



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
REDE DE BIODIVERSIDADE E BIOTECNOLOGIA DA
AMAZÔNIA LEGAL - BIONORTE

**AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE BABAÇU
(*Orbignya Phalerata*) EM BIODIESEL**

LEILA MARIA SANTOS DA SILVA

São Luís - MA

2017

LEILA MARIA SANTOS DA SILVA

**AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE BABAÇU
(*Orbignya Phalerata*) EM BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – BIONORTE da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

São Luís - MA

2017

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Santos da Silva, Leila Maria.

Avaliação voltamétrica da conversão do óleo de babaçu
Orbignya phalerata em biodiesel / Leila Maria Santos da
Silva. - 2017.

102 f.

Coorientador(a): Edmar Pereira Marques.

Orientador(a): Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede -
Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia
Legal/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luis,
2017.

1. Biodiesel. 2. Glicerol. 3. Método
Eletroanalítico. 4. Óleo de Babaçu. 5. Reação de
Transesterificação. I. Lopes Brandes Marques, Aldaléa.
II. Pereira Marques, Edmar. III. Título.

LEILA MARIA SANTOS DA SILVA

**AVALIAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA CONVERSÃO DO ÓLEO DE BABAÇU
(*Orbignya Phalerata*) EM BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal – BIONORTE da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. : ALDALÉA LOPES BRANDES MARQUES

Co-orientador : Prof. Dr. EDMAR PEREIRA MARQUES

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques (UFMA)

Orientadora- Presidente da banca

Prof. Dr. Leonardo Lataro Paim (UNESP - Rosana)

Profa. Dra. Rita de Cássia Silva Luz (UFMA)

Prof. Dr. Victor Elias Mouchrek Filho (UFMA)

Profa. Dra. Eliane Rodrigues de Sousa (UFMA)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria do B. P. Santos da Silva e Sebastião Paulo da Silva (*in memoriam*) pela dedicação e incentivo que me deram ao longo da minha caminhada.

Ao meu esposo Heleomar de Jesus Matos Silva, que com seu amor, compreensão, paciência e apoio, sempre esteve ao meu lado, sendo meu refúgio e fortaleza na concretização desta conquista.

Aos meus irmãos Eani Paulo e Janaina, pelos momentos compartilhados, apoio e carinho.

Aos meus sobrinhos Dominic e Abigail, que são a alegria da família e benção de Deus em nossas vidas, que tenho muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus Cristo, por ter me concedido muitas vitórias no percurso da minha vida;

Aos professores Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques e Dr. Edmar Pereira Marques pela orientação, oportunidade, incentivo, e experiência científica.

À profa. Dra. Rita de Cássia Luz pela amizade, colaboração e apoio para o desenvolvimento deste trabalho;

À professora Dra. Cristina Lacerda pela amizade e contribuição concedida na execução deste trabalho;

Aos colegas Carlos Anderson e Isabelle, que me ajudaram na síntese das amostras de biodiesel para a realização deste estudo e como também pelos seus ensinamentos científicos;

À Ângela Mouzinho que em todo momento, quando precisava sempre estava à disposição sobre informações do curso de Doutorado, teve uma grande contribuição no desenvolvimento do trabalho, pois forneceu as amostras do óleo de babaçu;

À Vivia pela amizade, apoio e incentivo durante a execução das disciplinas do Doutorado, pelas as dificuldades que enfrentamos juntas e conseguimos supera-los;

À Lucy Rose pela sincera amizade e apoio na realização das disciplinas do curso, como também no incentivo e companheirismo nos momentos de dificuldades;

À Joseany Almeida pela amizade, incentivo e ajuda no início das minhas atividades experimentais no laboratório;

À Deracilde (Cindy) pela sincera amizade e companheirismo que sempre esteve ao meu lado nos momentos de adversidades no decorrer deste trabalho, dando-me incentivo, motivação e ajuda com seus conhecimentos científicos;

À Helmara pela amizade e que muito me ajudou no laboratório com seus conhecimentos, como também na formatação e revisão textual desta Tese e na elaboração e submissão de artigos científicos, sempre à disposição;

À Suzyéth (Suzy) pela colaboração e constante ajuda durante a realização deste trabalho;

À Jacyara pela amizade, carinho e apoio, teve uma grande participação neste trabalho, realizando as análises cromatográficas e a Pâmela pela dedicação na continuidade nas análises;

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA), Aleff, Raelson, José Ribamar, Danielle, Isabella, Ana Cristina (Aninha), Wdson, Alex Barradas, Ilanna e especial a Bárbara, Ediani e Jeiza pela amizade e companherismo;

À Conceição pela sincera amizade e que teve uma grande contribuição para a realização deste sonho, e pelos favores prestados e pela constante disposição quando precisávamos;

À Cristina Alves pela amizade que conquistei no período desta trajetória, com seu jeito tranquilo, e tenho um enorme carinho e afeição pela sua pessoa;

As amigas Janyeid e Lorena pela amizade e carinho que sempre estiveram ao meu lado dando apoio, incentivo nos momentos bons e difíceis da minha vida acadêmica e contribuição nos seus ensinamentos científicos e em especial a Luciana pela amizade conquistada ao longo desses anos.

Agradeço a todos que participaram da minha trajetória acadêmica que direta e indiretamente colaboraram para a conclusão deste trabalho;

Ao PRH 39-ANP/UFMA pela bolsa de estudo concedida e pelo incentivo à pesquisa.

"Mas, buscai primeiro o reino de Deus, e a sua justiça, e todas estas coisas vos serão acrescentadas."

Mateus 6:33

SILVA, Leila Maria Santos da. **Avaliação voltamétrica da conversão do óleo de babaçu (*Orbignya Phalerata*) em biodiesel**. 2017. 102 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, 2017.

