foi possível encontrar contaminantes na matéria-prima e determinar resultados de qualidade do biodiesel. Fez ainda análise de glicerol padrão farmacêutico por espectroscopia. Para tratamento dos dados de espectroscopia, montou-se modelo de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e verificou-se os resultados através do cálculo do Erro Médio Quadrático de Previsão

(RMSEP). Verificou-se que a utilização de 20 componentes para construção do modelo observou-se valores de RMSEP variando entre o maior valor referente ao parâmetro cor e o menor para a análise de acidez sendo 0,5659 e 0,00115 respectivamente, valores baixos que indicam que o modelo apresentou-se satisfatório para predição dos resultados de qualidade. Concluiu-se que a síntese de glicerídeos através de reação entre o glicerol e ácidos graxos ocorreram de maneira significativa. Técnicas de NMR e Espectroscopia apresentam potencial para avaliação de qualidade e rota reacional para produção de biodiesel e síntese de glicerídeos através de esterificação de ésteres e ácidos graxos assim como para análises de controle de qualidade de glicerol padrão farmacêutico.

Palavras-chave: Biodiesel, esterificação, glicerol, ressonância magnética nuclear, espectroscopia.

ABSTRACT

The complexity of biodiesel production processes through alkaline transesterification generates undesirable components to the process and increases the cost of quality control. The objective of this study is to analyze the biodiesel production process throughout the intermediate stages and propose analytical methodologies based on Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and spectroscopy since these demanding less time for analysis and provide reliable information on various parameters without requiring large laboratory structure. The residual fatty acids and glycerol produced during transesterification of oils to biodiesel production can be raw material for glycerides synthesis by esterification reaction, an alternative technology to aggregate the biodiesel market. This paper presents an alternative to add value to these two byproducts under reaction conditions to easy control. It was used glycerol and fatty acids derived from the production of biodiesel and pure soybean fatty acid and glycerol pharmaceutical standard for evaluation of esterification with glycerol of fatty acids. For analysis of the NMR results was used factorial experimental design where was confirmed the gradually increasing concentration of glycerides in all batches getting to have 94.65% of glycerides formation when the catalyst used Methanesulfonic acid (M.S.A.) for reaction between Soybean distilled fatty acids (A.G.D.S.) and pharmaceutical standard glycerol. Was evaluated the esterification of Methyl Esters (ME) present in olein where it was found that the use of glycerol and standard pharmaceutical M.S.A. was the best reaction route where only 16.50% of the ME was not consume to generate glycerides. There was evaluation of the stages of the biodiesel production process and analysis of quality parameters by NMR where was possible to find contaminants in the raw material and determine the biodiesel quality results. Was make analysis of the standard glycerol pharmaceutical by

spectroscopy. For the treatment of the spectroscopy data, the PLSR model assembled and the results verified by the RMSEP calculation. It verified that the use of 20 components to construct the model showed RMSEP values ranging from the highest value referring to Color parameter and the lowest for the acidity analysis being 0.5659 and 0.00115 respectively, low values indicating that the model was satisfactory for predicting the quality results. It concluded that the synthesis of glycerides through reaction between glycerol and fatty acids occurred significantly. NMR and Spectroscopy techniques present potential for quality evaluation and reaction route for biodiesel production and synthesis of glycerides through esterification of esters and fatty acids as well as for quality control analyzes of glycerol pharmaceutical standard.

Keywords: Biodiesel, esterification, glycerol, nuclear magnetic resonance, spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 1: Processo de produção e purificação de biodiesel através de catalisador derivado de hidróxido metálico. Elaborado pelo autor.	8
Figura 2: Fluxograma simplificado do processo de purificação da fase mais densa obtida após reação de transesterificação via catálise em meio alcalino. Elaborado pelo próprio autor.	10
Figura 3: Representação simplificada da reação de transesterificação. Fonte: (Marques et al. 2008).	11
Figura 4: Reação de transesterificação utilizando catalisador alcalino. Fonte: (Garcia 2006).	12
Figura 5: Formação de monoalquilésteres em cada Passo de reação de transesterificação catalisada em meio alcalino. Fonte: Adaptado de Stritwieser 1992.	13
Figura 6: Mecanismo reacional de esterificação de ácidos graxos utilizando catalisador ácido.	16
Figura 7: Etapas da produção e purificação de biodiesel e glicerina comercial indicando a utilização dos subprodutos para reagirem entre si e formarem glicerídeos. Elaborado pelo próprio autor.	18
Figura 8: Representação de espectro para metanol utilizado no processo de produção de biodiesel indicando a presença de água.	36
Figura 9: Espectros de metanol do processo de produção de biodiesel analisados indicando a presença de compostos.	37

Figura 10: Espectro de três diferentes matérias-primas para produção de biodiesel indicando a presença de DAG em diferentes proporções.	37
Figura 11: Indicação da concentração estimada de TAG e DAG em diferentes matérias-primas.	38
Figura 12: Espectros de misturas de diferentes proporções de óleo de soja, óleo de algodão e gordura animal, sendo em cada lote utilizada uma proporção diferente.	39
Figura 13: Identificação no espectro de NMR de dois tipos diferentes de MAG.	41
Figura 14: Representação de um espectro de NMR evidenciando a identificação de glicerídeos segundo cada hora de reação.	42
Figura 15: Representação sobre os hidrogênios moleculares identificados.	42
Figura 16: Gráficos da variações de influência dos efeitos de cada fator para análise da esterificação de ácidos graxos com glicerol.	48
Figura 17: Gráficos de interação entre os fatores utilizados para esterificação de ácidos graxos e glicerol.	50
Figura 18: Gráfico de cubo contemplando as médias das respostas, os efeitos distribuídos nos eixos dimensionais e respectivos níveis de cada fator.	51
Figura 19: Gráficos de interações para reação de esterificação de ME.	54
Figura 20: Gráficos dos efeitos dos fatores para reação de esterificação de ME.	55
Figura 21: Gráficos da média das respostas dos fatores para reação de esterificação de ME.	56

Figura 22: Variação dos resultados de RMSEP de acordo com a variação do número de componentes para o modelo PLSR construído.60

Lista de Tabelas

Tabela 1: Planejamento para reação de síntese de glicerídeos a partir de ácidos graxos e glicerol em reação catalisada por ácido orgânico.	19
Tabela 2: Parâmetros de qualidade de glicerol padrão farmacêutico e respectivas metodologias analíticas oficiais.	25
Tabela 3: Resultados de acilglicerídeos no biodiesel final de cada batelada analisada. Onde * indica obstrução do sinal analítico.	40
Tabela 4: Resultados de concentração de glicerídeos de amostras tomadas a cada hora após determinado tempo reacional.	43
Tabela 5: Ordenação das bateladas considerando o total de glicerídeos formados.	45
Tabela 6: Planejamento fatorial agregando valor a cada nível de cada fator.	46
Tabela 7: Distribuição dos fatores em cada experimento segundo atribuição a cada nível de cada fator considerando os dois maiores valores de concentração de glicerídeos.	47
Tabela 8: Resultado dos efeitos referentes a cada fator.	47
Tabela 9: Resultados de concentração de ME após reação de oleína em cada batelada seguindo ainda as atribuições dadas a cada fator e nível.	52
Tabela 10: Resultados dos efeitos dos fatores para reação de esterificação do ME presente na oleína.	53
Tabela 11: Padrões de qualidade e análises de glicerol farmacêutico segundo metodologias oficiais.	57

Tabela 12: Resultados obtidos através de metodologias analíticas estabelecidas internacionalmente para controle de qualidade de glicerol.58

Tabela 13: Resultados do RMSEP calculados para cada parâmetro de qualidade comparando-se o resultado estimado pelo modelo com o resultado obtido pelas metodologias analíticas convencionais e com o número de componentes proposto pelo modelo PLSR.59

SUMÁRIO

Lista de abreviaturas	xxi
1– INTRODUÇÃO.....	1
2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
2.1 – Análise de parâmetros de qualidade de glicerol.....	21
3 – RESULTADOS	35
3.1 Análises das etapas do processo de produção de biodiesel.....	35
3.2 Síntese de glicerídeos via esterificação de ácidos graxos com glicerol	41
3.3 Análise de glicerol por espectroscopia por pseudoabsorbância	57
4 – CONCLUSÃO.....	62
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

Lista de abreviaturas

A.G.D.S. – Ácidos graxos destilados de soja

TAG – Triglicerídeos

DAG – Diglicerídeos

MAG – Monoglicerídeos

P.T.S.A – Ácido Paratoluenosulfônico

M.S.A. – Ácido Metatoluenosulfônico

NMR – Ressonância Magnética Nuclear

ME – Metilésteres

PCA – *Principal Component Analysis* - análise de componentes principais

PLS – *Partial Least Squares Path* – Regressão por mínimos quadrados parciais

PLSR - *Partial Least Squares Path Analysis* – Regressão por mínimos quadrados parciais

RMSEP - *root mean square error of prediction* – erro médio quadrático de previsão

1- INTRODUÇÃO

A possibilidade de escassez de combustível fóssil e o objetivo de redução de emissão de poluentes na atmosfera têm sido incentivos para a busca de combustíveis alternativos, dentre eles o biodiesel (MONAHAN, 2012). O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ANP, 2017).

A definição de biodiesel adotada pelo programa Brasileiro de biodiesel é combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de alquilésteres de óleos vegetais ou gorduras animais (RODRIGUES, ACCARANI, 2016).

Em definições técnicas o biodiesel é o conjunto de ésteres de ácidos carboxílicos obtidos por reação entre um éster e um álcool que resulta em um novo éster e um novo álcool, chamada de transesterificação. Os óleos ou gorduras são proveniente de plantas ou animais, com álcoois de cadeia curta como metanol e etanol (PATEL, 2016). Ésteres são compostos orgânicos onde o oxigênio está ligado a duas moléculas de carbono. Os radicais hidrocarbônicos podem ser alquila, vinila, alquinila ou anila (SOLOMONS, 2012).

Um desafio para o desenvolvimento e aumento do consumo do biodiesel no mercado de biocombustíveis é a redução na geração de resíduos. Algumas usinas optam por investir em purificação da glicerina e esterificação dos ácidos graxos (ácido

carboxílico de cadeia alifática) com intuito de agregar valor ao glicerol ou triálcool proveniente de reações com triglicerídeos como reagentes e reaproveitar os ácidos graxos para geração de biodiesel (FERREIRA, 2009). Estes processos geralmente são caros e requerem meio reacional sob condições severas de temperatura e pressão (GARCIA 2006, MOTA 2009).

Contaminantes presentes na matéria-prima e descontrole das condições operacionais geram reações secundárias aumentando a proporção de geração de ácidos graxos residuais de baixo valor comercial, tóxicos e corrosivos (GARCIA 2006, MOTA 2009).

Reações químicas entre glicerol e ácidos graxos, com objetivo de melhorar o processo de produção de biodiesel pode ser encontrada na literatura. Torres (2001) apresenta uma alternativa reacional para obtenção de glicerídeos através da reação de ácidos graxos com glicerol em meio catalítico enzimático, demonstrando uma alternativa tecnológica para obtenção de emulsificantes para indústria.

Freitas (2008) faz uma revisão bibliográfica e mostra mecanismos enzimáticos para a síntese de monoglicerídeos através de diversas rotas, com ênfase na esterificação de ácidos graxos com glicerol, indicando assim uma alternativa para rota reacional ou sequências das reações durante o processo em condição mais branda de temperatura e pressão.

Outros autores contribuíram para o entendimento da reação de esterificação de glicerol. Mota (2009) buscou alternativas e rotas reacionais para agregar valor ao glicerol obtido de processos de produção de biodiesel, dando destaque a reação de esterificação com ácidos graxos como alternativa viável para obtenção de glicerídeos.

Kharchafi et. al. (2006) estudaram a seletividade para obtenção de monoacilgliceróis através de reação de transesterificação direta do glicerol com ésteres através de utilização de catalisador fosfazeno em solvente orgânico, indicando assim a reatividade do glicerol mesmo que o direcionamento para formação dos produtos está diretamente relacionada a escolha do catalisador e meio reacional.

Para obter-se seletividade reacional é preciso estabelecer a condição adequada que favoreça a obtenção de glicerídeos mediante a reação de esterificação de glicerol com ácidos graxos. Medeiros et al. (2010) relaciona a influência da temperatura e da utilização de ácidos inorgânicos fortes para polimerização do glicerol, reação essa indesejada. Medeiros e Lago (2011) reforçam a eficiência reacional para síntese de polímeros através de reações catalisadas pelos ácidos inorgânicos fortes, principalmente o ácido sulfúrico.

Na presença de ácidos inorgânicos como catalisadores a formação de polímeros de glicerol também é favorecida. A utilização de catalisadores que não favorecem reações indesejadas é determinante para o sucesso da reação entre glicerol e ácidos graxos para obtenção de glicerídeos. Días et al. (2000) utilizaram um ácido orgânico como catalisador deste tipo de reação, no caso o ácido sulfônico. Discutem sobre as diferentes reatividades perante diversos tipos de ácidos graxos. Wee et al. (2013) utilizaram um mecanismo reacional seletivo para obtenção de monoglicerídeos através de reação catalisada por ácidos orgânicos imobilizados (catálise heterogênea).

Para melhor entendimento da reação de esterificação é fundamental a utilização de metodologias analíticas rápidas e confiáveis. As metodologias predominantemente utilizadas para controle de qualidade e processamento de óleos vegetais e gorduras são

cromatografia, espectroscopia mediante utilização de reagentes e solventes, titrimetria e espectroscopia de massa.

Basicamente todo processo de regulamentação foi estabelecido pelas mesmas metodologias, embora estas em sua maioria demandam de maior tempo e custo analítico, bem como uma infraestrutura laboratorial diversa, contemplada por maquinário e acessórios de grande valor agregado. Neste contexto a utilização de ressonância magnética nuclear ou *Nuclear Magnetic Resonance*, (NMR) apresenta-se como uma alternativa viável como ferramenta analítica, visando menor tempo de processamento da amostra e possibilidade de obtenção de resultados referentes a vários parâmetros simultaneamente (HIDALGO; ZAMORA, 2003).

Zamora, Gómes e Hidalgo (2002) utilizaram NMR como ferramenta analítica para óleos e gorduras, onde o objetivo era estudar tri-ésteres em óleo vegetal. Díaz, Gavín e Andrade (2008) utilizaram a NMR para caracterização estrutural de trioleínas. Alguns trabalhos utilizaram a NMR para determinação do teor de óleo presente em sementes de girassol (UNGARO et al., 1992), sementes de óleo de algodão (GONDIM-TOMAZ et al., 1998) e ainda em amendoim (GODOY et al., 1986), confirmando que esta técnica já vem sendo utilizada a considerável tempo apresentando resultados satisfatórios para análise de óleos e gorduras.

A NMR também apresenta-se como promissora para estudo de processo de produção de biodiesel. Lôbo, Ferreira e Cruz (2009) utilizou NMR para determinação de vários parâmetros de qualidade de biodiesel, Monteiro et al. (2009) utilizou técnicas de quimiometria para construção de modelo preditivo para determinação do teor de biodiesel no diesel. Ruschel et al. (2016) utilizou resultados de NMR para avaliação e proposta de otimização de processo produtivo de biodiesel.

Para análise de glicerol técnicas baseadas em espectroscopia no ultravioleta e titrimetria são as principais para análises de qualidade e processo. Muitos são os equipamentos utilizados bem como maior é o tempo analítico quando têm-se maior especificidade dos equipamentos de maneira que cada um realiza um número restrito de análises. Neste trabalho, uma das propostas é utilizar apenas uma técnica de espectroscopia combinada com quimiometria para análise de vários parâmetros de qualidade de glicerol e compará-los com metodologias estabelecidas. O que facilitará a análise da reação de esterificação de glicerol com ácidos graxos, para correlacionar o efeito de cada parâmetro de qualidade da matéria-prima com a eficiência reacional.

O objetivo deste trabalho é analisar o processo produtivo de biodiesel através de metodologias analíticas espectroscópicas e estudar a reação entre glicerol oriundo da produção de biodiesel com ácidos graxos residuais gerados pelas reações secundárias e obter glicerídeos que podem ser matérias-primas úteis a processos. Os objetivos específicos são: utilizar NMR para análise do processo de produção de biodiesel em etapas intermediárias para melhor controlar o processo, propor condição reacional para síntese de glicerídeos a partir dos ácidos graxos e glicerol produzidos durante o processo de produção de biodiesel, propor metodologia analítica por espectroscopia para análise de glicerol padrão farmacêutico e propor metodologia analítica baseada em NMR para análise de qualidade de biodiesel.

Para análise do processo de produção de biodiesel, coletou-se amostras em pontos específicos de uma planta industrial instalada na cidade de Anápolis-GO, tendo por base momentos de tomadas de decisão durante processo produtivo. Estas amostras foram analisadas por NMR. Para análise da reação de síntese de glicerídeos a partir de ácidos graxos e glicerol, buscou-se na literatura condição reacional que poderia ser favorável, considerando possibilidade de reprodutividade da condição em bancada de

laboratório. Para proposição de metodologias analíticas em NMR para biodiesel, analisou-se amostras de biodiesel produzido em dias diferentes de maneira aleatória assegurando que as amostras fossem diferentes entre si. Para proposição de metodologia analítica espectroscópica para glicerol padrão farmacêutico, fez-se análise de glicerol por metodologias analíticas convencionais e comparou-se resultados obtidos por metodologia espectroscópica.

O trabalho está estruturado em cinco capítulos. O Capítulo 2 dedica-se a parte experimental e discussão sobre a formação de glicerídeos através de reação de esterificação de glicerol padrão farmacêutico com ácidos graxos residuais de processo de produção de biodiesel, coleta dos dados de NMR do produto reacional da esterificação e dos espectros obtidos por espectroscopia ótica para glicerol purificado e seus contaminantes. O Capítulo 3 dedica-se aos resultados e discussões sobre a formação de glicerídeos através de reação de esterificação do glicerol com ácidos graxos e sobre as etapas de produção e interferentes no processo de produção. O Capítulo 4 é dedicado às conclusões. O Capítulo 5 é dedicado para referências bibliográficas.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

No final do século XIX e início do século XX Rudolf Diesel propôs diversos testes para utilização de óleos vegetais para geração de energia através de queima em motores do ciclo diesel (AGARWAL, 2007). Ele utilizou óleo de amendoim como combustível em uma exposição em Paris. Mesmo obtendo resultados satisfatórios, Rudolf encerrou seus testes devido a inviabilidade do projeto visto o baixo custo do óleo diesel de fonte mineral em comparação com os custos de óleos vegetais (PARENTE 2003).

O interesse mundial para utilização de fontes alternativas de energia ressurgiu a partir da crise do petróleo das décadas de 30 e 40 do século XX. Aumentos nos preços do petróleo mundial e a possibilidade de escassez de fontes de combustível fóssil impulsionaram os países a pesquisarem sobre a possibilidade de utilização de ésteres metílicos e etílicos obtidos pela transesterificação ou alcoólise de óleos (CHAVANNE 1938, CHAVANNE 1942), ou ainda esterificação de ácidos graxos combinada com transesterificação de triglicerídeos para obtenção de um combustível menos viscoso que os óleos convencionais (KEIM 1945). A crise do petróleo das décadas de 70 a 90, somadas à crescente conscientização ambiental no mundo fizeram com que surgisse um novo entusiasmo na procura de combustíveis renováveis no final do século XX (ALTIN *et al.*, 2001, POUSA 2007, SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

No Brasil havia ainda o interesse em alcançar a independência do petróleo no mercado mundial. Em meados de 2003 iniciaram-se estudos para utilização de ésteres oriundos de óleos vegetais e gorduras animais como combustível. Em 2004 o Governo Federal lança o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel cujos objetivos eram reduzir a dependência do petróleo, expandir os mercados das oleaginosas,

impulsionar a demanda por combustíveis alternativos e reduzir a emissão de gases poluentes (GEHLING 2007).

Vários são os processos industriais para produção de biodiesel, sendo a utilização de hidróxidos metálicos como catalisadores o mais difundido no Brasil (KHALIL 2006). A Figura 1 apresenta um fluxograma resumido deste tipo de processo de produção.

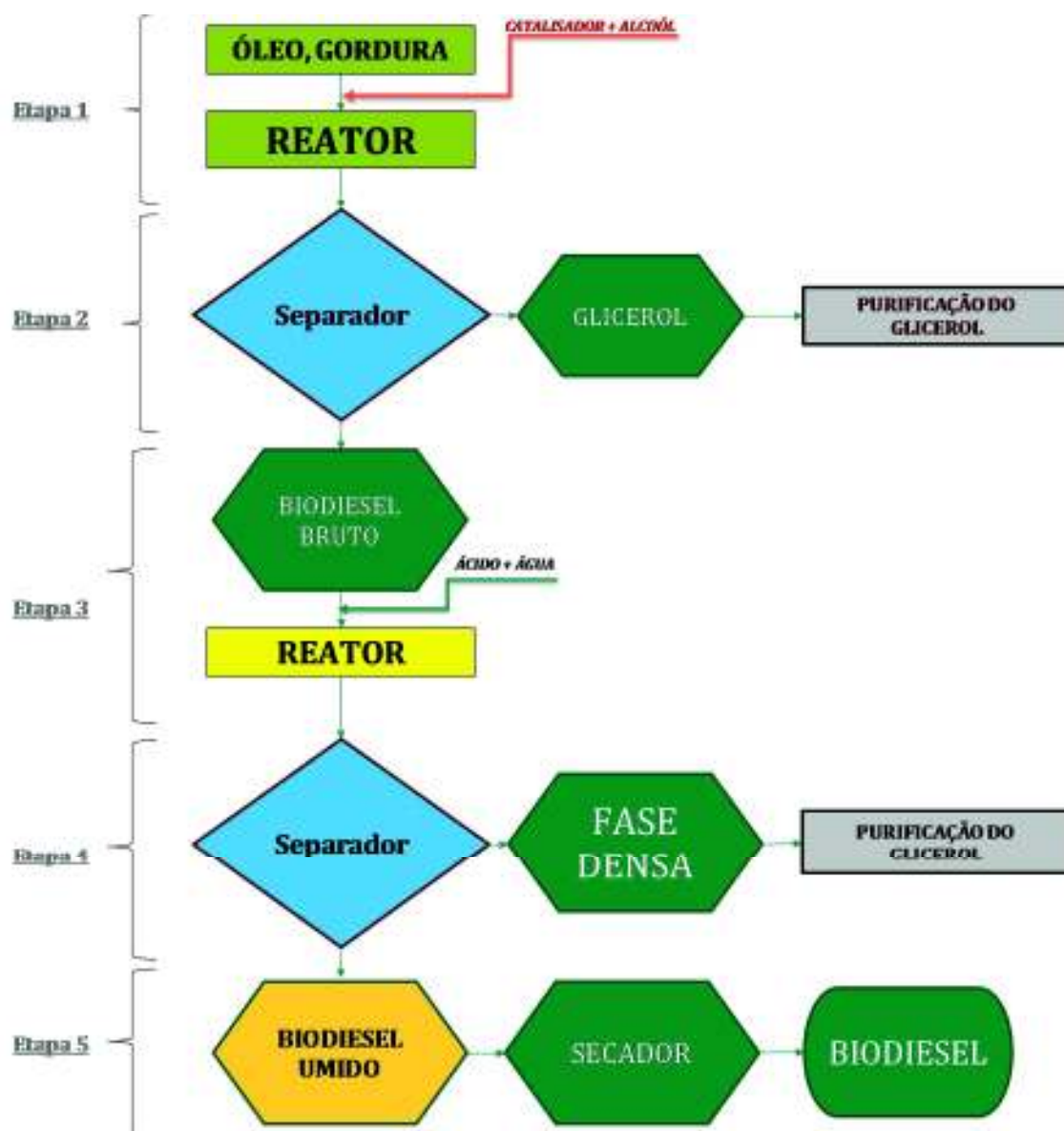


Figura 1: Processo de produção e purificação de biodiesel através de catalisador derivado de hidróxido metálico. Elaborador pelo autor.

Na Etapa 1 são adicionados ao reator de transesterificação o óleo vegetal ou gordura animal juntamente com o álcool e o catalisador. O meio reacional segue então para Etapa 2 onde ocorre a separação de fases baseada na geração de compostos de densidades diferentes (ésteres e glicerol). A fase leve, ou seja, de menor densidade e rica em ésteres, segue então para a Etapa 3 onde é feita adição solução aquosa ácida para reação de cisão de sabões residuais e para facilitar a separação de glicerol residual.

Na Etapa 4 ocorre separação de fases através de decantação ou centrifugação sendo a fase oleica composta predominantemente por ésteres e a fase de maior densidade contendo água, glicerol e sabões.

Por fim, o biodiesel é seco na Etapa 5 através de evaporação da água e metanol por aquecimento. Geralmente utiliza-se ambiente de pressão reduzida para maior eficiência de secagem.

Foram coletadas amostras em cada uma das etapas citadas, do biodiesel final e ainda do metanol e óleo utilizados como matérias-primas, sendo esta amostragem dividida em quatro lotes de momentos diferentes.

A fase mais densa da mistura após a reação de transesterificação passará por processo de purificação para obtenção da glicerina a qual possui uma concentração de 80% de glicerol, sendo sais, ésteres e ácidos graxos como principais contaminantes. Este produto é designado como glicerina comercial (FERREIRA 2009). O termo glicerol aplica-se exclusivamente a componente químico puro 1,2,3-propanotriol (KNOTHE, 2006). A Figura 2 apresenta fluxograma simplificado de processo industrial bem difundido para purificação da fase pesada da transesterificação.

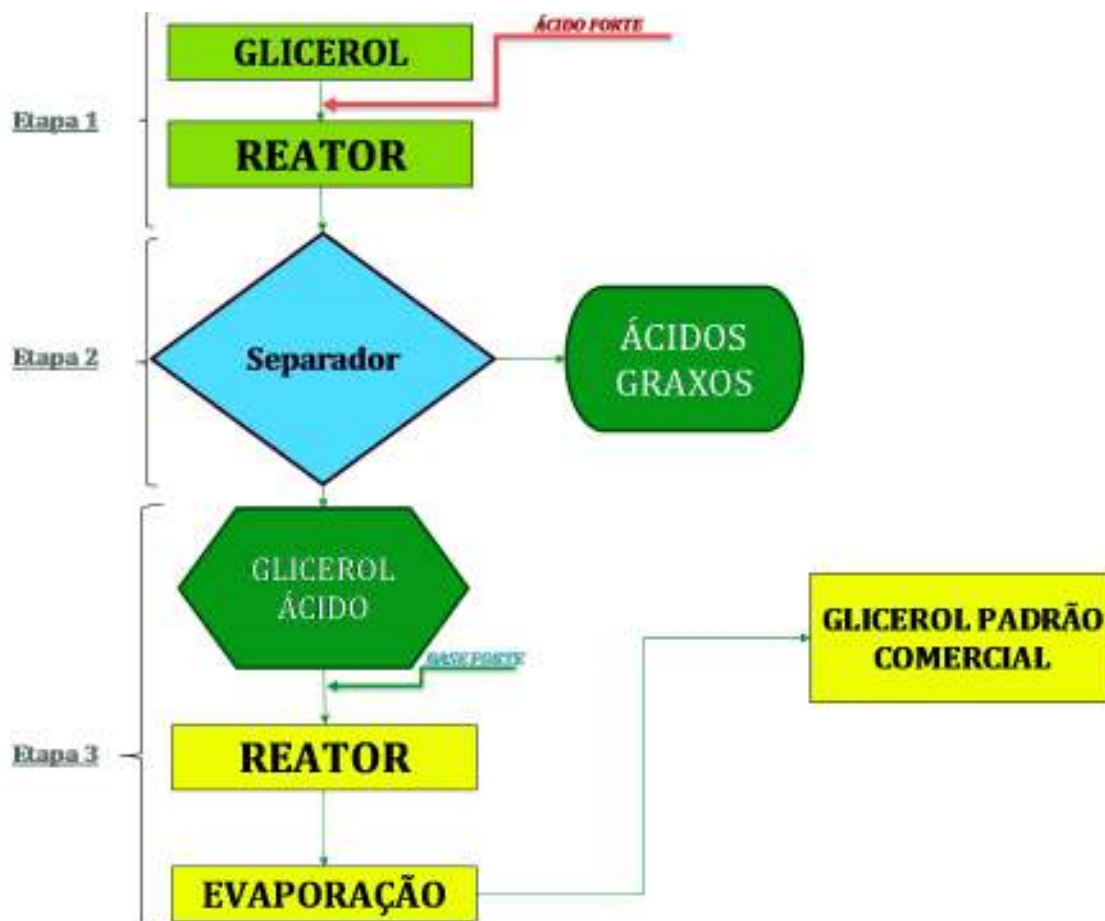


Figura 2: Fluxograma simplificado do processo de purificação da fase mais densa obtida após reação de transesterificação via catálise em meio alcalino. Elaborador pelo próprio autor.

Na etapa 1 o glicerol extraído do processo de produção de biodiesel reage com o ácido forte adicionado que pode ser ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico ou algum ácido orgânico. Nesta etapa os sabões residuais do processo anterior reagem com o ácido formando ácidos graxos. Na etapa 2 o produto é transferido para uma etapa de separação de fases por diferença de densidade entre o glicerol e a fase oleica, esta separação pode ser por centrifugação ou decantação (KHOTE, 2006). Após esta separação de fases, a fase oleica rica em ésteres e ácidos graxos é tóxica e de baixo valor agregado, sendo esta comumente chamada de oleína (HU 2012). Na etapa 3 o

glicerol acidulado é então neutralizado por uma base forte e concentrado através de processo de destilação até se conseguir os padrões desejados.

A transesterificação de óleos de origem animal e vegetal é a principal reação para obtenção de biodiesel. Nesta reação, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos reagem com álcoois formando ésteres e o glicerol. Geralmente utiliza-se álcoois de menor massa molecular como o metanol e etanol devido a maior reatividade destes e menor custos desta matéria-prima (SANT'ANA, 2003; FERRARI, 2005, REDA, 2010). A representação simplificada da transesterificação é apresentada na Figura 3.

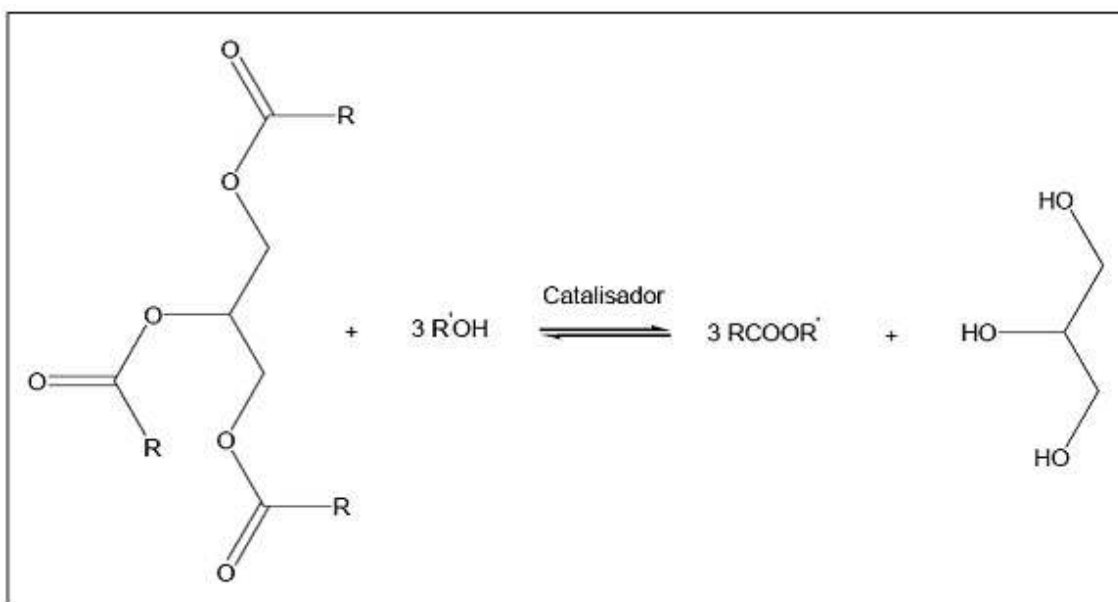


Figura 3: Representação simplificada da reação de transesterificação. Fonte: (Marques et al. 2008).

A reação mostrada na Figura 3 ocorre em etapas distintas para formação de compostos intermediários. Quando uma ou mais etapas da reação não são finalizadas por alguma anormalidade, a qualidade do biodiesel e do glicerol é comprometida (GARCIA 2006).

A Figura 4 exemplifica as diferentes etapas da reação de transesterificação que é a reação mais usada em processos fabris utilizando catalisador que em geral é um hidróxido metálico.

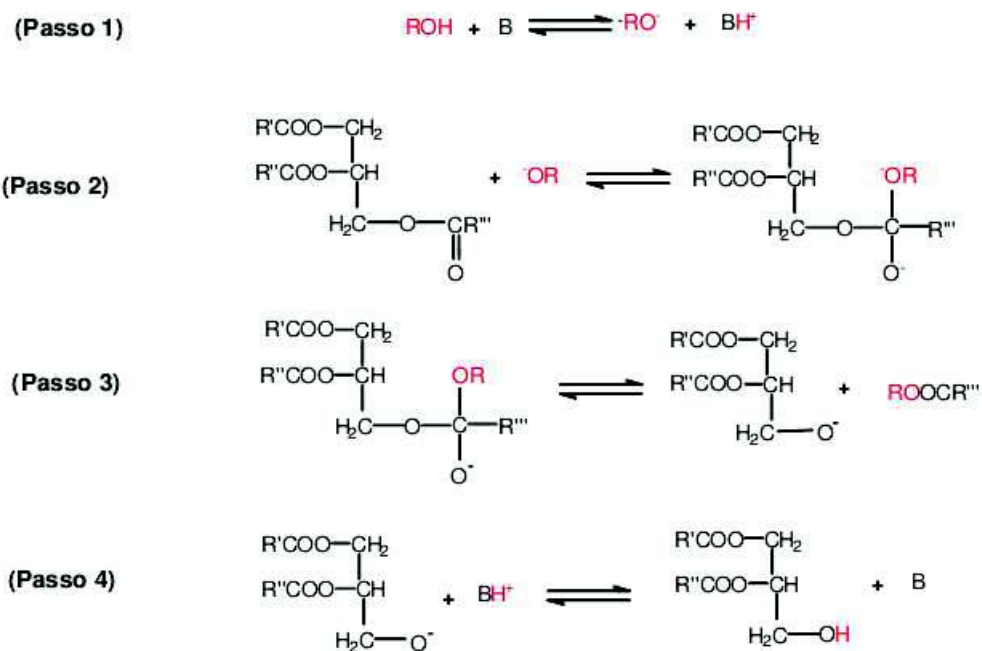


Figura 4: Reação de transesterificação utilizando catalisador alcalino. Fonte: (Garcia 2006).

No Passo 1 ocorre a preparação do catalisador através da adição do álcool a uma base forte, geralmente o hidróxido de sódio visto seu menor valor comercial, para obtenção de um alcóxido altamente reativo. Os Passos 2, 3 e 4 descrevem o ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo para gerar um complexo tetraédrico intermediário do qual obtém-se um glicerídeo de menor massa molecular, no caso um diglicerídeo, e um monoalquilésteres. Estes Passos ocorrem também com o diglicerídeo formando um monoglicerídeo e então este também reage com o álcool para formação de glicerol e outra cadeia de ésteres. A Figura 5 expressa a formação intermediária de monoalquilésteres.