RESUMO

O presente trabalho propõe a avaliação de procedimentos eletroquímicos para o monitoramento da conversão do óleo de babaçu em biodiesel através da análise de glicerol. Primeiramente, foi realizado um estudo para avaliar a melhor proporção biodiesel/água para extração do glicerol com intuito de verificar se a variação na proporção de biodiesel e água influenciam diretamente na resposta voltamétrica do glicerol. Posteriormente, realizou-se um estudo sobre a oxidação do glicerol. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12 acoplado a uma célula eletroquímica de três eletrodos: disco de platina (eletrodo de trabalho), um fio de platina (eletrodo auxiliar) e Ag/AgCl_{Sat} (eletrodo de referência). O comportamento eletroquímico da oxidação do glicerol foi avaliado em diferentes eletrólitos por meio da voltametria cíclica, sendo as melhores condições estabelecidas para análise em meio de tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH 12). Nesse meio, o glicerol apresentou um pico de oxidação em torno de - 200 mV. A viabilidade analítica da determinação do glicerol em amostras de biodiesel foi estudada por meio da voltametria de pulso diferencial e nesta técnica foram otimizados alguns parâmetros operacionais: tempo de deposição (30s), potencial de deposição (-500 mV) e amplitude de pulso (150 mV), cujos valores proporcionaram bons resultados eletroanalíticos. Após 20 minutos de reação (tempo escolhido como suficiente para a formação do glicerol), o analito foi extraído para a fase aquosa, sendo o mesmo determinado pelo procedimento voltamétrico otimizado. Uma avaliação analítica e estatística mostrou bons resultados de linearidade ($r = 0,996$), sensibilidade (3,03 $\mu\text{A/mol L}^{-1}$), precisão (1,02% a 3,16%), limite de detecção (0,01 mmol L⁻¹) e limite de quantificação (0,04 mmol L⁻¹). A exatidão do procedimento foi avaliada através da porcentagem de recuperação do glicerol, cujos valores de recuperação variaram entre 99 e 113% e indicam que o método proposto é exato e adequado para análise de glicerol durante o processo de transesterificação.

Palavras-chave: Óleo de Babaçu, Reação de Transesterificação, Biodiesel, Glicerol, Método Eletroanalítico.

SILVA, Leila Maria Santos da. **Avaliação voltamétrica da conversão do óleo de babaçu (*Orbignya Phalerata*) em biodiesel**. 2017. 102 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, 2017

ABSTRACT

The present work proposes the evaluation of electrochemical procedures for the monitoring of the conversion of babassu oil to biodiesel through glycerol analysis. Firstly, a study was carried out to evaluate the best biodiesel / water ratio for the extraction of glycerol in order to verify if the variation in biodiesel and water ratios directly influence the voltammetric response of glycerol. Subsequently, a study on the oxidation of glycerol was carried out. The electrochemical measurements were performed in a potentiostat/Autolab PGSTAT12 galvanostat coupled to a three electrode electrochemical cell: platinum disk (working electrode), a platinum wire (auxiliary electrode) and Ag/AgCl_{sat} (reference electrode). The electrochemical behavior of the glycerol oxidation was evaluated in different electrolytes by means of cyclic voltammetry, with the best conditions being established for analysis in 0.1 mol L⁻¹ BR buffer medium (pH 12). In this medium, the glycerol had an oxidation peak around -200 mV. The analytical feasibility of the determination of glycerol in biodiesel samples was studied by means of differential pulse voltammetry and in this technique some operational parameters were optimized: deposition time (30s), deposition potential (-500 mV) and pulse amplitude (150 mV), whose values provided good electroanalytical results. After 20 minutes of reaction (time chosen as sufficient for the formation of glycerol), the analyte was extracted into the aqueous phase, as determined by the optimized voltammetric procedure. An analytical and statistical evaluation showed good linearity ($r = 0.996$), sensitivity (3.03 $\mu\text{A/mol L}^{-1}$), precision (1.02% to 3.16%), detection limit (0.01 mmol L⁻¹) and quantification limit (0.04 mmol L⁻¹). The accuracy of the procedure was evaluated by the percentage recovery of glycerol, whose recovery values varied between 99 and 113% and indicate that the proposed method is accurate and suitable for glycerol analysis during the transesterification process.

Keywords: Babassu Oil, Transesterification Reaction, Biodiesel, Glycerol, Electroanalytical Methods.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Potencialidade brasileira para produção das oleaginosas.....	21
Figura 2: Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.	25
Figura 3: Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos em etapas.....	25
Figura 4: Número de documentos recuperados na base WIPO por ano de depósito para as palavras “ <i>electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel</i> ”.	37
Figura 5: Número de documentos recuperados na base WIPO por país depositante para as palavras “ <i>electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel</i> . Onde: PCT = Tratado de Cooperação de Patentes.	38
Figura 6: Distribuição das patentes depositadas na base WIPO por código de classificação internacional.	39
Figura 7: Número de documentos analisados na WIPO pela CIP. Análise por subclasses para as palavras “ <i>electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel</i> ”.	40
Figura 8: Fluxograma da Síntese do Biodiesel.....	51
Figura 9: Cromatograma da composição de ésteres metílicos do biodiesel de babaçu.....	62
Figura 10: Voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do glicerol 0,01 mol L ⁻¹ , utilizando diferentes eletrodos. Eletrólito suporte: Solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , E _i = -500 mV, E _f = +500 mV, v = 50 mV s ⁻¹ . Técnica: Voltametria cíclica.....	64
Figura 11: Voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do glicerol 0,01 mol L ⁻¹ , utilizando eletrodo de platina em diferentes eletrólitos suporte 0,1 mol L ⁻¹ , E _i = -500 mV, E _f = +500 mV, v = 50 mV s ⁻¹ . Técnica: Voltametria cíclica.....	65
Figura 12: (A) Voltamogramas cíclicos referentes o efeito do pH da solução de glicerol 0,01 mol L ⁻¹ , utilizando eletrodo de platina. Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ . E _i = -500 mV, E _f = +500 mV, v = 50 mV s ⁻¹ . Técnica: Voltametria cíclica. (B) Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função de diferentes pH's. Dados retirados da Figura 12A.....	66
Figura 13: Variação do potencial formal de pico (E ^{o'}) com o pH para glicerol (0,01 mol L ⁻¹ , tampão BR 0,1 mol L ⁻¹).....	67
Figura 14: Resposta voltamétrica para a oxidação do glicerol 0,01 mol L ⁻¹ utilizando voltametria cíclica. Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ , pH 12. E _i = -500 mV E _f = + 500 mV, v = 50 mV s ⁻¹	68