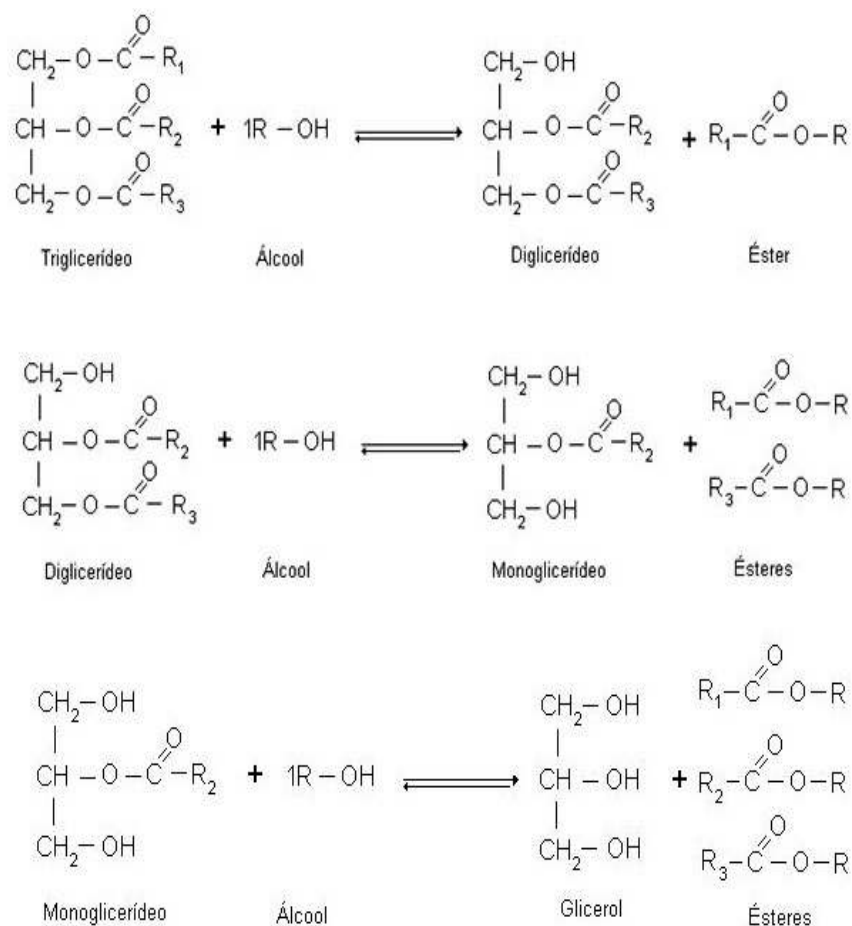


Figura 5: Formação de monoalquilésteres em cada Passo de reação de transesterificação catalisada em meio alcalino. Fonte: Adaptado de Stritwieser 1992.

Um importante parâmetro de qualidade do biodiesel produzido que indica de maneira indireta a eficiência da reação de transesterificação é o teor total de glicerídeos. Com este resultado verifica-se o total de glicerídeos não convertidos durante a produção, ou seja, um maior teor de glicerídeos indica que a reação de transesterificação deu-se de maneira incompleta.

Contaminantes presentes na matéria-prima como ácidos graxos, umidade, fosfolipídeos e resinas podem inativar total ou parcialmente a reação de transesterificação e ainda favorecerem reações secundárias indesejáveis como saponificação, hidrólise e oxidação (GARCIA 2006; MOTA 2009). O teor dos

contaminantes é determinante para a proporção de oleína gerada durante o processo, uma vez que sabões e ácidos graxos gerados serão extraídos durante o processo de purificação do glicerol (Etapa 2 da Figura 2) por serem menos densos do que o glicerol. Por isso a importância em ter-se metodologia analítica eficiente e rápida para detecção dos contaminantes na matéria-prima bem como mecanismos eficientes para tratamento da oleína gerada durante a produção e evitar-se assim desperdícios por disposição deste subproduto.

Para obtenção de glicerol com alto teor de pureza são necessárias etapas posteriores segundo a aplicação a ser destinado o glicerol. O glicerol é uma matéria-prima amplamente utilizada em diversos tipos de processos químicos (MANTOVANI, 2015).

Para obtenção de glicerina padrão farmacêutico comumente o mecanismo mais utilizado é através de saponificação dos contaminantes orgânicos através de reação uma base forte seguido de destilação fracionada do glicerol e posterior clarificação através de utilização de leito por carvão ativo. Demais autores propõe alternativas a este tipo de produção, visto o mecanismo de destilação demandar uma condição operacional extrema de temperatura e redução de pressão. Morales et al. (2013), propõe um mecanismo de purificação da glicerina através de resinas de troca iônica. Ferreira (2009) apresenta mecanismo semelhante também baseado em resinas de troca iônica mas com polimento final através de carvão ativado para obtenção de glicerol concentrado e sem coloração. Anastácio et al (2014) buscou uma alternativa para utilização da glicerina oriunda do biodiesel, sendo que em seu trabalho não buscou-se concentrar o glicerol mas sim utilizar a glicerina bruta como meio de cultura para crescimento de microrganismo de interesse. Contreras-Andrade (2015) utilizou extrações sequenciais por solvente orgânico para concentração do glicerol, embora tenha

chegado a um grau de pureza de 99,2%, este mecanismo apresenta potencial para ser reproduzido em escala industrial visto não demandar uma estrutura física robusta.

Os ácidos graxos residuais envolvidos no processo de produção de biodiesel recebem o nome industrial de oleína. A oleína é um produto tóxico e rico em ésteres e ácidos graxos. Métodos eficientes para processamento e aproveitamento da oleína são essenciais para garantir a competitividade das usinas de biodiesel. Um mecanismo reacional usado no processo de produção do biodiesel é a esterificação dos ácidos graxos presentes na oleína onde estes são convertidos em ésteres e adicionados ao processo de purificação de biodiesel (GARCIA 2006; MOTA 2009).

Autores diversos propuseram vias reacionais para a esterificação de ácidos graxos. França (2013) apresenta um mecanismo reacional ou estados de uma reação química para esterificação de ácidos graxos onde utiliza-se Cloreto de Cobre como catalisador em meio etanólico.

Rosset (2011) propõe a utilização de enzimas e Pousa (2007) utilizou óxidos metálicos como catalisadores para obter ésteres a partir de ácidos graxos em meio reativo de menor pressão e temperatura do que o proposto por França (2013). Na indústria geralmente utiliza-se ácidos inorgânicos para catálise devido a seu menor custo, embora a reação ocorra em temperaturas acima de 120°C e pressão a partir de 10kgf/cm². A Figura 6 apresenta a reação de esterificação para conversão de ácidos graxos em ésteres.

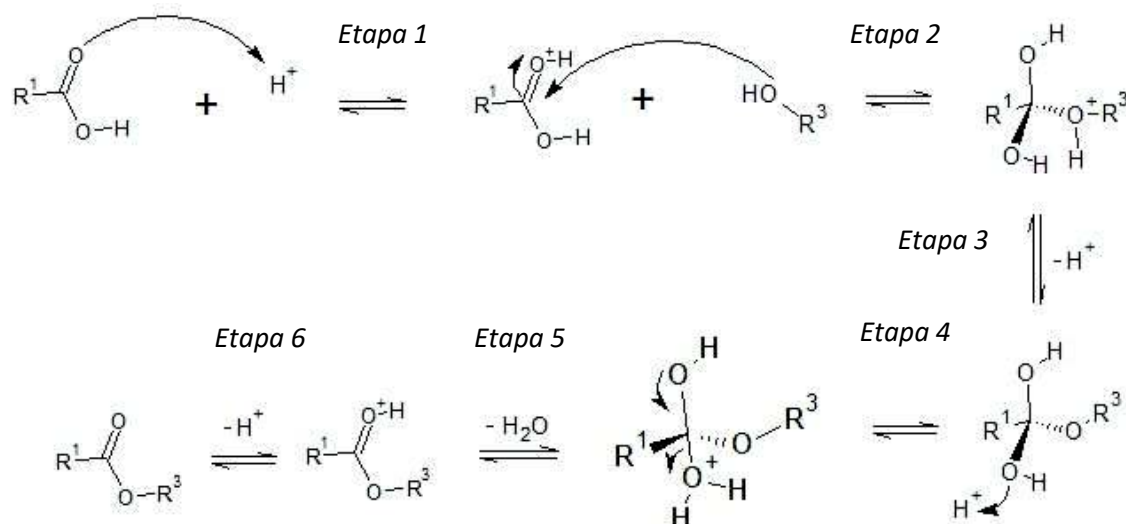


Figura 6: Mecanismo reacional de esterificação de ácidos graxos utilizando catalisador ácido.

Na Etapa 1 o próton de hidrogênio recebe um par de elétrons do oxigênio da carbonila. Na Etapa 2 o radical intermediário compartilha elétrons com o álcool, geralmente metanol ou etanol formando intermediário químico que, na Etapa 3 sofre ataque nucleofílico de outro íon hidrogênio para outra formação de intermediário. Na Etapa 4 ocorre liberação de íon hidrogênio ao meio para formação de intermediário instável que na Etapa 5 degrada-se liberando uma molécula de água e na Etapa 6 finalmente libera-se o último íon de hidrogênio e então obter-se o éster oriundo do álcool da Etapa 2 com o ácido carboxílico da Etapa 1.

Diversos ácidos podem ser utilizados para esta reação, sendo que, geralmente, devido ao menor custo, ácidos inorgânicos são geralmente mais utilizados, embora, segundo Medeiros e Lago (2011), estes favorecem a formação de polímeros que são contaminante no processo.

Considerando o processo de purificação do glicerol gerado através da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais para obtenção de biodiesel,

conforme exposto na Figura 5, formam dois subprodutos: oleína conforme indicado na Etapa 2 e glicerol comercial apresentado na Etapa 3. A utilização de ácidos graxos e glicerol para obtenção de produto com maior valor agregado e maior aplicabilidade industrial através de uma única etapa reacional em substituição dos mecanismos convencionais utilizados para tratamento destes separadamente apresenta-se como uma alternativa tecnológica para aumentar a competitividade do biodiesel no mercado.

Para simplificação do processo de produção de biodiesel é interessante uma rota reacional para aproveitamento de oleína e glicerol padrão comercial gerados em uma única etapa. A rota reacional proposta simplifica o processo de recuperação de oleína, reduz o número de etapas do processo e apresenta-se como uma alternativa para diminuir os custos industriais visto a possibilidade de, a partir de um resíduo, obter-se matéria-prima para produção de biodiesel.

A Figura 7 apresenta fluxograma indicando a utilização dos subprodutos apresentados nas Figuras 4 e 5 para formação de glicerídeos.

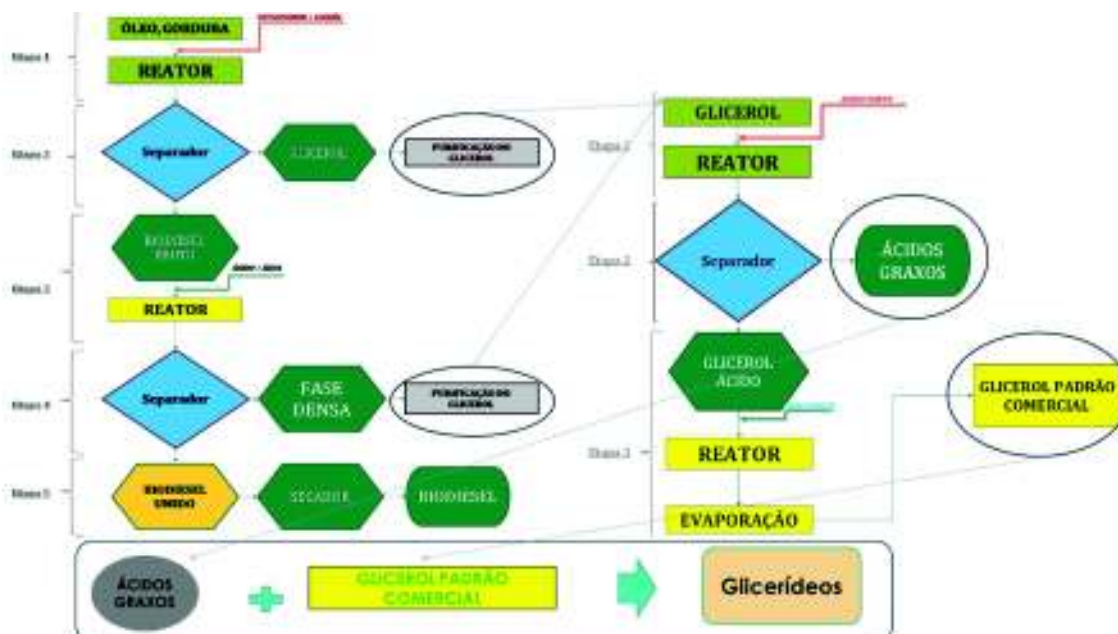


Figura 7: Etapas da produção e purificação de biodiesel e glicerina comercial indicando a utilização dos subprodutos para reagirem entre si e formarem glicerídeos. Elaborado pelo próprio autor.

Conforme apresentado na Figura 7, a reação proposta utiliza os dois subprodutos do processo de produção de biodiesel para obtenção de glicerídeos, que são compostos de maior valor e utilização industrial. Para avaliação da reação, foi utilizada técnica espectroscópica baseada em NRM e para análise do glicerol padrão farmacêutico e espectroscopia por imagem.

Para reação dos ácidos graxos com glicerol, fez-se um planejamento considerando três fatores em dois níveis, segundo a Tabela 1. Para simplificação dos nomes, estabeleceu-se abreviatura de cada produto onde:

- P.T.S.A. – ácido p-tolueno sulfônico;
- M.S.A. – ácido m-tolueno sulfônico;
- Oleína – ácido graxos gerados no processo de produção de biodiesel;
- A.G.D.S. – ácidos graxos oriundos de destilação de óleo de soja bruto;

Tabela 1: Planejamento para reação de síntese de glicerídeos a partir de ácidos graxos e glicerol em reação catalisada por ácido orgânico.

Número da batelada	Glicerol	Catalisador	Ácido graxo
1	Padrão farmacêutico	P.T.S.A.	Oleína
2	Padrão comercial	P.T.S.A.	Oleína
3	Padrão farmacêutico	M.S.A.	Oleína
4	Padrão comercial	M.S.A.	Oleína
5	Padrão farmacêutico	P.T.S.A.	A.G.D.S.
6	Padrão comercial	P.T.S.A.	A.G.D.S.
7	Padrão farmacêutico	M.S.A.	A.G.D.S.
8	Padrão comercial	M.S.A.	A.G.D.S.

Considerou-se concentração de 1% de catalisador em relação a massa de ácido graxo utilizado com intuito de comparar a eficiência entre estes dois catalisadores

(TORRES 2001). Manteve-se a proporção estequiométrica entre glicerol puro e a média das massas molares de ácidos graxos oriundos da soja.

Para montagem do experimento utilizou-se o seguinte material:

- Chapa aquecedora com agitação magnética;
- Béquer de 1.800ml;
- Béquer de 50ml;
- Suporte universal;
- Condensador;
- Termômetro digital;
- Termômetro analógico;
- Balão de fundo chato de 500ml;
- Barra magnética;
- Garras de suporte universal;
- Óleo de soja;
- Pipeta volumétrica de 10ml;
- Pro pipeta;

Adicionou-se os reagentes, segundo planejamento fatorial, no balão de fundo chato de 500ml, bem com a barra magnética. Utilizou-se banho de óleo para estabilizar a temperatura do meio reacional e para distribuir o calor por todo o balão de fundo chato. Manteve-se agitação magnética na velocidade máxima e utilizou-se dois termômetros calibrados sendo um analógico e outro digital imersos no banho de óleo em posições diferentes para garantia de leitura adequada de temperatura e uniformidade no sistema. Após atingida temperatura de 160°C, iniciou-se contagem de tempo e amostragem do meio reacional a cada hora durante 06 horas. A amostragem foi feita através de inserção de pipeta volumétrica para remoção de alíquota de 2ml em frascos de mesma capacidade após ambientação da pipeta através de amostragem de 4ml e

descarte do produto e então considerar a sexta amostragem para coleta do produto. Utilizou-se um condensador com água e sistema aberto de evaporação.

Para preparar o meio reacional utilizando o A.G.D.S. foi necessário pré-aquecimento até temperatura mínima de 38°C visto o produto apresentar-se em estado pastoso. Utilizou-se os mesmos reagentes em todas as reações do planejamento fatorial. As chapas magnéticas e de agitação também foram as mesmas para todas as reações, apresentando boa estabilização da temperatura em 160°C devido ser o ponto onde estas chapas trabalharam em sua máxima condição. As vidrarias, acessórios e barra magnética para amostragem dos produtos e preparação do meio reacional foram mantidas as mesmas resguardando a limpeza entre cada amostragem utilizando água destilada em abundância e etanol comercial seguido por secagem em estufa e armazenamento utilizando plástico filme e em ambiente seco e protegido de pó.

A manipulação dos produtos e a reação desenvolveu-se em capela sob exaustão contínua. Utilizou-se duas balanças analíticas e em triplicata em cada uma para adição dos reagentes e catalisador ao balão de fundo chato.

2.1 – Análise de parâmetros de qualidade de glicerol

Nessa seção será analisado o padrão farmacêutico através da regressão em mínimos quadrados parciais ou *Partial Least Squares Regression* (PLSR) a partir de dados obtidos por espectroscopia. Escolheu-se este tipo de regressão pois os sinais analíticos obtidos por espectroscopia geram respostas analíticas com variáveis independentes correlacionadas, sendo que a PLSR consegue tratar estes efeitos de correlação, mantendo basicamente a resposta das variáveis dependentes em função das variáveis independentes (S. WOLD 1984).

A PLSR estende o conceito do modelo inverso (propriedade como função da resposta instrumental) trocando as variáveis originais por um sub-conjunto truncado das variáveis latentes dos dados originais (WILLABY et al., 2015). Esta análise multivariada busca traçar uma relação entre um grupo de variáveis independentes \mathbf{X} com variáveis dependentes \mathbf{Y} . Geralmente respostas de análises espectrais e dados químicos apresentam variáveis que possuem correlação entre si, e ainda a colinearidade está fortemente presente. Para dados desta natureza a utilização de regressão múltipla linear (MLR) faz-se insuficiente para modelar os dados, sendo que através de uma regressão PLSR consegue-se obter maior consistência e confiabilidade para predição do resultados (S. WOLD 1984).

Considerando um caso geral para a determinação de mais de uma espécie de interesse, logo \mathbf{Y} é uma matriz de dimensão $(n \times z)$, onde z é o número de colunas de \mathbf{Y} , tem-se a decomposição de ambas as matrizes \mathbf{X} de dimensão $(n \times m)$ e \mathbf{Y} em suas matrizes de scores e loadings (WILLABY et al., 2015).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}_x = \sum \mathbf{t}_A \mathbf{p}_A^T + \mathbf{E}_x \quad (1)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{E}_y = \sum \mathbf{u}_A \mathbf{q}_A^T + \mathbf{E}_y \quad (2)$$

onde \mathbf{X} é a matriz de dados (medida instrumental que no caso do trabalho é o espectro espectroscópico), \mathbf{Y} é a matriz de respostas da propriedade de interesse (que no caso é o resultado da qualidade dos parâmetros analisados do glicerol padrão farmacêutico através de espectroscopia, \mathbf{T} e \mathbf{U} são os vetores para as duas matrizes de dados, \mathbf{P} e \mathbf{Q} são os vetores para os respectivos loadings de \mathbf{X} e \mathbf{Y} , A é o número de variáveis latentes.

Uma relação linear é, então, estabelecida entre os scores de \mathbf{X} e os scores de \mathbf{Y} para cada variável latente:

$$\hat{\mathbf{u}}_A = \mathbf{b}_A \hat{\mathbf{t}}_A$$

(3)

onde \mathbf{b}_A é o vetor de coeficientes do PLSR para cada variável latente, obtido através de:

$$\mathbf{b}_A = \frac{\mathbf{u}_A^T \mathbf{t}_A}{\mathbf{t}_A^T \mathbf{t}_A} \quad (4)$$

Para fazer-se uma relação entre \mathbf{X} e \mathbf{Y} para construção da regressão, o PLSR é desenvolvido através de um treinamento dos dados em N observações com K X -variáveis denotadas por \mathbf{x}_k ($k=1, \dots, K$) e M Y -variáveis \mathbf{y}_m ($m=1, 2, \dots, M$). Estes dados são treinados com base nas matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , que são denominadas variáveis latentes. Posteriormente, são feitas novas observações baseadas nos dados \mathbf{X} . Isto fornece os dados dos scores X previstos (t -valores), X residuais e y -valores dentro de intervalos de confiança (WOLD et al. 2001).

Estas variáveis latentes (LV) são denotadas por \mathbf{t}_a ($a=1, 2, \dots, A$). Os X -scores são uma combinação linear de variáveis \mathbf{x}_k com coeficientes w_{ka}^* ($a=1, 2, \dots, A$) (A. Burnham 1996). Ver a equação:

$$\mathbf{T} = \mathbf{XW}^* \quad (5)$$

onde \mathbf{T} é denotado por \mathbf{t}_a .

Os X -scores são compostos por números ideais de predição \mathbf{P}' e residuais \mathbf{E} , sendo que os ideais seria se considerássemos valores iguais aos valores reais. Assim \mathbf{X} é expresso como:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E} \quad (6)$$

Os Y -scores também são compostos por números ideais de predição \mathbf{U} para dados reais \mathbf{C}' e residuais \mathbf{G} podendo ser descrito como:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UC}' + \mathbf{G} \quad (7)$$

Os X -scores para uma boa predição de \mathbf{Y} podem então ser descritos como:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{C}' + \mathbf{F} \quad (8)$$

considerando as equações, podemos então escrever:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{W}^*\mathbf{C}' + \mathbf{F} = \mathbf{X}\mathbf{B} + \mathbf{F} \quad (9)$$

os coeficiente de regressão PLSR podem então ser escritos como:

$$\mathbf{B} = \mathbf{W}^*\mathbf{C}' \quad (10)$$

Para verificar a consistência do modelo PLSR construído calculou-se a raiz quadrada do erro médio de predição (*Root Mean Square Error of Prediction*, RMSEP) variando-se o número de componentes do modelo PLSR. O RMSEP é calculado segundo a fórmula:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (11)$$

onde \hat{y}_i representa o valor obtido pelo método PLSR, y_i representa o valor obtido pelas metodologias convencionais e n corresponde ao número total de amostras. Para o cálculo do PLSR foi usado o comando *PLSRegress* da caixa de ferramenta estatística e aprendizado de máquina (*Statistics and Machine Learning Toolbox*) do Matlab R2015a.

O número de variáveis latentes do modelo, ou número de componentes, é escolhido através de um procedimento de validação cruzada, baseado no menor erro de previsão. No trabalho considerou-se como índice para cálculo do erro de previsão o RMSEP que mensura a diferença entre os valores obtidos pelo modelo de predição com os valores conhecidos, que no trabalho seria a diferença entre os valores de qualidade obtidos pelo modelo PLSR com os valores obtidos pelas metodologias convencionais (FERRÃO et al., 2007).

As análises de glicerol padrão farmacêutico segundo metodologias padrão foram utilizadas como variáveis dependentes para construção da PLSR e treinar os dados. Os parâmetros analisados e as respectivas normas metodologias analíticas estão na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de qualidade de glicerol padrão farmacêutico e respectivas metodologias analíticas oficiais.

Análise	Metodologia	Especificação	Unidade de medida
Ésteres	EP7th Ed./USP	Máx. 1,0mL	ml
	38	NaOH 0,5N	
Umidade	EP7th Ed./USP	Máx. 0,50%	% (massa/massa)
	38		
Cor	ASTM D1209	Máx. 10	APHA
Glicerol (bs)	EP7th Ed./USP	99,5-101,0%	% (massa/massa)
	38		
Acidez	EP7th Ed.	Máx. 0,2mL	ml
		NaOH 0,1N	

Segue abaixo a descrição dos procedimentos analíticos citados:

2.2.1 Análise do teor de glicerol total na glicerina bidestilada.

2.2.1.1 Materiais e reagentes:

- Bureta de vidro ou digital de 50 mL;
- Agitador mecânico de velocidade variável;
- Barra magnética;
- Béquer de 600 mL;
- Pipeta volumétrica de 5 mL, 10 mL, 25 mL;
- Pipeta graduada de 1 mL, 10 mL;
- Balão volumétrico de 100 mL, 1000 mL;
- Balança Analítica com resolução 0,0001 g;
- Proveta de 50 mL e 250 mL;
- Vidro relógio;
- pHmetro;
- Etileno glicol (pureza mínima de 99,0%);
- Água deionizada;
- Ácido sulfúrico 0,2 N;
- meta-Periodato de sódio 0,1M;
- Azul de Bromo timol 0,1% (m/v);
- Hidróxido de Sódio 0,1 N;
- Biftalato de potássio P.A (seco em estufa 2h a 130 °C);

2.2.1.2 Descrição geral

A amostra é dissolvida em água purificada. É adicionado o indicador azul de bromo timol e acidificada com ácido sulfúrico 0,2 N, até uma coloração verde ou verde amarelada. A amostra então é neutralizada com hidróxido de sódio 0,05 N até um ponto final azul definitivo, livre da cor verde. Um branco é preparado da mesma maneira. Uma solução de periodato de sódio é então adicionada, e a solução é deixada em repouso por 30 minutos sob proteção da luz. É adicionado então etileno glicol e água e

deixado em repouso por mais 20 minutos. A solução é diluída com água e titulada com hidróxido de sódio 0,1 N, usando um pHmetro, até uma faixa de pH entre 8,0 e 8,2.

2.2.1.3 Passo a passo

1. Pesar 0,400 g da amostra de glicerina destilada, na balança analítica, em um béquer 400 mL;
2. Adicionar 50 mL de água deionizada e homogeneizar a solução;
3. Adicionar 0,5 mL do indicador azul de bromo timol 0,1% (m/v e acidificar com ácido sulfúrico 0,2 N até uma coloração verde ou verde amarelada definitiva;
4. Neutralizar com hidróxido de sódio 0,05 N até uma coloração azul definitiva, livre de verde;
5. Conduzir uma preparação do branco da mesma maneira (sem a adição da amostra de Glicerina Destilada);
6. Adicionar 50 mL da solução de meta-Periodato de Sódio 0,1M e agitar vagarosamente;
7. Cobrir com vidro relógio, e deixar em repouso por 30 minutos, protegido da luz, em temperatura ambiente (não ultrapassando 35 °C);
8. Adicionar 10 mL de etileno glicol 50% (m/v);
9. Deixar em repouso por 20 minutos, protegido da luz;
10. Diluir branco e amostra com 300 mL de água deionizada;
11. Titular a amostra com hidróxido de sódio 0,1 N até a faixa de pH 8,0 a 8,2;
12. Titular o branco com hidróxido de sódio 0,1 N até a faixa de pH 6,4 a 6,6;

O teor de glicerol na amostra é calculado baseando-se no volume de hidróxido de sódio gasto e na massa da amostra utilizada segundo expressão matemática:

$$\text{Teor de Glicerol (\%base seca)} = \frac{(A - B) \times Fc \times 92,1}{m \times (100 - \%água)}$$

Onde:

A = volume de solução de NaOH 0,1 N gasto na titulação da amostra, em mL;

B = volume de solução de NaOH 0,1 N gasto na titulação do branco, em mL;

Fc = Fator de correção da solução de NaOH 0,1N utilizada;

m = massa de amostra de glicerina destilada utilizada no teste, em gramas.

2.2.2 Análise do teor de ésteres

2.2.2.1 Materiais e reagentes:

- Bureta de vidro ou digital de 50 mL;
- Agitador mecânico de velocidade variável;
- Barra magnética;
- Balão de Fundo Chato de 250 mL;
- Sistema de refluxo (condensador de vidro com camisa de água);
- Balança Analítica com resolução 0,0001 g;
- Pipeta volumétrica de 10 mL;
- Pipeta graduada de 5 mL;
- Fenolftaleína 0,1% (m/v);
- Hidróxido de Sódio 0,1M;
- Ácido Clorídrico 0,1M.

2.2.2.2 Descrição geral:

À solução do teste de acidez ou alcalinidade é adicionado hidróxido de sódio 0,1M, deixado sob refluxo por um tempo determinado. Posteriormente, é adicionado o indicador fenolftaleína, e a solução é titulada com ácido clorídrico 0,1M.

2.2.2.3 Passo a passo:

1. Após ter executado o teste de Acidez ou Alcalinidade em glicerina destilada, utilizar a mesma solução final e adicionar 10 mL de hidróxido de sódio 0,1M;
2. Deixar em ebulição em um sistema de refluxo (condensador com camisa de água) por 5 minutos;
3. Resfriar a solução e adicionar 0,5 mL de indicador fenolftaleína 0,1% (m/v);
4. Titular com solução de ácido clorídrico 0,1M até o ponto de viragem da mesma para incolor;

O resultado é expresso conforme o volume de solução de ácido clorídrico 0,1N gasto durante a titulação.

2.2.3 Análise do teor de umidade

2.2.3.1 Materiais e reagentes:

- Metanol P.A seco;
- Solução de Karl Fischer volumétrica. Utiliza-se reagentes disponíveis comercialmente, que sejam para células com diafragma ou para células com ou sem diafragma;
- Aparelho Karl Fischer automático para titulação volumétrica;

- Seringa de plástico, com agulhas de comprimento suficiente para que a sua extremidade esteja logo abaixo da superfície do líquido, quando inserida através do septo;
- Balança analítica com resolução 0,0001 g.

2.2.3.2 Preparação do Aparelho e análise

1. Seguir as instruções do fabricante para a preparação e operação do aparelho de titulador;

2. Selar todas as juntas e ligações da célula de titulação para evitar entrada de umidade atmosférica;

3. Quando se utilizar uma solução de Karl-Fischer única, adicionar está em ambos os compartimentos da célula de titulação;

4. Em caso de uso de soluções diferentes, adicionar as mesmas conforme especificação do fabricante do aparelho;

5. Ligar o aparelho. Quando aparecer mensagem de preparo da bureta confirme;

6. Preparar uma seringa limpa com água deionizada e agulha longa, colocar sobre a balança analítica e zerar, apertar start no aparelho de Karl Fischer, retirar a seringa da balança, atravessar a agulha sobre o septo e transferir uma ou duas gotas para solução contida no vaso, colocar a seringa novamente sobre a balança, e confirme no Karl Fischer, digitar o valor da massa que está no visor da balança e esperar o resultado da fatoração que aparecerá no display do aparelho;

7. Se o vaso de titulação ficar contaminado com produto, limpar cuidadosamente os compartimentos do ânodo e do cátodo com metanol P.A seco. Se o

diafragma ficar entupido, lavar cuidadosamente com metanol. Não se deve usar acetona nem outras cetonas para limpeza ou secagem do aparelho;

8. Para encher a bureta e os tubos com o titulante e remover quaisquer bolhas de ar do sistema, deve-se lavar a bureta três vezes com o titulante;

9. Retira-se pelo menos 3 porções da amostra do laboratório, com uma seringa limpa e seca e desprezar;

10. Em seguida, retirar de 1 ml a 2 ml de amostra, limpe a seringa com papel absorvente e colocar a seringa com o seu conteúdo na balança e zerá-la;

11. Introduzir a seringa na abertura do vaso de reação. Injetar um 1 ml da amostra e tampar o vaso de reação (OBS.: Este procedimento deve ser o mais rápido possível a fim de evitar contaminação do sistema);

12. Retirar a seringa e voltá-la para a balança, fechando todas as portas de acesso a mesma (OBS.: Atentar-se para evitar perda da amostra);

13. Verificar o valor em g com aproximação de 0,0001 g no visor da balança e digitá-lo no teclado do Karl-Fischer ou utilize a informação da massa para cálculo indireto caso o equipamento de não apresente a resposta analítica diretamente;

A maioria dos equipamentos de Karl-Fischer atuais apresenta diretamente os resultados. Caso o utilizado não apresente, este indicará fórmula apropriada para o resultado da umidade.

2.2.4 Análise de acidez em glicerina bidestilada

2.2.4.1 Materiais e reagentes:

- Bureta de vidro ou digital de 50 mL;
- Agitador mecânico de velocidade variável;
- Barra magnética;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Balança Analítica com resolução 0,0001 g;
- Proveta de 50 mL;
- Pipeta graduada de 5 mL;
- Água deionizada;
- Fenolftaleína 0,1% (m/v);
- Hidróxido de Sódio 0,1M.

2.2.4.2 Passo a passo:

1. Pesar 25 g da amostra de glicerina deionizada, na balança analítica, em Erlenmeyer de 250 mL;

2. Adicionar 25 mL de água deionizada e homogeneizar a solução;

3. Adicionar 0,5 mL de indicador fenolftaleína 0,1% (m/v);

4. Titular com solução de Hidróxido de Sódio 0,1M até o ponto de viragem para a coloração rosa claro;

O resultado obtido é o volume total de solução de hidróxido de sódio 0,1N gasto para titulação.

2.2.5 Análise de cor APHA em glicerina bidestilada

2.2.5.1 Materiais e reagentes:

- Colorímetro (no caso o utilizado foi Lovibond PFX 195-2 Marca Tintometer);
- Cubeta de 50 mm.

2.2.5.2 Passo a passo

1. 4 Inserir a cubeta de 50 mm no equipamento;
2. Apertar a tecla “READ” duas vezes;
3. Inserir a amostra de Glicerina Destilada na cubeta de 50 mm;
4. Fazer a leitura pressionando a tecla “READ”;
5. Neste momento o aparelho retornará o valor da cor APHA no display;

Para construção do modelo analítico para determinação de todos estes parâmetros utilizando apenas uma única metodologia espectroscópica, utilizou-se as mesmas amostras analisadas por metodologias convencionais para análise por espectroscopia ótica seguindo o seguinte procedimento:

1. Disposição de cerca de 50% de volume de uma placa de petri de diâmetro de 700mm e 10mm de profundidade;
2. Inserir a placa de petri com a amostra sob o foco da lente do equipamento de espectroscopia;
3. Fazer leitura do espectro de absorbância da amostra de glicerol;
4. Coletar os dados obtidos para tratamento;

Para análises em espectroscopia utilizou-se lente com campo visual de 10mm e velocidade de corrida da amostra de 40,0 mm/s e aceleração de 80,0mm/s², parâmetros de leitura escolhidos observando evitar a geração de ondulações na amostra de glicerol. Fez-se varredura por todo espectro do range do equipamento que é entre 909 – 2513 nm. Optou-se para fazer a varredura considerando resposta de absorbância e não por análise

por imagem, visto que a técnica convencional para análise de glicerol total em base seca ser baseada em absorbância através de espectrofotômetro.

Para tratamento de dados coletados por espectroscopia e pelas metodologias convencionais foram utilizados métodos quimiométricos que são técnicas matemáticas e estatísticas para planejar, ou selecionar, experimentos com o objetivo de otimizar a coleta de informações químicas por meio de análise multivariada (FERREIRA et al., 1999).

Para avaliação dos resultados dos espectros, construiu-se um modelo PLSR utilizando os espectros das amostras como sendo as variáveis independentes e os resultados das análises feitas pela metodologias convencionais as variáveis dependentes.

3 – RESULTADOS

3.1 Análises das etapas do processo de produção de biodiesel

A discussão dos resultados inicia-se com apresentação de uma série de espectros obtidos com a NMR para o metanol e matérias primas envolvidos no processo de produção do biodiesel. Foram coletadas amostras do processo de produção e das matérias-primas em dias diferentes considerando estabilidade do processo de produção em relação a vazão nominal de produção e em momentos onde todos parâmetros de qualidade para biodiesel produzido estava dentro do especificado segundo metodologias convencionais. Para comparação dos resultados, chamamos a primeira coleta como sendo Lote 1, a segunda amostragem como Lote 2 e mesmo critério para terceira e quarta amostragens. Optou-se por fazer a coleta em momentos aleatórios considerando.

Para o metanol pode-se observar a presença de água, embora ainda sem o foco de quantificar esta água presente no meio. Ver Figura 8 onde apresenta-se o espectro obtido para amostra de metanol coletada na alimentação do processo de produção indicando a presença de água no produto.

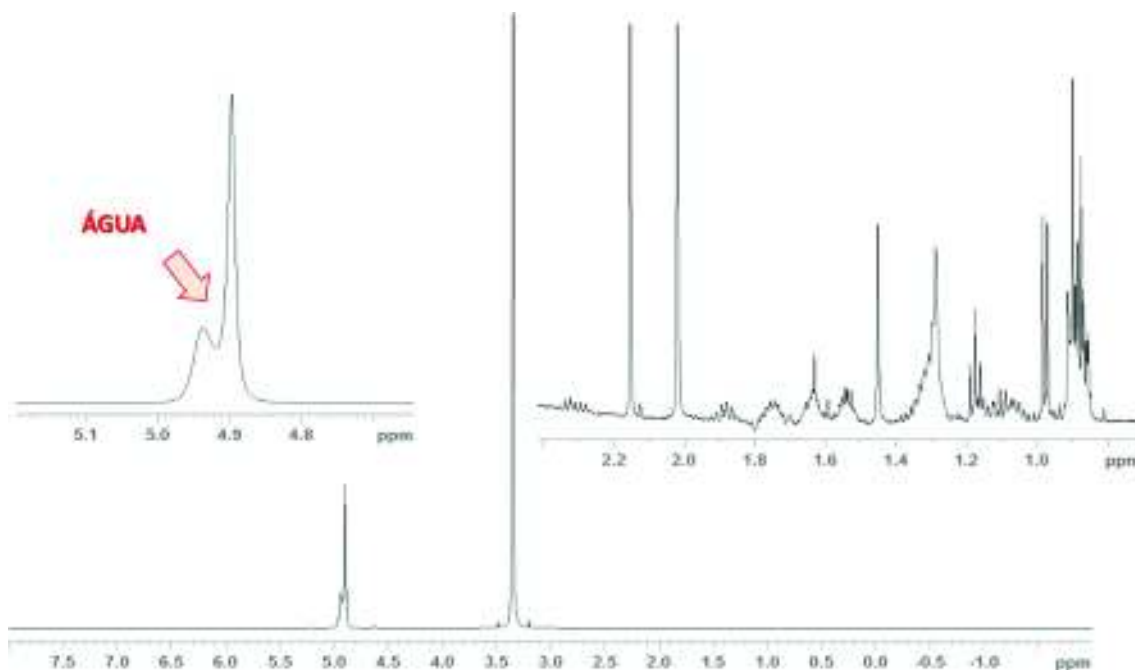


Figura 8: Representação de espectro para metanol utilizado no processo de produção de biodiesel indicando a presença de água.