- Figura 15:** Mecanismo da oxidação do glicerol em eletrodos de Au e Pt em meio alcalino. . 69
- Figura 16:** Resposta voltamétrica para a oxidação do glicerol utilizando voltametria cíclica em diferentes concentrações 1, 2, 3, e 4 mmol L⁻¹. Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH 12. E_i = -500 mV, E_f = + 500 mV, v = 50 mV s⁻¹. 70
- Figura 17:** Estudo da estabilidade da solução de glicerol 0,01 mol L⁻¹, utilizando eletrodo de platina. Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. E_i = -500 mV, E_f = +500 mV, v = 50 mV s⁻¹. Técnica: Voltametria cíclica, 50 ciclos..... 71
- Figura 18:** (A) Resposta voltamétrica para a oxidação de 0,01 mol L⁻¹ de glicerol em diferentes velocidades de varreduras de potencial, utilizando a voltametria cíclica. (B) Gráfico da corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (10 a 100 mV s⁻¹). Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. E_i = -500 mV, E_f = +500 mV.. 72
- Figura 19:** Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função do potencial de deposição. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, v = 50 mV s⁻¹, T_{dep} = 30 s. Técnica: Diferencial de Pulso. 75
- Figura 20:** Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função do tempo de deposição. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, v = 50 mV s⁻¹, E_{dep} = -500 mV. Técnica: Diferencial de Pulso..... 76
- Figura 21:** Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função da amplitude de potencial. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, v = 50 mV s⁻¹, T_{dep} = 30s. E_{dep} = -500 mV. Técnica: Diferencial de Pulso..... 77
- Figura 22:** Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função da velocidade de varredura (0,01 a 0,07 V s⁻¹). Eletrólito suporte: 1mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, T_{dep} = 30s. E_{dep} = -500 mV. Técnica: Diferencial de Pulso. 78

Figura 23: (A) Resposta Voltamétrica para a oxidação do glicerol em diferentes concentrações 1, 2, 3 e 4 mmol L⁻¹. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, T_{dep} = 30s, E_{dep} = -500 mV, v = 50 mV s⁻¹. Técnica: Diferencial de Pulso. (B) Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de glicerol. Dados retirados da Figura 23A. 79

Figura 24: (A) Resposta Voltamétrica para a oxidação do glicerol em diferentes tempos durante a reação de transesterificação. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, T_{dep} = 30s, E_{dep} = -500 mV, v = 50 mV s⁻¹. Técnica: Diferencial de Pulso. (B) Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função de diferentes tempos durante a reação de transesterificação. Dados retirados da Figura 24A..... 81

Figura 25: (A) Resposta Voltamétrica para a oxidação do glicerol em diferentes concentrações 1,2; 2,0; 2,8 e 3,6 mmol L⁻¹ no tempo de 20 min da reação de transesterificação. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, T_{dep} = 30s, E_{dep} = -500 mV, v = 50 mV s⁻¹. Técnica: Diferencial de Pulso.(B) Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de glicerol. Dados retirados da Figura 25A. 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do óleo de babaçu.	22
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu.	23
Tabela 3 - Alguns métodos analíticos para o monitoramento da reação de transesterificação.	30
Tabela 4 - Número de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras, recuperadas nos banco de dados mais consultados.	36
Tabela 5 - Ensaio e métodos para a caracterização do óleo de babaçu.	45
Tabela 6 - Condições do forno cromatográfico para análise de composição de ésteres em biodiesel.	53
Tabela 7 - Composições usadas na extração de glicerol em biodiesel utilizando o processo de centrifugação numa rotação de 2500 rpm por 5 minutos.	53
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos para a oxidação de glicerol por voltametria cíclica. ...	55
Tabela 9 - Parâmetros operacionais estudados para o monitoramento de glicerol em amostras de biodiesel.	55
Tabela 10 - Análises físico-químicas do óleo de babaçu (Marca: Novo Nilo).	60
Tabela 11 - Composição de ésteres metílicos (biodiesel de babaçu).	62
Tabela 12 - Resultados obtidos para as diferentes proporções de biodiesel e água para extração de glicerol.	74
Tabela 13 - Teor de glicerol em diferentes tempos durante a reação de transesterificação. ...	82
Tabela 14 - Medidas de corrente de pico no estudo da repetitividade referentes às concentrações de glicerol da curva analítica, no tempo de 20 min na reação de transesterificação.	84
Tabela 15 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação do glicerol no tempo de 20 min da reação de transesterificação por voltametria de pulso diferencial.	85
Tabela 16 - Concentrações obtidas do glicerol no tempo de 20 min na reação de transesterificação no processo de recuperação.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG - Ácidos Graxos

AGL - Ácidos graxos livres

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – American Oil Chemist’s Society

ASTM – American Society for Testing and Materials

BR - Britton Robinson

BSTFA - Silano N,O-(bistrimetilsilil)trifluoroacetamida

CCD - Cromatografia em Camada Delgada

CG - Cromatografia Gasosa

CG-DIC - Cromatografia Gasosa acoplado com detector de ionização de chama

CV - Coeficiente de Variação

DAG - Diglicerídeos

DPR – Desvio Padrão Relativo

EN - European Standard

FIA - Análises por Injeção em Fluxo (*Flow Injection Analysis*)