Foram encontrados outros contaminantes no metanol, indicando uma padronização do produto utilizado nas diferentes avaliações. Considerando as diferentes alturas dos picos dos diferentes espectros dos lotes, observa-se que a NMR conseguiu diferenciar as amostras de cada lote. Ver Figura 9 que apresenta os espectros do metanol analisado das amostragens em 3 bateladas.

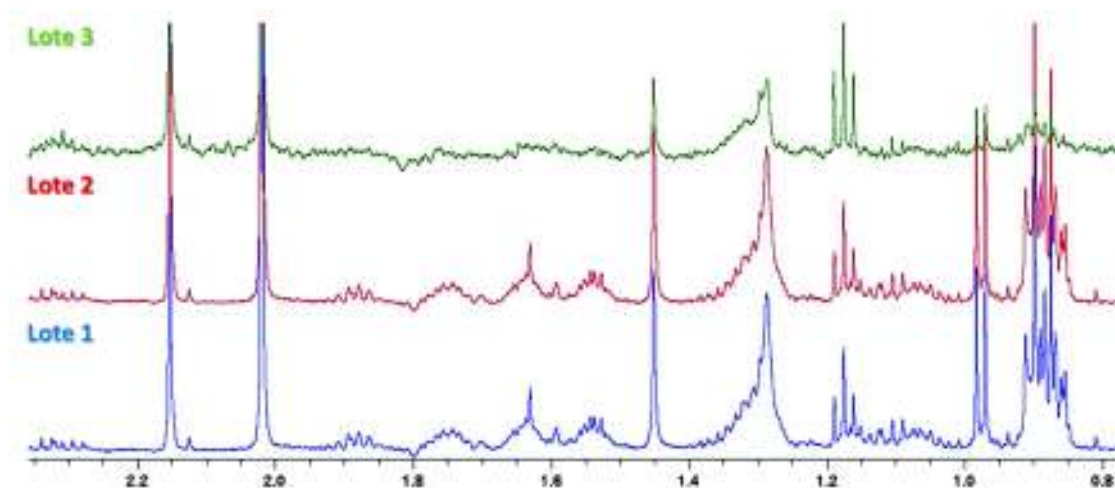


Figura 9: Espectros de metanol do processo de produção de biodiesel analisados indicando a presença de outros compostos.

Foram feitas análises de três tipos diferentes de matérias-primas para comparação entre os espectros NMR gerados. A Figura 10 apresenta os espectros de óleo de algodão, soja e de gordura de bovinos indicando a diferença de intensidade de sinal de diglicerídeos (DAG) em cada uma destas, onde, por altura do sinal analítico, o sebo bovino apresentou maior concentração de DAG do que os demais.

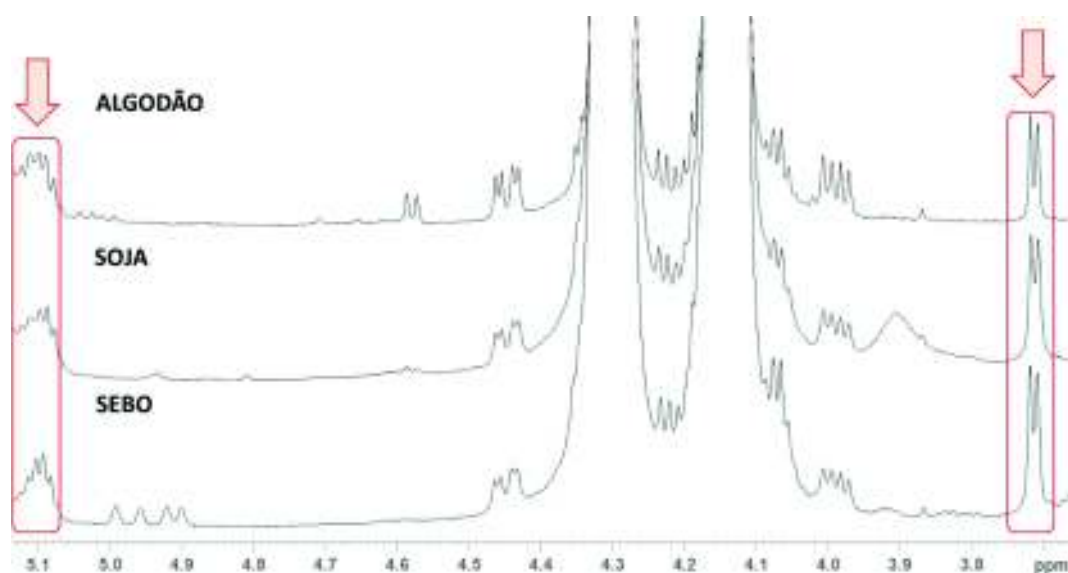


Figura 10: Espectro de três diferentes matérias-primas para produção de biodiesel indicando a presença de DAG em diferentes proporções.

Esta diferença nas concentrações de DAG entre as diferentes matérias-primas indicam que o rendimento reacional e condições do processo podem variar de acordo com cada matéria-prima. Buscou-se verificar a possibilidade de identificação dos produtos nas matérias-primas diversas, sendo a quantificação dos componentes encontrados uma oportunidade para trabalhos posteriores.

Ainda sobre a avaliação de diferentes matérias-primas, fez-se análise também de triglicerídeos (TAG) comparando com DAG indicando a grande maior proporção de TAG do que DAG em cada matéria-prima. Ver Figura 11.

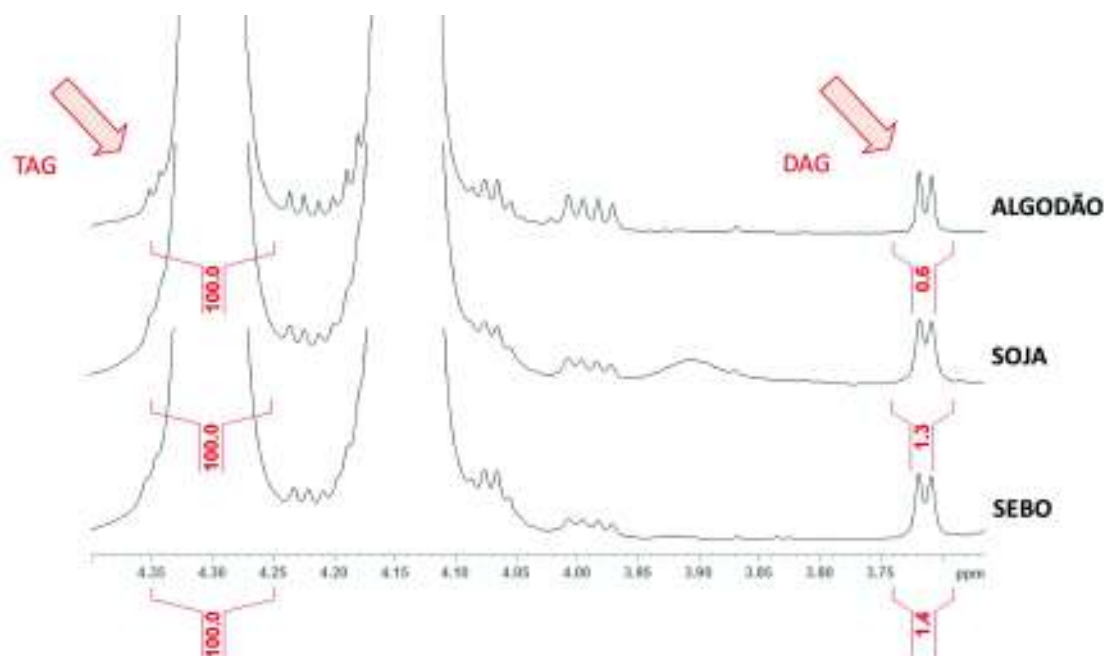


Figura 11: Indicação da concentração estimada de TAG e DAG em diferentes matérias-primas.

Ver que por esta nova avaliação, novamente o sebo bovino apresenta maior concentração de DAG do que os demais, bem como de que a estimativa de concentração de TAG extrapolou o sinal analítico.

Com base nestas diferenciações entre cada matéria-prima, é possível estabelecer um parâmetro que permita a determinação da concentração de cada óleo presente na alimentação do processo de produção de biodiesel. O objetivo foi identificar a possibilidade de diferenciação entre óleo neutro utilizado na produção de biodiesel sendo cada lote analisado contemplado pela proporcionalidade diferente entre cada uma das três matérias-primas. Ver Figura 12.

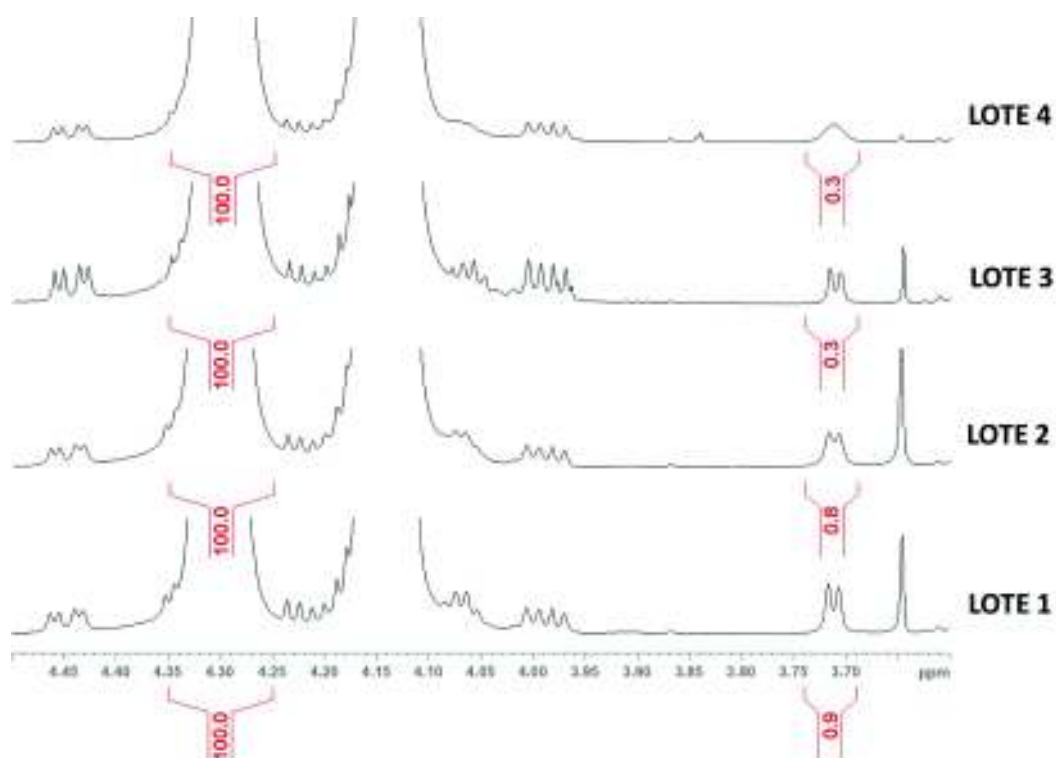


Figura 12: Espectros de misturas de diferentes proporções de óleo de soja, óleo de algodão e gordura animal, sendo em cada lote utilizada uma proporção diferente.

Ver as diferentes proporcionalidades nas concentrações de diferentes matérias-primas para produção de biodiesel geraram diferentes espectros de NMR, ou seja, é possível a diferenciação e determinação de concentração de diferentes matérias-primas depois de estas misturadas em diferentes proporções.

Sobre a avaliação do processo produtivo, buscou-se ainda identificar a presença de acilglicerídeos no biodiesel final, visto este ser um parâmetro importante para avaliação da eficiência do processo produtivo, onde a menor concentração destes indicaria que houve maior conversão de glicerídeos em ésteres. Ver Tabela 3 onde estão apresentados os resultados para cada glicerídeo encontrado em cada lote analisado.

Tabela 3: Resultados de acilglicerídeos no biodiesel final de cada batelada analisada. Onde * indica obstrução do sinal analítico.

Propriedade	Lote	Lote	Lote	Lote
	1	2	3	4
<i>Monoglicerídeo 1</i>	1,10%	0,07%	0,06%	0,21%
<i>Monoglicerídeo 2</i>	0,48%	0,45%	0,49%	0,64%
<i>Diglicerídeo 1</i>	0,21%	0,11%	0,08%	0,17%
<i>Diglicerídeo 2</i>	0,44%	0,53%	*	0,49%
<i>Triacilglicerídeo</i>	0,23%	*	0,02%	0,21%

Verifica-se que para cada lote produzido obteve-se uma proporção diferente de cada TAG, MAG e DAG encontrado. Buscou-se identificar e propor quantificação para cada acilglicerídeo presente no biodiesel. Outra oportunidade de continuação do trabalho seria fazer ligação entre o resultado obtido com respectivas contaminações que possam estar presentes nas matérias-primas ou mesmo entre diferenciação entre cada matéria-prima.

3.2 Síntese de glicerídeos via esterificação de ácidos graxos com glicerol

Observou-se formação de pelo menos dois tipos de DAG e monoacilglicerídeos (MAG), ou seja, a análise sobre o mecanismo reacional dependerá do rendimento de formação de todos os acilglicerídeos formados, não bastando identificar um tipo exclusivo de acilglicerol para determinação do rendimento de conversão. A Figura 13 apresenta um espectro diferenciando os tipos de glicerídeos formados.

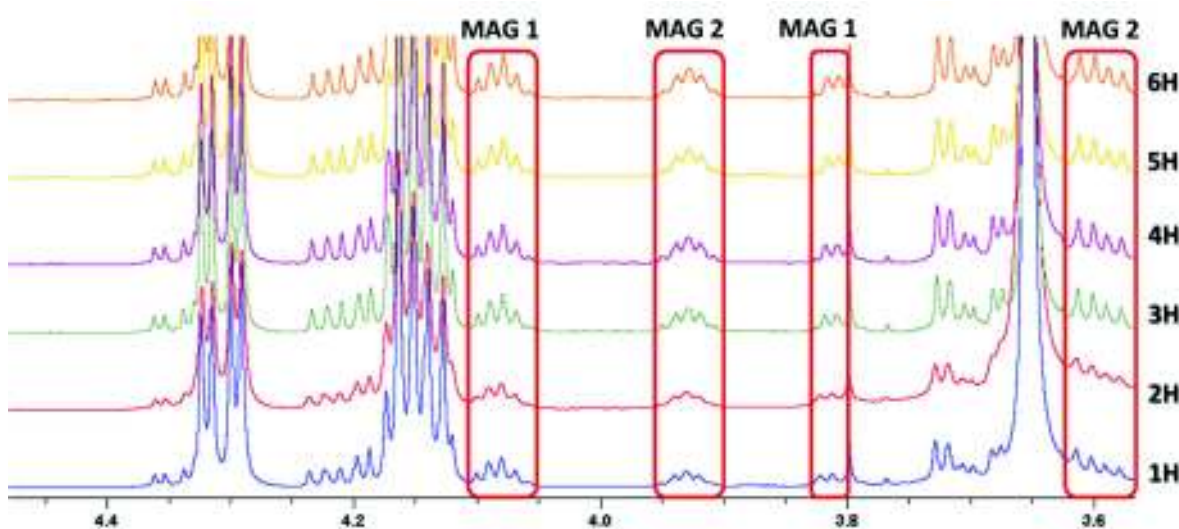


Figura 13: Identificação no espectro de NMR de dois tipos diferentes de MAG.

Ver também a Figura 14 onde estão representados os Hidrogênios moleculares rastreados para a quantificação dos DAG e MAG e a posição do sinal representativo de cada um. A Figura 15 apresenta os mesmos Hidrogênios rastreados.

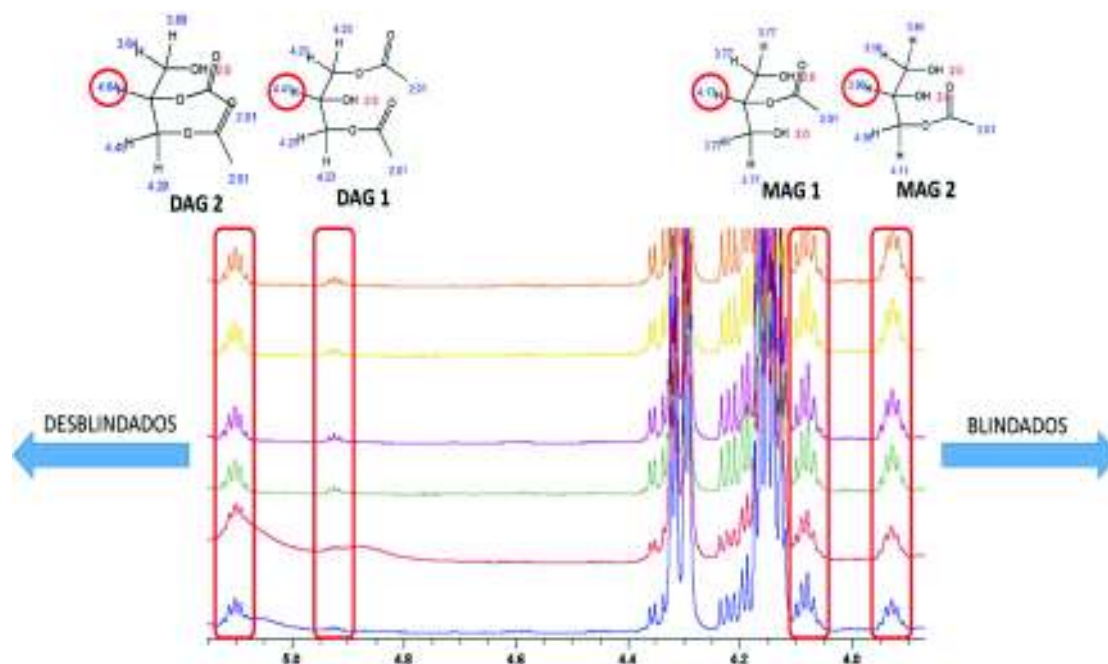


Figura 14: Representação de um espectro de NMR evidenciando a identificação de glicérides segundo cada hora de reação.

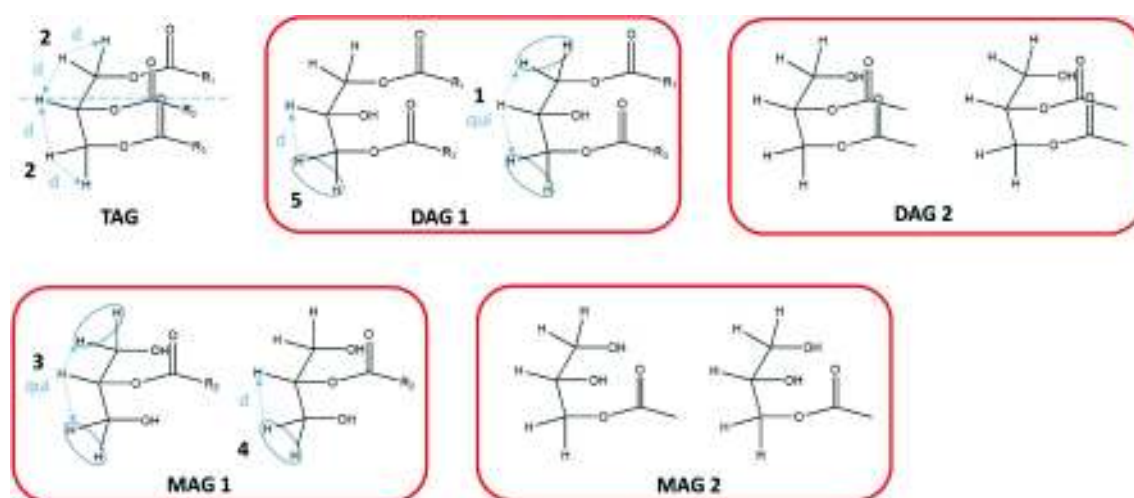


Figura 15: Representação sobre os hidrogênios moleculares identificados.

A Tabela 4 apresenta os resultados quantificados de cada MAG, DAG, triacilglicérides (TAG) e metil ésteres (ME), encontrados em cada batelada reacional. Para os pontos com * houve sobreposição de sinal portanto não foi possível realizar quantificação.

Tabela 4: Resultados de concentração de glicérides de amostras tomadas a cada hora após determinado tempo reacional.

Batelada	DAG2	DAG1	TAG	MAG1	MAG2	ME	Tempo reacional (minutos)	Glicérides formados (%)
1	*	*	12,10	3,80	2,60	52,90	60	18,50
	*	*	12,00	4,40	3,60	*	120	20,00
	2,60	0,60	12,00	4,50	3,70	53,50	180	23,40
	2,80	0,70	11,90	4,90	4,30	53,20	240	24,60
	2,70	0,70	11,90	5,20	4,90	53,60	300	25,40
	3,10	1,00	11,90	5,70	5,40	53,60	360	27,10
2	2,40	0,60	12,10	4,00	2,90	53,70	60	22,00
	2,50	0,70	12,10	4,40	3,50	53,50	120	23,20
	2,60	0,70	12,00	4,80	4,30	53,00	180	24,40
	3,00	0,90	12,00	5,50	5,10	53,00	240	26,50
	3,00	0,90	12,00	6,10	6,20	53,80	300	28,20
	*	*	11,90	6,30	6,70	*	360	24,90
3	13,60	4,95	27,12	15,18	10,94	24,89	60	71,79
	10,93	3,41	33,24	17,19	8,54	20,16	120	73,31
	9,86	2,17	39,06	17,86	6,94	18,41	180	75,88
	9,29	1,85	44,93	18,61	6,31	17,16	240	81,00
	9,14	2,02	40,44	20,42	7,12	16,80	300	79,14
	9,14	2,69	38,61	18,30	5,14	15,82	360	73,87
4	4,31	2,02	32,33	4,73	3,69	49,28	60	47,08

	4,67	2,18	32,05	5,41	4,79	48,63	120	49,11
	4,68	2,43	31,12	5,85	5,89	48,12	180	49,95
	5,27	2,79	30,45	6,35	6,68	47,43	240	51,54
	6,11	3,20	30,06	7,18	7,65	46,86	300	54,20
	6,41	3,05	29,59	7,79	8,70	46,19	360	55,53
	7,95	1,02	50,07	10,51	2,55	1,56	60	72,10
	6,59	1,03	59,83	9,65	1,37	1,41	120	78,47
	7,20	1,60	64,98	8,73	1,30	1,25	180	83,80
5	6,63	5,65	70,78	7,80	1,55	1,18	240	92,41
	5,71	2,84	73,83	8,00	1,85	1,17	300	92,23
	5,68	2,92	74,05	8,32	1,93	1,11	360	92,90
	7,05	3,88	6,17	7,43	10,85	2,31	60	35,38
	9,51	2,04	13,89	10,60	7,77	1,60	120	43,82
	11,63	2,19	23,78	12,48	4,98	1,33	180	55,06
6	10,16	1,82	32,15	11,34	3,41	1,17	240	58,88
	8,30	1,35	38,09	10,22	2,45	1,03	300	60,40
	8,05	1,46	42,56	9,54	2,09	1,00	360	63,69
	5,51	1,37	71,47	6,86	0,94	0,36	60	86,15
	5,41	1,62	72,81	6,56	0,95	0,33	120	87,36
	8,28	2,69	72,43	6,52	1,03	0,33	180	90,96
7	8,53	3,04	72,93	6,05	0,87	0,34	240	91,42
	10,84	4,41	71,42	6,82	1,15	0,34	300	94,65
	8,16	3,09	71,37	6,94	1,24	0,39	360	90,80
8	5,60	2,03	53,77	6,75	1,65	0,65	360	69,80

Considerando os resultados acima, a batelada de número 7 apresentou o maior percentual de formação de glicerídeos entre as bateladas realizadas totalizando 94,65% após 300 minutos de reação. Observou-se também uma pequena redução no quantitativo de glicerídeos no tempo 360 minutos, sendo que o componente que o DAG1 e o DAG2 os compostos que reduziram em percentual. Considerando alguns motivos para esta redução pode-se citar degradação, sobreposição de sinal analítico ou até mesmo formação de composto intermediário para síntese de TAG. Pode-se investigar mais profundamente esta redução na concentração, mas a nível de quantificação, iremos considerar nas avaliações o maior valor apresentado, uma vez que faremos conclusões considerando o tempo total da reação. A Tabela 5 apresenta ordem crescente de percentual máximo obtido de glicerídeos em cada batelada, explanando ainda os reagentes e catalisador de cada etapa.

Tabela 5: Ordenação das bateladas considerando o total de glicerídeos formados.

Número da batelada	Glicerol	Catalisador	Ácido graxo	Glicerídeos gerados (%)
1	Padrão farmacêutico	P.T.S.A.	Oleína	27,10
2	Padrão comercial	P.T.S.A.	Oleína	28,20
4	Padrão comercial	M.S.A.	Oleína	55,53
6	Padrão comercial	P.T.S.A.	A.G.D.S.	63,69
8	Padrão comercial	M.S.A.	A.G.D.S.	69,80
3	Padrão farmacêutico	M.S.A.	Oleína	81,00
5	Padrão farmacêutico	P.T.S.A.	A.G.D.S.	92,90
7	Padrão farmacêutico	M.S.A.	A.G.D.S.	94,65

Para tratamento analítico dos dados, fez-se o planejamento fatorial expressando-se sinais para cada nível de cada fator, segundo expresso na Tabela 5.

Tabela 6: Planejamento fatorial agregando valor a cada nível de cada fator.

Fatores	Limite inferior (-1)	Limite superior (1)
Glicerol	Padrão comercial	Padrão farmacêutico
Catalisador	P.T.S.A.	M.S.A.
Ácido graxo	Oleína	A.G.D.S.

Para o cálculo do número de experimentos temos como base de que estamos trabalhando com k fatores igual a 3 em n níveis igual a 2 teremos então o número total de experimentos 2^3 que será igual a 8, a nível de tratamento analítico, consideraremos ainda o segundo maior valor de concentração de glicerídeos em cada batelada, totalizando assim 16 resultados analíticos a serem discutidos. A Tabela 7 apresenta as distribuições dos experimentos segundo atribuição de valor para cada nível de cada fator tendo por referência as duas maiores concentrações de glicerídeos observadas para cada batelada.

Tabela 7: Distribuição dos fatores em cada experimento segundo atribuição a cada nível de cada fator considerando os dois maiores valores de concentração de glicerídeos.

	Glicerol	Catalisador	AG	Glicerídeos gerados (%)
Maior valor	1	-1	-1	27,10
	-1	-1	-1	28,20
	1	1	-1	81,00
	-1	1	-1	55,53
	1	-1	1	92,90
	-1	-1	1	63,69
	1	1	1	94,65
	-1	1	1	69,80
Segundo maior valor	1	-1	-1	25,4
	-1	-1	-1	26,5
	1	1	-1	79,14
	-1	1	-1	54,2
	1	-1	1	92,23
	-1	-1	1	60,4
	1	1	1	91,42
	-1	1	1	69,79

O divisor para a média para cada um dos efeitos é o número quatro (4), uma vez que temos dois (2) resultados analíticos para cada fator que possui também dois níveis (2). Empregando os sinais apropriados como coeficientes referentes ao percentual de glicerídeos gerados (que são reproduzidos na última coluna da Tabela 6) e em seguida aplicando os divisores calculamos os sete efeitos e a média global. Em cada cálculo são utilizadas todas as observações. Qualquer efeito, portanto, pode ser interpretado como a diferença entre duas proporções de geração de glicerídeos, cada uma das quais contendo metade das observações. Assim o efeito calculado para cada fator é dado na Tabela 8.

Tabela 8: Resultado dos efeitos referentes a cada fator.

Fator	Limite Inferior	Efeito	Limite Superior
	Glicerol		
Padrão comercial (-1)	43,71	53,51	63,32
Padrão farmacêutico (1)	63,17	72,98	82,79
Catalisador			
P.T.S.A. (-1)	42,24	52,05	61,86
M.S.A. (1)	64,63	74,44	84,25
Ácido Graxo			
Oleína (-1)	37,33	47,13	56,94
A.G.D.S. (1)	69,55	79,36	89,17

A Figura 16 que contempla os gráficos construídos considerando os limites de cada efeito.

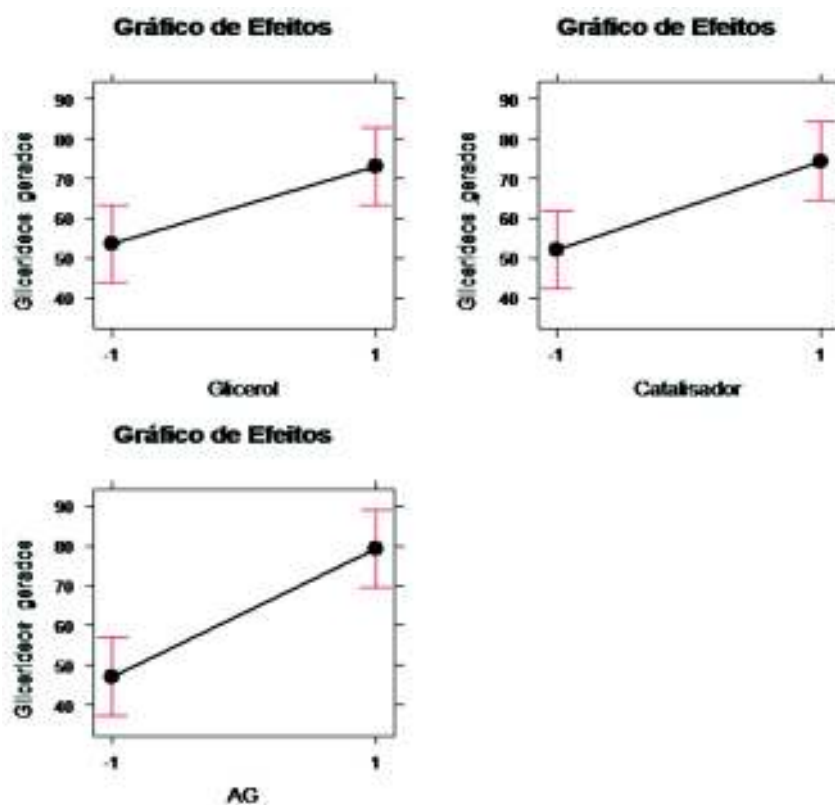


Figura 16: Gráficos da variações de influência dos efeitos de cada fator para análise da esterificação de ácidos graxos com glicerol.

De acordo com os resultados obtidos temos que:

- A utilização de glicerol padrão farmacêutico favorece a formação de glicerídeos em comparação com glicerol padrão comercial;
- O catalisador M.S.A. possui maior potencial reacional do que o P.T.S.A.;
- A utilização de ácidos graxos A.G.D.S. é mais favorável para síntese de glicerídeos do que a utilização de oleína;
- A reação mais favorável para formação de glicerídeos é a utilização de glicerol padrão farmacêutico com A.G.D.S. em meio catalisado por M.S.A.;

Outro ponto importante para avaliação do sistema é a interação entre os fatores e a maneira como eles influenciam na geração de glicerídeos. Ver a Figura 17 que apresenta os gráficos de interação entre os fatores analisados.

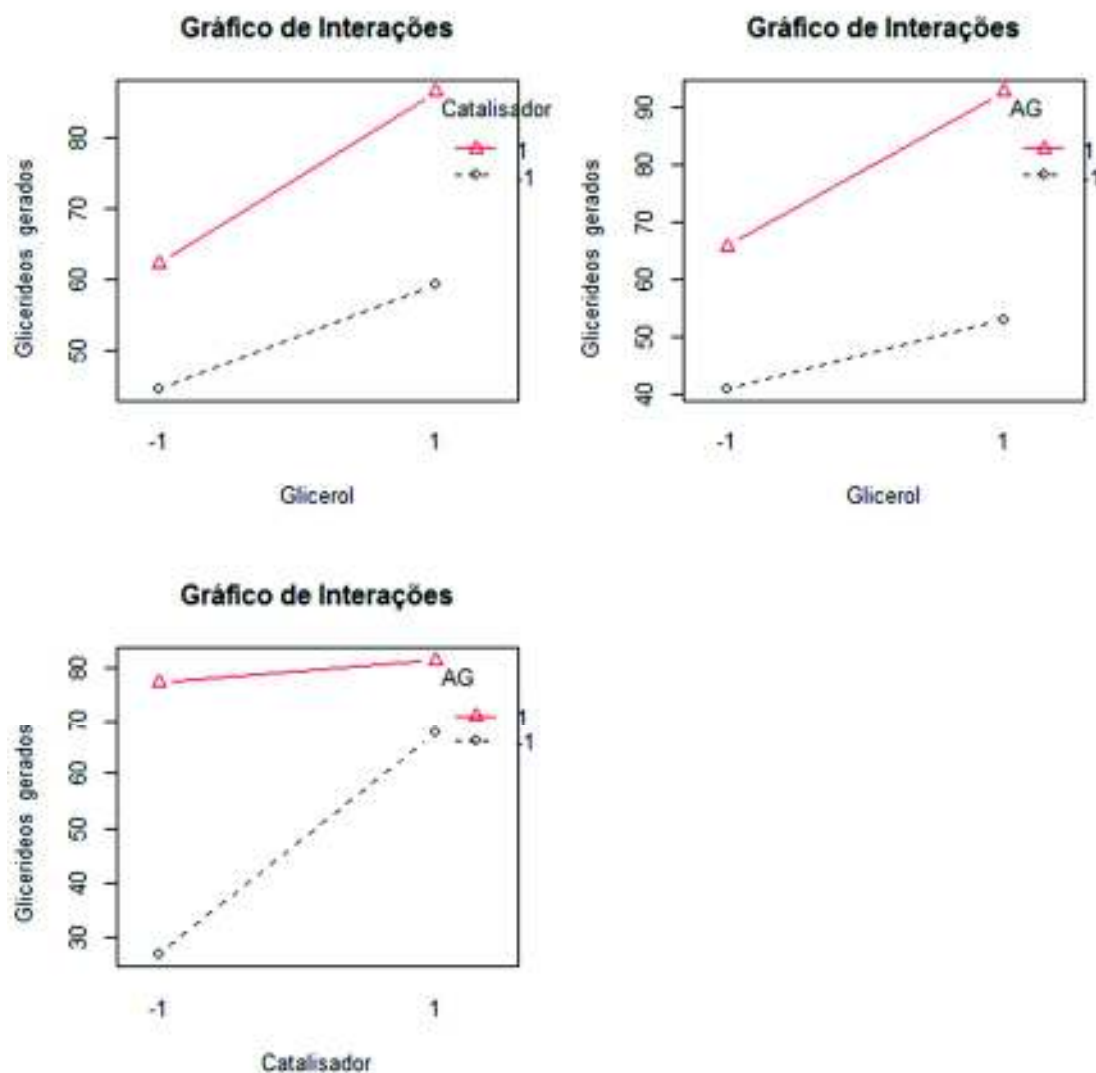


Figura 17: Gráficos de interação entre os fatores utilizados para esterificação de ácidos graxos e glicerol.

De acordo com os gráficos, não há influência de um fator sobre outro, ou seja, em nenhum dos níveis estudados podemos observar que a ocorrência de algum fator não favorece ou inibe a influência do outro fator.

Para entendimento global do sistema, construiu-se também gráfico de cubo para as médias das respostas e os níveis para cada fator apresentado em um eixo

dimensional. A Figura 18 apresenta o gráfico de cubos para médias dos efeitos dos fatores.