FT-RAMAN - Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

HTGC - Cromatografia a gás em altas temperaturas (*High Temperature Gas Chromatography*)

IA - Índice de Acidez

ISO - International Organization for Standardization

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MAG - Monoglicerídeos

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite Quantificação

NIR - Espectroscopia no Infravermelho Próximo (*Near Infrared Spectroscopy*)

NMR - Ressonância Magnética Nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*)

PAD - Detector de Pulso Amperométrico (*Pulsed Amperometric Detection*)

PEG - Polietilenoglicol 300

RAMAN-PLS – Espectroscopia RAMAN por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares*)

RMN ¹H- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SMAOFD – Standard Methods of the Analysis of Oil Fats and Derivates

SEC - Cromatografia por Exclusão Molecular (*Size Exclusion Chromatography*)

TAG – Triglicerídeos

UV-vis - Ultravioleta visível

VPD - Voltametria de Pulso Diferencial

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VII
1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 ÓLEOS VEGETAIS	20
2.1.1 Óleo de babaçu (<i>Orbignya phalerata</i>).....	21
2.2 BIODIESEL E A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	23
2.3 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO BIODIESEL	26
2.4 MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	28
2.5 GLICEROL	31
2.5.1 Metodologia analítica para glicerol.....	32
3 PROSPECÇÃO SOBRE O TEMA PROPOSTO	35
3.1 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS	35
3.1.1 Escopo	35
3.1.2 Resultados e Discussão	35
3.1.3 Conclusão	40
4 JUSTIFICATIVA	41
5 OBJETIVOS	43
5.1 OBJETIVO GERAL	43
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
6 PARTE EXPERIMENTAL	44
6.1 EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES	44
6.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45
6.2.1 Caracterização do óleo de babaçu.....	45
6.2.2 Síntese do biodiesel de babaçu	50
6.2.3 Caracterização do biodiesel a partir do óleo de babaçu	51
6.2.4 Procedimento de extração de glicerol das amostras de biodiesel para determinação eletroquímica	53
6.2.5 Comportamento eletroquímico do glicerol e otimização dos parâmetros operacionais .	54
6.2.6 Procedimento para análise de glicerol por Voltametria de Pulso Diferencial	55
6.2.7 Monitoramento da reação de transesterificação	56

6.3	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA	56
6.3.1	Linearidade	56
6.3.2	Sensibilidade	57
6.3.3	Precisão	57
6.3.4	Limite de Detecção	58
6.3.5	Limite de quantificação	58
6.3.6	Exatidão	59
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
7.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU	60
7.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO DE BABAÇU	61
7.2.1	Índice de acidez (IA)	61
7.2.2	Análise cromatográfica	61
7.3	COMPORTEAMENTO ELETROQUÍMICO REFERENTE À OXIDAÇÃO DO GLICEROL POR VOLTAMETRIA CÍCLICA	63
7.3.1	Comportamento eletroquímico da oxidação do glicerol em diferentes eletrodos	63
7.3.2	Influência do eletrólito suporte e do pH da solução sobre a corrente de pico da oxidação de glicerol.....	64
7.3.3	COMPORTEAMENTO VOLTAMÉTRICO DO GLICEROL EM SOLUÇÃO TAMPÃO BRITTON-ROBINSON (BR)	67
7.3.4	Efeito das diferentes proporções de biodiesel/água para a extração de glicerol em amostras de biodiesel.....	74
7.3.5	Estudo do potencial, do tempo de deposição, amplitude de pulso e velocidade de varredura por Voltametria de Pulso Diferencial.	74
7.3.6	Procedimento proposto para determinação do glicerol em amostras de biodiesel após extração.....	78
7.4	ESTUDO DO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVÉS DA CORRENTE DO GLICEROL	80
7.5	Validação da Metodologia	87
7.5.1	Precisão	84
7.5.2	Limite de Detecção e Limite de Quantificação	85
7.5.3	Exatidão	86
8	CONCLUSÕES	87
9	REFERÊNCIAS	88
	ANEXOS	99

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial vem crescendo significativamente em virtude do aumento populacional e industrial (KNOTHE, 2005; PINZI et al., 2009) e, devido a escassez de petróleo e seus derivados, novas fontes de energia, tais como, o biodiesel, vem sendo estudadas (PINZI et al., 2009).

Biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da reação de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação vigente (Resolução ANP N° 45, de 25 de agosto de 2014).

Nesse sentido, este biocombustível surgiu como uma excelente alternativa para o Brasil, pois sua extensa área geográfica de climas tropicais e subtropicais favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a sua produção. (SEBRAE, 2017).

O biodiesel é um recurso renovável e não poluente, mas, para sua utilização, é necessário um bom controle de qualidade do produto e da matéria prima, desde o seu processo de fabricação. A reação de transesterificação do biodiesel é, geralmente, catalisada, por NaOH, KOH, H₂SO₄ ou enzimas, apresentando o glicerol como principal subproduto (SOUSA & RIBEIRO, 2012). O combustível resultante apresenta propriedades semelhantes ao óleo diesel de petróleo, cuja miscibilidade entre estes dois combustíveis, apresenta-se como um dos principais atrativos do biodiesel, permitindo a sua utilização como combustível alternativo, utilizado na forma de uma mistura binária com o diesel.

A Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP) é responsável pela regulamentação dos parâmetros físico-químicos de qualidade do biodiesel, sendo as análises realizadas de acordo com métodos oficiais, utilizando diferentes instrumentos. Apesar de serem métodos reconhecidos internacionalmente, é também sabido que muitos destes métodos são caros e laboriosos. Neste contexto, o desenvolvimento de métodos alternativos, especialmente os de baixo custo operacional, é de grande importância de forma a auxiliar no estrito controle de qualidade desses biocombustíveis produzidos em diferentes usinas espalhadas pelo país (MARQUES et al., 2008).

O controle de qualidade do biodiesel é muito importante para o sucesso de sua comercialização, cuja qualidade tem como base um padrão de referência, estabelecido, no Brasil, pela ANP. Segundo a legislação vigente (Resolução 45/2014), estão entre os principais contaminantes, os resíduos oriundos do processo de fabricação: mono e diglicerídeos, glicerina livre, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres, água, sedimentos e

compostos inorgânicos (QUADROS et al., 2011). Estes contaminantes podem levar a problemas operacionais severos quando utilizados em motores de combustão, incluindo a formação de depósitos no motor e o entupimento do filtro (MITTELBAACH et al., 1983; PLANK & LORBEER, 1995; HOLCAPEK et al., 1999). Tais contaminantes podem ser remanescentes da fonte oleaginosa não transesterificada (triglicerídeos, TAG) e ácidos graxos livres (AGL), de álcool e de catalisador. Outros contaminantes são a glicerina livre (glicerina residual e não separada do processo), assim como os intermediários da reação, monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG) (FOGLIA et al., 2004; KNOTHE et al., 2006).

Neste contexto, o monitoramento das etapas de transesterificação é uma questão importante para o controle de qualidade do biodiesel, uma vez que alguns contaminantes surgem a partir desta reação, pois esse acompanhamento permite reconhecer e corrigir problemas em um estágio inicial. Portanto, as especificações de regulamentação limitam a quantidade permitida de contaminantes no biodiesel que assegura a qualidade deste combustível e consequentemente a livre comercialização desse produto, garantindo um combustível de qualidade no que se refere os direitos dos consumidores e a preservação do meio ambiente. As especificações para o controle de qualidade do biodiesel brasileiro são exigidas pela ANP por meio da Resolução nº 45 de 2014 (ANP, 2014).

Existem muitos métodos utilizados para detectar contaminantes e impurezas em biodiesel. Os métodos mais comuns envolvem a cromatografia (MONTEIRO et al., 2008; HOLCAPEK et al., 1999; KNOTHE et al., 2006) e espectroscópicos (GHISI et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2007; PINZI et al., 2012). Alguns desses são, inclusive, métodos oficiais para análise da qualidade, e na maioria desses são considerados relativamente caros, devido o elevado consumo de reagentes, alto custo de manutenção e equipamentos, custo de duração de análise, etc. Nos últimos anos, outras metodologias têm sido mostradas como sendo muito importantes na avaliação da qualidade de biocombustíveis quanto à contaminação por espécies inorgânicas (SANTOS et al., 2011; SANTOS et al., 2012).

Dentre os contaminantes que podem afetar a qualidade do biodiesel, o glicerol pode ser considerado um dos mais importantes, em termos de sua avaliação e monitoramento, pois a presença deste contaminante pode trazer diversos inconvenientes, tais como, ocasionar baixo desempenho nos motores, deteriorar os tanques de combustível, ou possibilitar aumento nas emissões de acroleína, que é uma substância altamente tóxica para o meio ambiente (NEHER, 1995).

Entre os métodos alternativos que a literatura tem mostrado para análise de glicerol, os métodos eletroquímicos têm se destacado como sendo promissores (LOURENÇO & STRADIOTTO, 2009; LUETKMEYER et al., 2010; MARUTA & PAIXÃO, 2012; BARBOSA et al., 2012; WEI-CHUNG et al., 2015).

O desenvolvimento de métodos alternativos para o monitoramento dos parâmetros de qualidade do biodiesel deve ser validado pelos métodos oficiais, sendo estes, de fundamental importância para os estudos da sua qualidade, uma vez que este controle está estreitamente relacionado com o monitoramento de glicerina livre, tanto durante o processo de obtenção do biodiesel, como no produto final.

Neste sentido, o presente trabalho propõe a avaliação voltamétrica da conversão do óleo babaçu em biodiesel através do monitoramento da concentração do glicerol. É importante ressaltar que apesar de existir na literatura trabalhos que abordam a oxidação do glicerol em meios ácidos como ácido sulfúrico ou básicos como hidróxido de sódio, apresenta-se neste trabalho estudos inéditos sobre a oxidação do glicerol em solução tampão Britton-Robinson, como forma de controlar/manter o pH do meio num valor em que, independente do pH da amostra não haverá variação no sinal analítico da espécie monitorada. Este controle é muito importante, pois se pensa não apenas em estudar a oxidação eletroquímica do álcool em estudo, como mostrado na maioria dos trabalhos envolvendo o glicerol, mas também quantificá-lo em diferentes etapas do processo de transesterificação do óleo vegetal.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos Vegetais

A utilização de óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis não é recente, uma vez que as primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram realizadas com óleo de amendoim. Em 1900, Rudolph Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal em Paris, sendo o mesmo acionado com óleo de amendoim, cultura bastante difundida nas colônias francesas na África. No entanto, a abundância na oferta de petróleo e os seus preços acessíveis favoreceram a utilização dos derivados de petróleo nos motores de combustão, enquanto que os óleos vegetais foram reservados para outros fins (BENEVIDES, 2011).

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por triglicerídeos, que são compostos de três moléculas de ácidos graxos (AG) de cadeia longa ligados a uma molécula de glicerol. As unidades acilas são os principais constituintes dos óleos vegetais, representando cerca de 95% da massa molecular dos triglicerídeos. Em pequena quantidade aparecem mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, glicolipídeos, proteínas, fosfolipídeos, esteróis entre outras substâncias (MORETTO & FEET, 1998; KRAUSE & MAHAN, 1991).

O Brasil apresenta um grande potencial em oleaginosas nativas que podem ser utilizadas como matéria-prima para produção de biocombustíveis possibilitando o crescimento tecnológico em pesquisas de ponta nessa área, de forma a atender comunidades isoladas não atendíveis por rede elétrica convencional, o que poderia ser uma solução para o desenvolvimento sustentável (GONZALEZ et al., 2008).