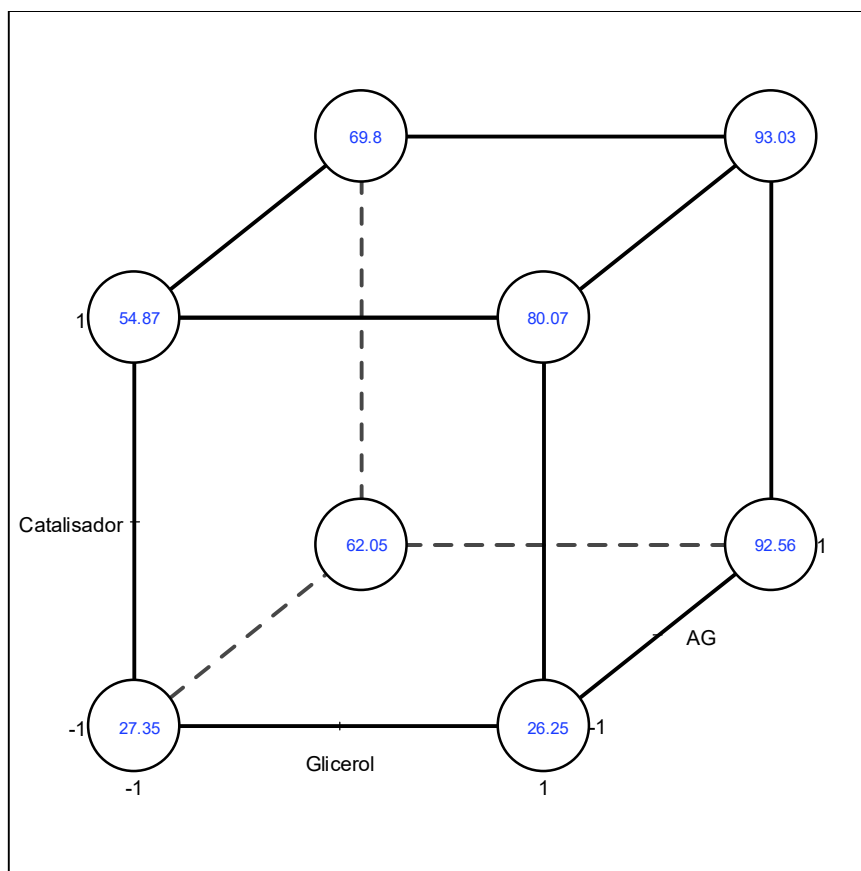


Figura 18: Gráfico de cubo contemplando as médias das respostas, os efeitos distribuídos nos eixos dimensionais e respectivos níveis de cada fator.

Observa-se que a interação entre os fatores na combinação entre glicerol farmacêutico, M.S.A. e A.G.D.S. apresentou o maior valor médio para o efeito, seguido da reação entre glicerol farmacêutico com P.T.S.A. e A.G.D.S. o que nos indica que a utilização de destes reagentes favorece a obtenção de glicerídeos. Observa-se ainda que a pior interação deu-se quando utilizado glicerol padrão farmacêutico reagindo com oleína e P.T.S.A.

Como os ácidos graxos residuais de processos de produção de biodiesel possuem metil ésteres em sua composição, estes compostos também estão suscetíveis a

serem esterificados para formação de glicerídeos. Para verificação sobre a reação de esterificação dos ésteres residuais propõe-se também uma análise fatorial sobre os dados apresentados para as bateladas onde o ácido graxo utilizado foi a oleína considerando os dois menores valores de concentração de ME após cada batelada. A nível de simplificação, considerou-se que esta redução na concentração de ME tenha ocorrido por esterificação e formação de glicerídeos, não sendo avaliadas reações secundárias como hidrólise e oxidação. Ver dados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados de concentração de ME após reação de oleína em cada batelada seguindo ainda as atribuições dadas a cada fator e nível.

		Residual de ME final	
		Glicerol	Catalisador
		(%)	
Menor valor	1	-1	52,90
	-1	-1	53,00
	1	1	15,82
	-1	1	46,19
Segundo menor valor	1	-1	53,50
	-1	-1	53,00
	1	1	16,80
	-1	1	46,86

Para o planejamento proposto, obteve-se os seguintes fatores para cada nível conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados dos efeitos dos fatores para reação de esterificação do ME presente na oleína.

	Fator	Limite	Efeito	Limite
		Inferior		Superior
Glicerol	Padrão comercial (-1)	37,39	49,76	62,14
	Padrão farmacêutico (1)	22,38	34,76	47,13
	Fator	Limite	Efeito	Limite
		Inferior		Superior
Catalisador	P.T.S.A. (-1)	40,73	53,10	65,47
	M.S.A. (1)	19,04	31,42	43,79

Ver também a Figura 19 que contempla o gráfico das interações entre os fatores, a Figura 20 que contempla os gráficos dos efeitos e a Figura 21 que apresenta o gráfico de médias de respostas para a avaliação do consumo de ME durante esterificação.

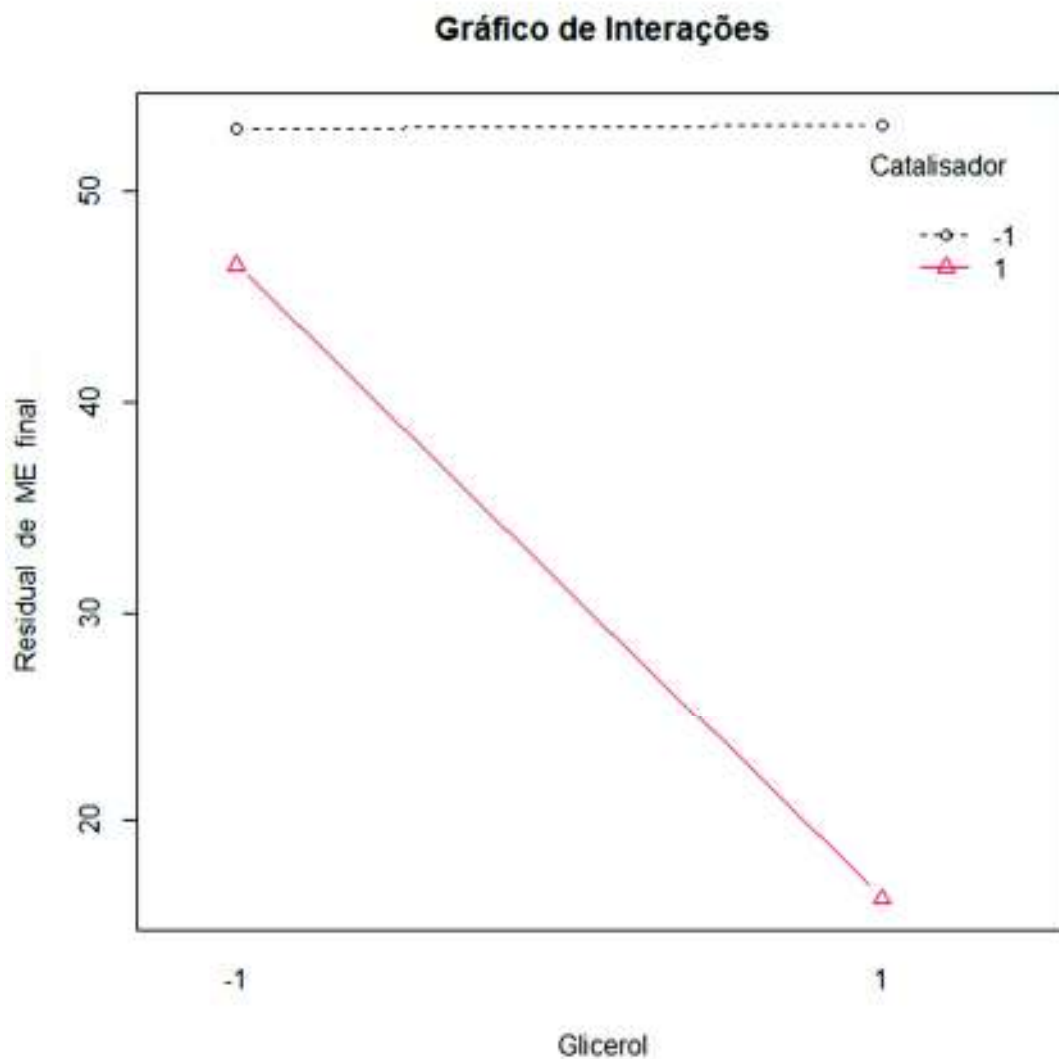


Figura 19: Gráficos de interações para reação de esterificação de ME.

Verificar que para reação utilizando o catalisador P.T.S.A. a curva de interação mantém-se praticamente inalterada, embora quando utilizado catalisador M.S.A. em meio reacional com glicerol padrão farmacêutico. Como as curvas não se encontram dentro do intervalo estudado, conclui-se também que a ocorrência de algum fator nos níveis estudados não inibe ou favorece o resultado do outro fator, sendo a influência de cada um independente.

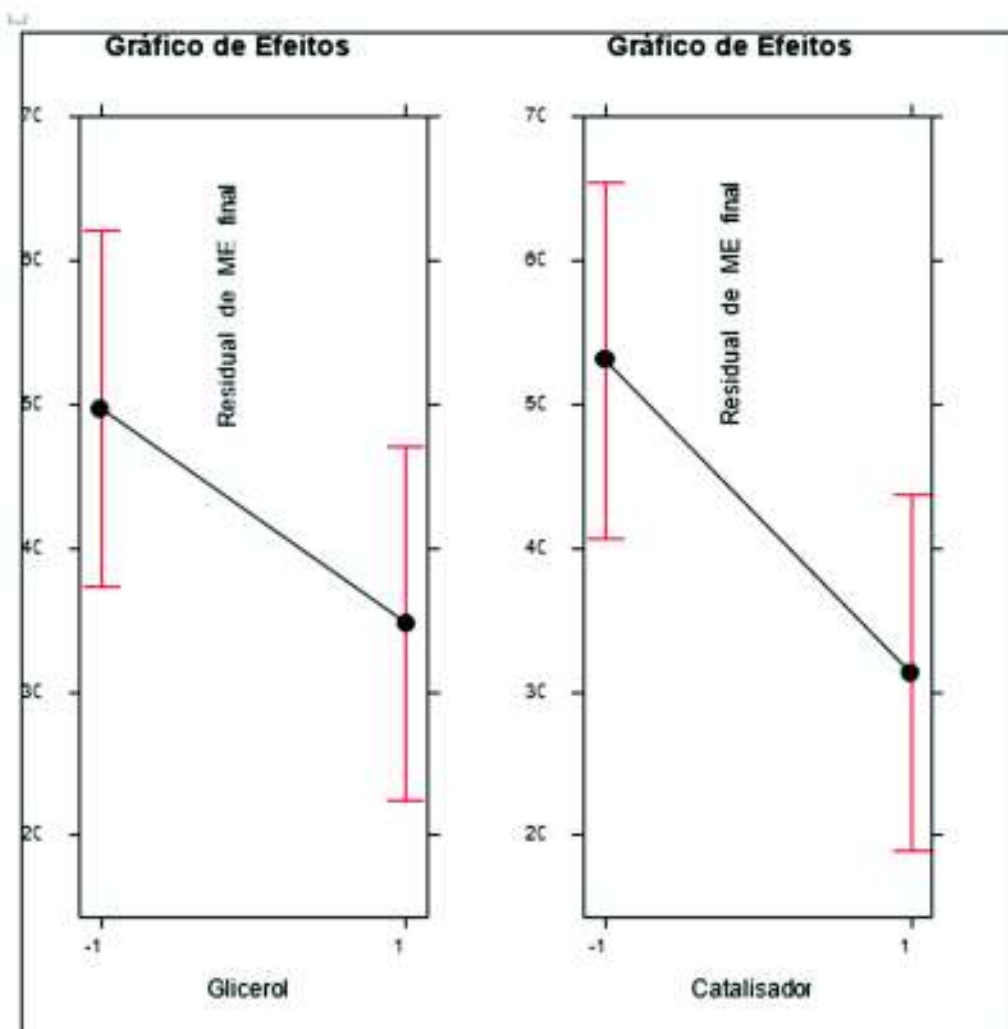


Figura 20: Gráficos dos efeitos dos fatores para reação de esterificação de ME.

Para os gráficos dos efeitos é possível identificar que a utilização de glicerol padrão farmacêutico faz-se favorável para redução na concentração do ME, mesmo efeito dado para comparação entre o P.T.S.A. em comparação com o M.S.A.

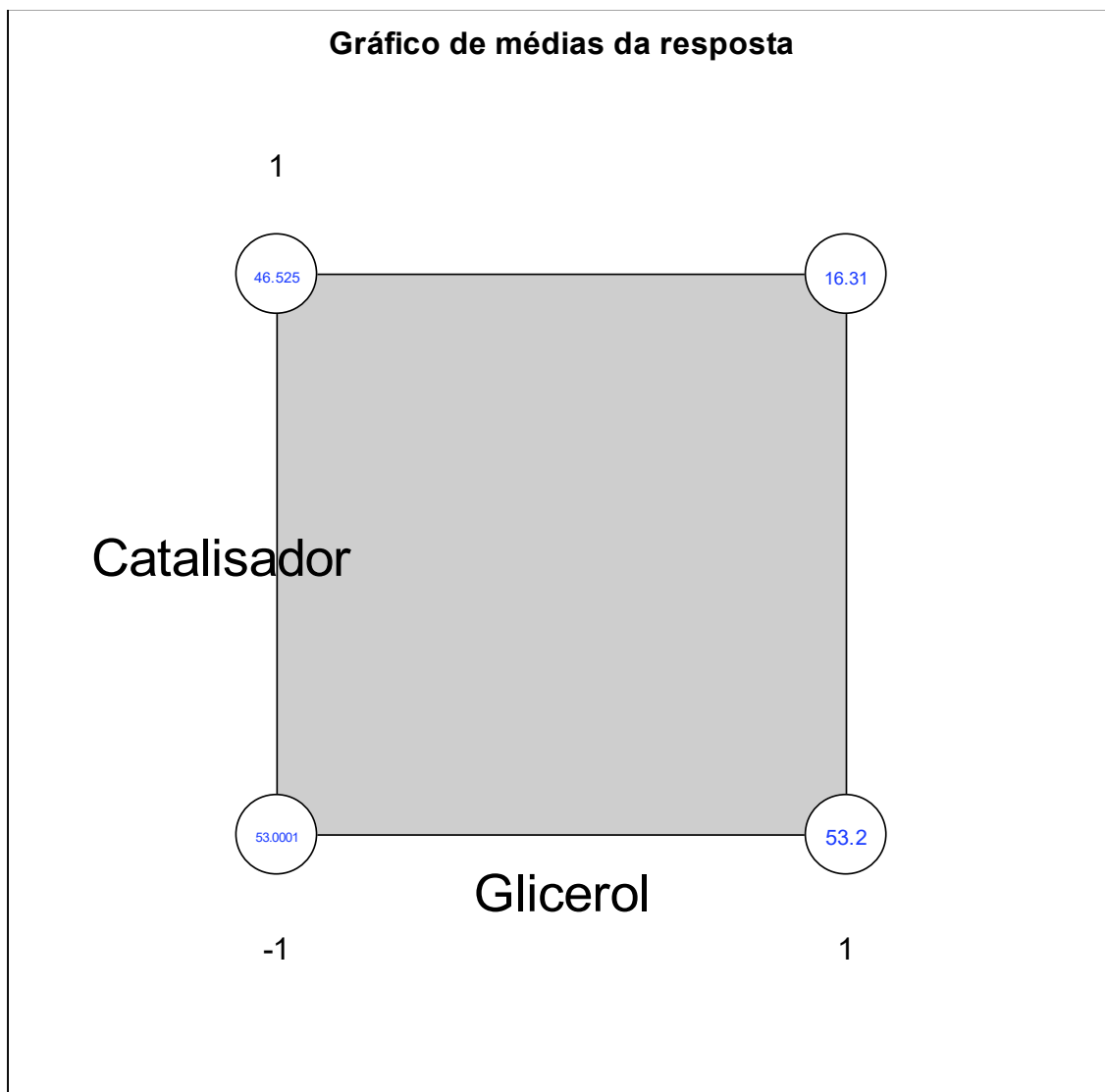


Figura 21: Gráficos da média das respostas dos fatores para reação de esterificação de ME.

Considerando as médias das respostas, a combinação glicerol padrão farmacêutico com M.S.A. fez-se favorável para redução na concentração do ME, bem como de que a combinação entre P.T.S.A. e glicerol padrão farmacêutico apresentou a menor redução na concentração dos ésteres.

Através das análises fatoriais propostas entende-se que a utilização de glicerol padrão farmacêutico e M.S.A são as melhores opções para síntese de glicerídeos através

de reação de esterificação de ácidos graxos gerados durante processo de produção de biodiesel.

3.3 Análise de glicerol por espectroscopia por pseudoabsorbância.

Foram coletadas amostras de glicerol padrão farmacêutico de uma empresa de produção de biodiesel e glicerina bidestilada situada na cidade de Anápolis no estado de Goiás. Estas foram analisadas segundo metodologia oficial considerando cinco parâmetros de qualidade segundo a Tabela 10.

Tabela 11: Padrões de qualidade e análises de glicerol farmacêutico segundo metodologias oficiais.

Análise	Metodologia	Especificação	Unidade de medida
Ésteres	EP7th Ed./USP	Máx. 1,0mL	ml
	38	NaOH 0,5N	
Umidade	EP7th Ed./USP	Máx. 0,50%	% (massa/massa)
	38		
Cor	ASTM D1209	Máx. 10	APHA
Glicerol (bs)	EP7th Ed./USP	99,5-101,0%	% (massa/massa)
	38		
Acidez	EP7th Ed.	Máx. 0,2mL	ml
		NaOH 0,1N	

Para análises através de espectroscopia, coletou-se alíquotas dos mesmos frascos das amostras analisadas pelas metodologias convencionais. A Tabela 11 apresenta os resultados das amostras obtidos pelas metodologias convencionais.

Tabela 12: Resultados obtidos através de metodologias analíticas estabelecidas internacionalmente para controle de qualidade de glicerol.

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L	M
Y1	1,18	0,72	0,96	0,88	0,91	0,35	0,26	0,26	0,31	0,5	0,27	0,15
Y2	0,14	0,09	0,11	0,21	0,09	0,19	0,07	0,11	0,13	0,07	0,09	0,08
Y3	3	3	3	5	3	4	4	4	3	3	3	3
Y4	100,1	100,1	99,8	100	100	100,1	100,2	99,6	100,4	100,1	100,1	100
Y5	0,05	0,08	0,04	0,07	0,05	0,06	0,05	0,05	0,08	0,04	0,07	0,05

Onde A, B, C ... M são as amostras analisadas e:

- Y1 Ésteres
- Y2 Umidade
- Y3 Cor
- Y4 Glicerol (bs)
- Y5 Acidez

A Tabela 13 apresenta os resultados de RMSEP calculados após construção do modelo PLSR comparando os resultados estimados pelo modelo PLSR com os resultados obtidos pelas metodologias convencionais.