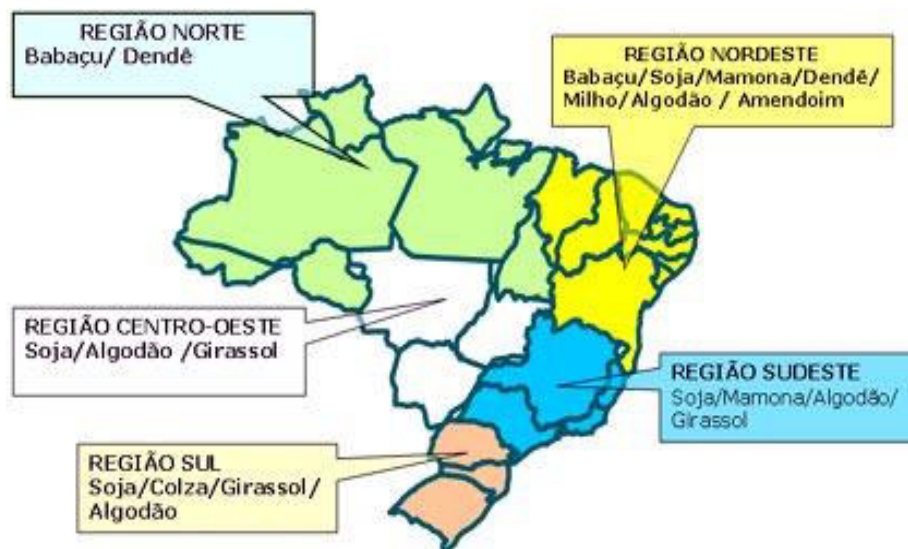
A viabilidade de cada oleaginosa para produção do biodiesel dependerá da sua competitividade técnica, econômica e sócio-ambiental, além de aspectos como o teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade (relacionada ao ciclo de vida da planta), e distribuição territorial de acordo com as condições edafoclimáticas (RAMOS, 2003). Sendo assim, culturas como as de soja, milho, amendoim, girassol, mamona, babaçu, palma etc., poderão ser exploradas para fins de produção deste biocombustível (COSTA, 2004).

Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e segundo as condições de clima e de solo, apresenta características específicas de produtividade por hectare e de percentagem de óleo obtida da amêndoa ou grão. A produtividade também está diretamente

associada às tecnologias de cultivo, à qualidade de semente e às tecnologias de processamento praticadas (SEBRAE, 2017).

A grande extensão territorial do Brasil e os tipos de climas adequados, que favorecem a plantação de sementes oleaginosas, o caracterizam como um país com grande potencial para a exploração de biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. Com a finalidade de ilustrar a distribuição das oleaginosas no território brasileiro, a Figura 1 mostra a potencialidade das várias regiões brasileiras para a produção de matérias-primas que podem ser utilizadas na obtenção de biodiesel.

Figura 1: Potencialidade brasileira para produção das oleaginosas.



Fonte: LEITE & BRAGA (2015)

2.1.1 Óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*)

O babaçu é encontrado principalmente em formações conhecidas como babaçuais que cobrem cerca de 200 mil km² no território brasileiro, com ocorrência concentrada nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí, na região conhecida como Mata dos Cocais (transição entre Caatinga, Cerrado e Amazônia). Todas as variedades de babaçu são importantes, por seus aspectos ecológicos, sociais, econômicos, ambientais, etc. (CARRAZZA et al., 2012).

O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 12 milhões de ha plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. Mensalmente, são extraídas em torno de 140.000 t de amêndoas destes babaçuais. Contudo, o potencial do babaçu continua inexplorado sendo possível o aproveitamento econômico para produção de carvão, óleo combustível, gás, lubrificante e óleo comestível (LIMA et al., 2007).

O principal produto extraído do babaçu, e que possui valor mercantil e industrial, são as amêndoas contidas em seus frutos. As amêndoas (de 3 a 6 em cada fruto) são extraídas manualmente em um sistema caseiro tradicional e de subsistência. O principal destinatário das amêndoas do babaçu são as indústrias locais de esmagamento, produtoras de óleo bruto e refinado, matéria prima para a fabricação de sabão, sabonete, xampu, amida, gorduras especiais e óleo comestível (FIGUEREDO, 2005; LORENZI, 2000).

No que tange à constituição química do óleo de babaçu, este possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser predominantemente láurica (LIMA et al., 2007). O óleo de babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados conforme mostra a Tabela 1 (ANVISA, 2015). Este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, de modo a se obter um produto, biodiesel, de excelentes características físico-químicas, inclusive quando o catalisador diferente do NaOH, que é o mais utilizado. Estudos mostram que, quando se usa catalisadores heterogêneos e óleo de babaçu para síntese de biodiesel, se obtêm maiores rendimento sem relação aos outros óleos (ABREU et al., 2004).

Tabela 1 - Composição química do óleo de babaçu.

Nº de carbonos e insaturações	Ácido graxo	Composição (%)
C8:0	Ácido cáprico	2,6 – 7,3
C10:0	Ácido caprílico	1,2 – 7,6
C12:0	Ácido láurico	40 – 55
C14:0	Ácido mirístico	11 – 27
C16:0	Ácido palmítico	5,2 – 11
C18:0	Ácido esteárico	1,8 – 7,4
C18:1	Ácido oléico	9 – 20
C18:2	Ácido linoléico	1,4 – 6,6

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2015)

Conforme dados da ANVISA, o óleo de babaçu apresenta as seguintes propriedades físico-químicas (Tabela 2). A determinação físico-química do óleo de babaçu tornou-se viável para indicar a qualidade do estado de conserva e o grau de pureza do óleo de babaçu. Considerando como referência a especificação dos parâmetros gerais definidos pela ANVISA em sua Resolução nº 270/2005. No Brasil, não existe um órgão que regulamenta o padrão de

qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel. Entretanto, para esta finalidade, adotam-se normas de órgãos internacionais tais como: American Oil Chemist's Society - AOCS (AOCS, 2016) e American Society for Testing and Materials – ASTM (ANP, 2014).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu.

Propriedades	Limites
Índice de refração	1,448 – 1,451
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	245 -256
Densidade relativa, 40°C / 25°C	0,911 – 0,914
Índice de Iodo (Wijs)	10 – 18
Matéria insaponificável, g / 100g	Máximo 1,2%
Acidez /g de ácido oléico / 100g	0,3% (óleo clarificado) 5,0% (óleo bruto)
Índice de peróxido, meq/kg	Máximo 10

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2015)

As análises laboratoriais utilizadas rotineiramente para a verificação do estado de conservação de óleos e gorduras incluem a determinação de características químicas como: índice de acidez, teor de ácidos graxos livres, umidade, índice de saponificação, índice de peróxido e índice de iodo.

Há relatos na literatura sobre a viabilidade econômica para a produção de energia a partir dos recursos da biomassa disponíveis no Brasil, apontam o babaçu como uma possível fonte sustentável de biomassa para a geração de biocombustíveis (TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA & CARVALHO, 2007).

2.2 Biodiesel e a Transesterificação de óleos vegetais

De acordo com a Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. A ANP define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (ANP, 2008).

A utilização de biodiesel vem se apresentando no mundo inteiro como uma interessante alternativa ao uso dos combustíveis tradicionais. Este mercado cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, à sua contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. E em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (PARENTE, 2003).

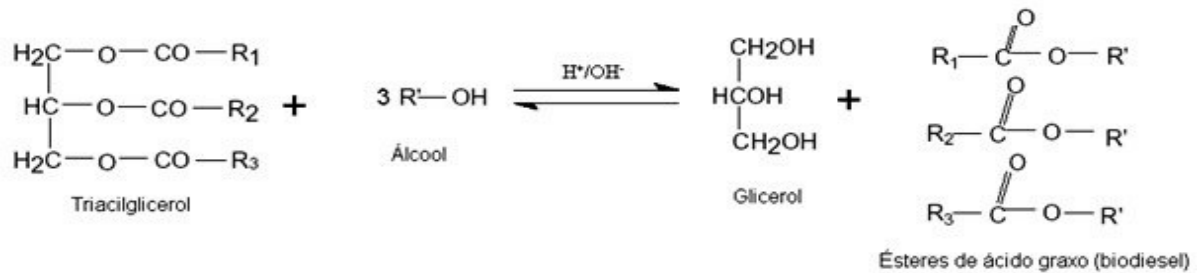
O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, tais como óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais, por meio de diversos processos. Pode, também, ser usado puro ou em mistura de diversas proporções com o diesel mineral. As matérias primas e os processos para produto de biodiesel dependem da região considerada. As diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para o desenvolvimento da sua produção e consumo (HOLANDA, 2004).

Devido aos problemas associados ao uso direto dos óleos vegetais em motores diesel, um considerável esforço tem sido feito no sentido de desenvolver seus produtos derivados, cujas características venham se aproximar do óleo diesel. Segundo Srivastava e Prasad (2000) e Knothe et al. (2006), os processos empregados para modificação dessas propriedades indesejáveis dos óleos vegetais, quando usados como combustíveis, são quatro: misturas binárias com óleo diesel ou diluição; microemulsificação ou mistura com solvente; pirólise e transesterificação. A transesterificação de óleos vegetais tem sido método mais empregado para a produção de biodiesel principalmente por gerar ésteres de ácidos graxos com características físico-químicas semelhantes às do diesel (VICENTE et al., 2004; PINTO et al., 2005; SHAHLA et al., 2010).

Tecnicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres provenientes da reação de óleos vegetais ou gorduras animais (constituídos basicamente por três cadeias de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerina, chamados de triglicerídeos ou triacilglicerídeos (KNOTHE et al., 2006) com um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador (ácido ou básico), como também enzimas (FERRARI et al., 2005).

Para que a reação de transesterificação seja completa é necessária uma proporção molar de 3:1 de álcool por triglicerídeos, entretanto, devido ao caráter reversível da reação, adiciona-se em excesso o álcool (agente transesterificante) para um bom rendimento da reação (MEHER et al., 2006), bem como permitir a sua separação do glicerol formado (MA & HANNA, 1999). A representação da reação é apresentada na Figura 2.