Tabela 13: Resultados do RMSEP calculados para cada parâmetro de qualidade comparando-se o resultado estimado pelo modelo com o resultado obtido pelas metodologias analíticas convencionais e com o número de componentes proposto pelo modelo PLSR.

Erro padrão calculado pelo modelo (RMSEP)

Número de componentes	Teor ésteres	Umidade	Cor	Glicerol	Acidez
5	0,2436	0,0326	0,5688	0,1758	0,012
10	0,2330	0,0325	0,5659	0,1722	0,0116
20	0,2255	0,0324	0,5639	0,1695	0,0115
30	0,2229	0,0323	0,5621	0,1693	0,0115
40	0,2222	0,0322	0,5615	0,1679	0,0114
50	0,2218	0,0322	0,5609	0,1667	0,0114
70	0,2206	0,0321	0,5604	0,1661	0,0113
100	0,2204	0,0321	0,5602	0,1651	0,0112

O número de RMSEP para os parâmetros indica boa capacidade de predição dos resultados dos parâmetros propostos, sendo os menores índices para o parâmetro acidez e os maiores para o parâmetro cor. Pode-se explicar que o motivo mais provável para a maior divergência em relação ao parâmetro cor pode ser devido a metodologia convencional apresentar resultados apenas de números inteiros, enquanto para o modelo PLSR apresenta resultados de números com casas decimais, mas a determinação exata do motivo deste maior divergência nos resultados precisa ser mais investigada para conclusão definitiva. A Figura 22 apresenta gráfico contendo a variação dos resultados de RMSEP de acordo com o aumento do número de componentes propostos no modelo PLSR.

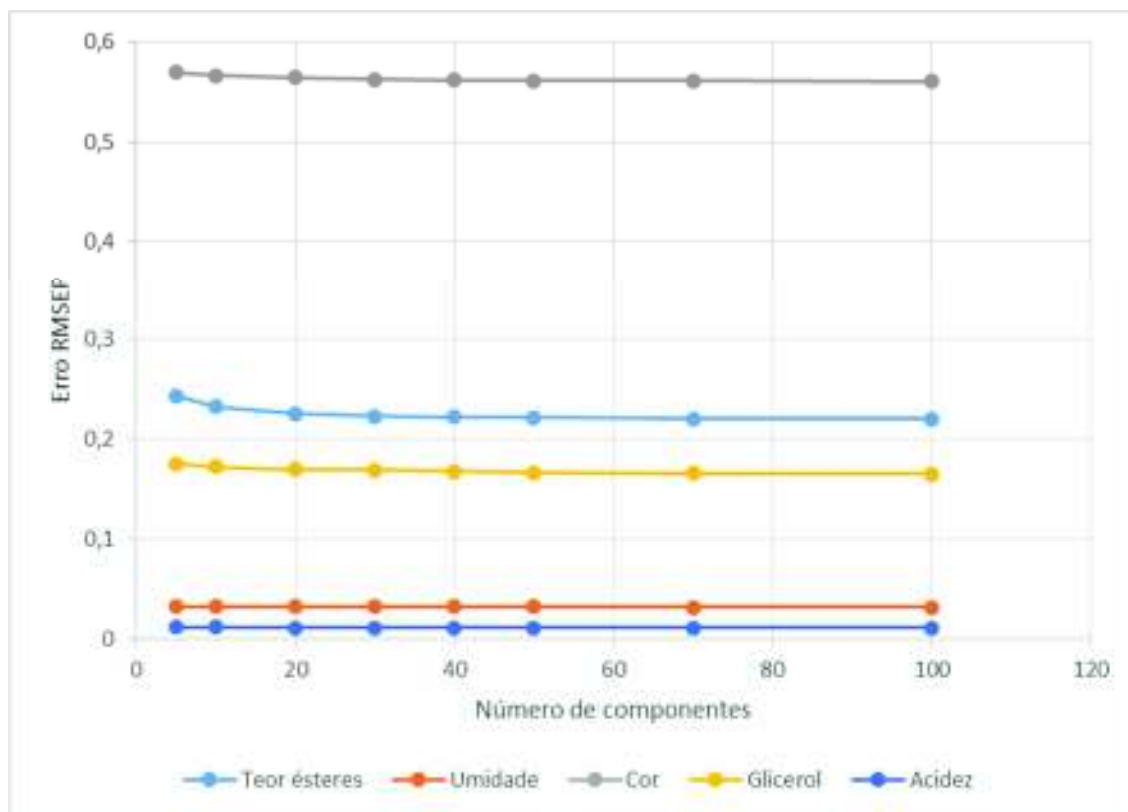


Figura 22: Variação dos resultados de RMSEP de acordo com a variação do número de componentes para o modelo PLSR construído.

Como pode-se observar, houve estabilização dos resultados de RMSEP a partir de cerca de utilização de 20 componentes para o caso da análise de acidez. Para demais parâmetros, esta estabilização deu-se ainda quando utilizados apenas 10 componentes. Como o objetivo do experimento é a determinação simultânea de todos parâmetros simultaneamente, optou-se pela construção do modelo utilizando 20 componentes, visto a busca de um equilíbrio em precisão dos resultados e construção de modelo mais enxuto e de menor demanda de *hardware* para obtenção dos resultados.

Considerando-se que o tempo aproximado para análise utilizando espectroscopia ser 03 minutos para cada amostra enquanto que, por metodologias convencionais, o mesmo número de análises demorou mais de 180 minutos e ainda que os baixos resultados de RMSEP quando comparadas as metodologias, a utilização de

metodologia analítica por espectroscopia apresenta-se como satisfatória para substituição das metodologias tradicionais. Como oportunidade de continuação da pesquisa, existem mais parâmetros de qualidade a serem explorados. Pode-se ainda avaliar a utilização de análises por imagem para quantificação de demais parâmetros de qualidade.

4 – CONCLUSÃO

A esterificação de ácidos graxos com glicerol mostrou-se eficiente na condição reacional proposta uma vez obteve-se formação de glicerídeos em todas as bateladas analisadas. O planejamento fatorial da reação de esterificação dos ácidos graxos com glicerol indicou que não há interação entre componentes do meio que possa favorecer ou inibir a reatividade de outro componente. Concluiu-se também que a maior eficiência deu-se quando utilizados reagentes puros e que a utilização do catalisador M.S.A. apresentou-se mais eficiente para a reação proposta visto obter-se maior percentual de glicerídeos gerados nas bateladas onde foi utilizado este catalisador. Observou-se ainda que os ácidos graxos oriundos do processo de produção de biodiesel apresentam menor reatividade do que ácidos graxos concentrados, indicando que os residuais de produção de biodiesel podem conter algum componente que desfavoreça a reação, embora para conclusão definitiva é necessária mais investigação.

A reatividade dos ácidos graxos com glicerol foi confirmada através da utilização de RMN como ferramenta analítica para quantificação dos produtos e reagentes. Pode-se observar a formação de glicerídeos através ao decorrer da reação em todos as bateladas propostas, bem como a redução na concentração de ácidos graxos ao longo do tempo. Os espectros obtidos indicam um crescente aumento na concentração de produto, no caso os glicerídeos, ao longo do tempo da reação, assim como a redução na concentração de ésteres no decorrer do tempo, com isso verificou-se também que os ésteres presentes nos ácidos graxos oriundos da produção de biodiesel também são esterificados formando glicerídeos. Novamente o catalisador que apresentou maior eficiência para a reação entre glicerol e ésteres é o M.S.A..

A utilização de oleína e glicerol padrão comercial apresenta-se como uma alternativa viável para síntese de glicerídeos via esterificação catalisada por ácidos

orgânicos. Estes glicerídeos gerados podem retornar ao início do processo de produção de biodiesel ou até mesmo passarem para posterior processo de purificação para comercialização, sendo esta última alternativa oportunidade para prosseguimento desta pesquisa.

A utilização de técnicas de NMR mostraram-se promissoras para o estudo do sistema de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel, visto ser possível identificar e quantificar produtos e reagentes do sistema. Considerando que, para identificação dos compostos envolvidos na reação, é necessária uma única análise e em mesma batelada, a NMR mostra-se satisfatória para redução no tempo analítico de glicerol, biodiesel, ácidos graxos e ésteres quando em comparação com as metodologias convencionais.

A utilização de espectroscopia por imagem apresenta-se como uma alternativa viável para substituição de metodologias analíticas para controle de qualidade de glicerol farmacêutico. Para obter-se os resultados de glicerol total em base seca, acidez, cor APHA, umidade e ésteres através das metodologias estabelecidas, demanda-se cerca de 180 minutos, enquanto que foi possível obter-se resultados de qualidade dos mesmos parâmetros através de análise por espectroscopia por imagem em cerca de 03 minutos. Considerando os resultados obtidos através de espectroscopia e ferramenta quimiométrica PLSR foi possível construir modelo para análise dos principais parâmetros de qualidade através de uma única corrida analítica. Os resultados de RMSEP para comparação entre o parâmetros de qualidade analisados por metodologias convencionais e por espectroscopia indicam que o modelo PLSR construído conseguiu prever os resultados de qualidade da glicerina padrão farmacêutico. O número de componentes utilizados para construção do modelo de PLSR foi de 20, uma vez que

mesmo aumentando o número de componentes, os resultados de RMSEP pouco variaram.

Como sugestão para aprofundamento dos temas abordados, pode-se ainda buscar quantificar mais contaminantes do processo de produção de biodiesel através de NMR e espectroscopia traçando um paralelo entre estas técnicas e as metodologias convencionais. Há ainda possibilidade de analisar mais parâmetros de qualidade de biodiesel e glicerol padrão farmacêutico utilizando estas duas técnicas espectroscópicas. Outra oportunidade é o aprofundamento do estudo da cinética reacional da esterificação de glicerol comercial com oleína devido ser observada que a utilização de reagentes puros apresentarem maior reatividade do que os resíduos de ácidos graxos e glicerol comercial produzidos durante o processo de produção de biodiesel e assim determinar se há algum componentes presente que possa inibir a reação de esterificação.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science, Oxford, n. 33, p. 233-271, 2007.**

A. STRITWIESER, C. H. HEATHCOCK, E.M. KOSOWER. **Introduction to Organic Chemistry.** 4ª ed. Macmillan, New York, 1992.

ALTIN, R.: ÇETINKAYA, S.: YUCESU, H.S. **Energy conversion and management 2001.** Ed. 42, 529-538.

ANASTÁCIO, G.S. *et al.*, Utilization of glycerin byproduct derived from soybean oil biodiesel as a carbon source for heterologous protein production in *Pichia pastoris*. *Bioresource Technology*, , v. **152**, p.505-510, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.042>.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em 2017.

CONTRERAS-ANDRADE, IGNACIO *et al.*, Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ¹H NMR. **Fuel Processing Technology.** , v. 132, p.99-104, abr. 2015. Elsevier BV.

DÍAZ, ISABEL *et al.*, Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica. **Journal Of Catalysis.** , v. 193, n. 2, p.295-302, jul. 2000.

DÍAZ, MARITZA F.; GAVÍN, JOSÉ A.; ANDRADE, JAILSON B. DE. Structural characterization by Nuclear Magnetic Resonance of ozonized triolein. **Grasas y Aceites.** , v. 59, n. 3, p.274-281, 31 jul. 2008. Departamento de Publicaciones del CSIC. .

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A., Biodiesel de soja taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. 2005, 28(1), 19.

FERRÃO, MARCO F. *et al.*, LS-SVM: uma nova ferramenta quimiométrica para regressão multivariada. Comparação de modelos de regressão LS-SVM e PLSR na quantificação de adulterantes em leite em pó empregando NIR. **Química Nova**. , v. 30, n. 4, p.852-859, ago. 2007.

FERREIRA, MARCIONILA de OLIVEIRA. **Dissertação Mestrado** “Purificação da Glicerina Bruta Obtida a Partir da Transesterificação do Óleo de Algodão”. 2009. Curso de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S. E VOLPE, P.L. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**. 22:5:724-731, 1999.

FRANÇA, MÍRIAN COTRIM. **Dissertação Mestrado** “Cloreto de Cobre como novo catalisador na esterificação de ácidos graxos”. Curso de Mestrado em Ciências: Química, Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

FREITAS, LARISSA *et al.*, Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. **Química Nova**. , v. 31, n. 6, p.1514-1521, 2008.

GARCIA, CAMILA MARTINS. **Dissertação Mestrado** “Transesterificação de óleos vegetais”. Curso de Mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GEHLING, R. **Monografia de Graduação “Alternativas à matriz energética brasileira”**. Florianópolis: UFSC Departamento de Ciências Econômicas, 2007.

GONDIM-TOMAZ, ROSE MARRY ARAUJO *et al.*, Preparo de sementes para determinação do teor de óleo pelo método de NMR em seis variedades de algodoeiro. **Bragantia**. , v. 57, n. 2, p.197-202, 1998.

GODOY, IGNÁCIO JOSÉ de *et al.*, Determinação do teor de óleo em sementes individuais de amendoim pelo método de ressonância magnética nuclear: estudo de variância e relação com o método Soxhlet. **Bragantia**. , v. 45, n. 1, p.161-169, 1986.

HIDALGO, FRANCISCO J; ZAMORA, ROSARIO. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. **Trends in Food Science & Technology**. , v. 14, n. 12, p.499-506, dez. 2003.

HU, SHENGJUN *et al.*, Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants. **J. Agric. Food Chem.** , v. 60, n. 23, p.5915-5921, 13 jun. 2012.

KHALIL, C. N. As tecnologias de produção de biodiesel. Coletânea de artigos. **MDIC** Brasília, DF; , 2006. p. 83-90.

KHARCHAFI, GHIZLANE *et al.*, Facile and regioselective mono or diesterification of glycerol derivatives over recyclable phosphazene organocatalyst. **Green Chem.** , v. 8, n. 8, p.710-716, 2006.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.; **Manual do Biodiesel**. Edgard Blücher: São Paulo, 2006, cap. 11.

LÔBO, IVON PINHEIRO; FERREIRA, SÉRGIO LUIS COSTA; CRUZ, ROSENIRA SERPA da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova.** , v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009. FapUNIFESP (SciELO).

MANTOVANI, MICHELLE *et al.*, Utilization of biodiesel waste for acid carbon preparation with high catalyst activity in the glycerol etherification reaction. **Química Nova.** São Paulo, v. 38, n. 4, p.526-532, 2015.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F. *et al.*, A Química, os Processos de Obtenção e as Especificações do Biodiesel. **Revista Analytica.** n.33, 2008.

MEDEIROS, MIGUEL de A. *et al.*, Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol. **Polímeros.** , v. 20, n. 3, p.188-193, set. 2010.

MEDEIROS, MIGUEL DE ARAÚJO; LAGO, ROCHEL MONTERO. Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. **Química Nova.** , v. 34, n. 6, p.1079-1084, 2011.

MINER, C.; DALTON, N. N. **Glycerol.** First Ed. New York: Reinhold Pub. Corp, 1953. 460 p.

MONTEIRO, MARCOS ROBERTO *et al.*, Evaluation of biodiesel and diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. **Talanta.** , v. 78, n. 3, p.660-664, 15 maio 2009.

MORA, ROSARIO; GÓMEZ, GEMMA; HIDALGO, FRANCISCO J. Classification of vegetable oils by high-resolution ¹³C NMR spectroscopy using chromatographically obtained oil fractions. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** , v. 79, n. 3, p.267-272, mar. 2002.

MORALES, LUIS JAVIER GALLEGU; LÓPEZ, FERNANDO CARDEÑO; RIOS, LUIS ALBERTO. Refining the glycerin phase from palm-oil biodiesel by ion exchange with cationic resins. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** , v. 88, n. 11, p.1978-1983, mar. 2013.

MOTA, CLAUDIO J. A.; SILVA, CAROLINA X. A. da; GONÇALVES, VALTER L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova.** , v. 32, n. 3, p.639-648, 2009.

PARENTE, E.J.S.; **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado.** Ceará, 2003.

POUSA, GABRIELLA P.A.G.; SANTOS, ANDRÉ L.F.; SUAREZ, PAULO A.Z.. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy.** v. 35, n. 11, p.5393-5398, nov. 2007

POUSA, GABRIELLA PACHECO de ABREU GRANDE. **Dissertação Mestrado “Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel”.** Mestrado em Físico-química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

REDA, SEME YOUSSEF. **Tese Doutorado “Controle da qualidade do biodiesel por técnicas analíticas avançadas”.** Curso de Doutorado em Processos Biotecnológicos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ROSSET, Isac George. **Dissertação Mestrado “Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação”.** Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

RUSCHEL, Carla F. C. *et al.*, Otimização de transesterificação double step process (TDSP) to the production of biodiesel through doehlert experimental design. **Química Nova.** , p.267-272, 2016.

SANT'ANA, J. P. Biodiesel Obtido a Partir de Rejeito de Gordura Animal. **Química e Derivados.** v. 414, 2003.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM. **Organic chemistry/T.W. Graham Solomons.** 10th ed. /Craig B. Fryhle. Editora: LTC. Página 503.

SCHUCHARDT, U; *et al.*, Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of Brazilian chemical society** 1998, 3, 199-210.

S. WOLD, A. RUHE, H. WOLD, W.J. DUNN III. The collinearity problem in linear regression, The partial least squares approach to generalized inverses, **SIAM J. Sci. Stat. Comput.** 5 (1984) 735-743.

TORRES, Carlos F. *et al.*, Esterification of glycerol with conjugated linoleic acid and long-chain fatty acids from fish oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** v. 78, n. 11, p.1093-1098, nov. 2001.

UNGARO, MARIA REGINA GONÇALVES *et al.*, Determinação do teor de óleo em sementes de girassol pelos métodos de ressonância magnética nuclear e. **Bragantia.** v. 51, n. 1, p.1-5, 1992.

WEE, Lik H. *et al.*, Synthesis of Monoglycerides by Esterification of Oleic Acid with Glycerol in Heterogeneous Catalytic Process Using Tin–Organic Framework Catalyst. **Catalysis Letters.** v. 143, n. 4, p.356-363, 13 fev. 2013.

WILLABY, HAROLD W. *et al.*, Testing complex models with small sample sizes: A historical overview and empirical demonstration of what Partial Least Squares (PLSR) can offer differential psychology. **Personality And Individual Differences**. v. 84, p.73-78, out. 2015.

WOLD, SVANTE; SJÖSTRÖM, MICHAEL; ERIKSSON, LENNART. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**. v. 58, n. 2, p.109-130, out. 2001.