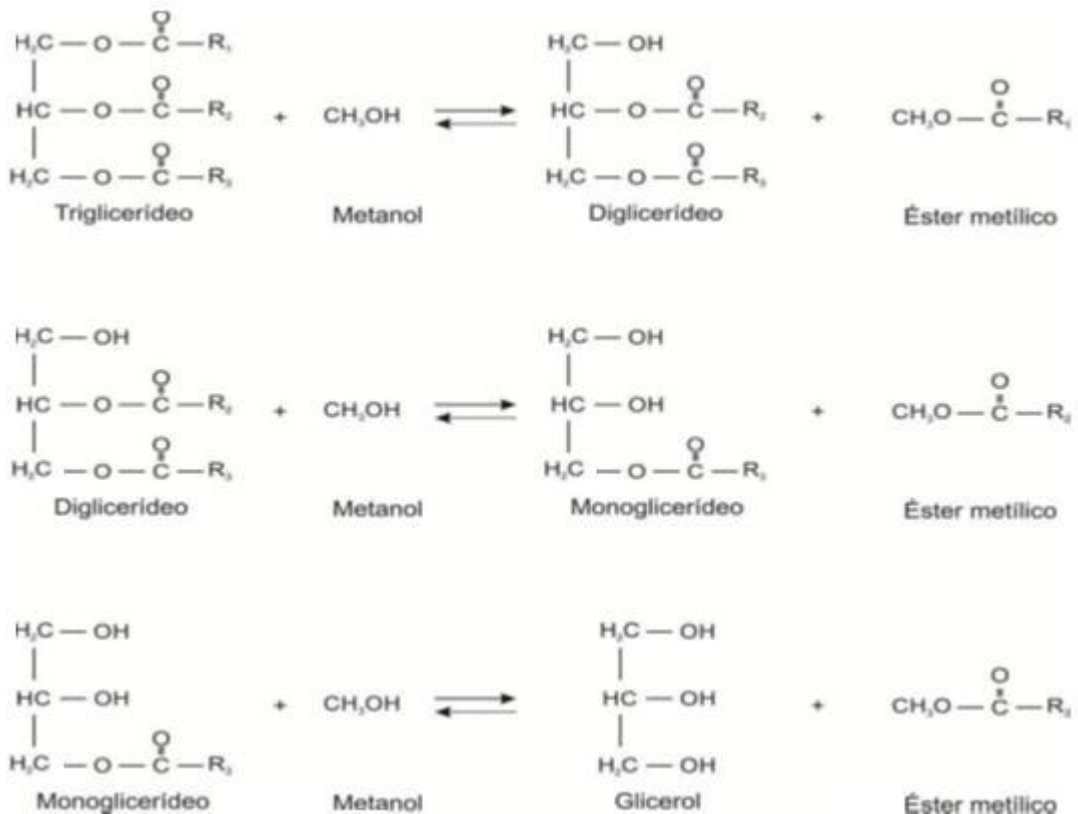
Figura 2: Reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.



Fonte: LIMA (2008)

A transesterificação é uma reação reversível que ocorre em três etapas reacionais (BUSTO et al., 2006), em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários, conforme representado na Figura 3. Estas etapas consistem na substituição sequencial de ácidos graxos ligados ao glicerol do triglicerídeo com radicais hidróxidos provenientes dos álcoois. A estes ácidos graxos estão ligados os radicais alquila dos alcoóis, produzindo ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Ao final das três etapas, os produtos são, então, glicerol e os três ésteres produzidos, um em cada etapa da reação.

Figura 3: Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos em etapas.



Fonte: ISSARIYAKUL & DALAI (2014)

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (RABELO, 2001).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico (FANGRUI et al., 1999). Porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (ZANIER & JACKIE, 1996; FERRARI et al., 2005).

Os produtos da reação de transesterificação são o biodiesel e o glicerol, tendo como subprodutos, além dos mono e diglicerídeos, os ácidos graxos livres, o álcool residual, os triglicerídeos e o catalisador. O teor destes contaminantes no biodiesel precisa ser controlado, porque suas presenças podem levar à deterioração do combustível (FERRARI et al., 2005).

2.3 Monitoramento da Qualidade do Biodiesel

A qualidade do biodiesel é muito importante para o sucesso da comercialização deste combustível. O controle de qualidade deve se basear na ausência de mono e diglicerídeos, glicerina livre, catalisador residual, álcool, ácidos graxos livres, água, sedimentos e compostos inorgânicos (QUADROS et al., 2011). Além disso, deve-se analisar a acidez do biocombustível, a quantidade de enxofre e a quantidade de compostos sulfurados e fosforados. É preciso ainda ter um controle rigoroso para evitar a reação de saponificação, pois cada tipo de óleo requer condições de operação específicas para se obter um produto de qualidade garantida. A qualidade da matéria prima usada para a produção do biodiesel também é outro fator relevante que deve ser levado em consideração. Os óleos vegetais geralmente contêm, além dos triglicerídeos, água, fosfolípidos e outras impurezas. A água presente tem efeitos negativos na transesterificação dos glicerídeos com álcool usando catálise ácida ou básica (LÔBO et al., 2009).

Vários fatores, como a composição de matéria-prima (óleo ou gordura), o processo de produção (de reação e etapas de purificação), armazenamento e manuseamento podem influenciar a qualidade do combustível biodiesel. A avaliação da qualidade do biodiesel é obtida através da determinação da sua composição química e das propriedades físicas do combustível. Na verdade, alguns contaminantes são os principais problemas na qualidade do

biodiesel, como glicerol, mono-, di-, triglicerídeos, o álcool, os catalisadores e os ácidos graxos livres que são compostos que podem estar presentes no biodiesel. Além disso, a composição de biodiesel pode ser modificada ao longo do armazenamento e manipulação. Por exemplo, o biodiesel pode absorver água ou sofrer oxidação. Por isso, estes parâmetros e os seus métodos analíticos são abordados nas normas, bem como metodologias alternativas têm sido investigadas. Além disso, o monitoramento da reação de transesterificação e determinação do nível de mistura são aspectos importantes na análise de biodiesel (MONTEIRO, 2008).

A especificação estabelecida para o controle do biodiesel é necessária e de muita importância para assegurar a qualidade deste combustível e conseqüentemente a livre comercialização desse produto, garantindo um combustível de qualidade no se refere os direitos dos consumidores e a preservação do meio ambiente. As especificações para o controle de qualidade do biodiesel brasileiro são exigidas pela ANP por meio da Resolução nº 45 de 2014 (ANP, 2014). Apesar dos critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro terem se tornado mais restritivos segundo esta Resolução, sabe-se que a qualidade do biodiesel pode sofrer variações devido a natureza das oleaginosas e a presença de contaminantes durante o processo de estocagem (LÔBO et al., 2009). Portanto, o desenvolvimento de novas metodologias analíticas para quantificar e qualificar tais impurezas do biodiesel continua sendo um assunto bastante relevante. Estes métodos analíticos devem apresentar exatidão, sensibilidade, alta eficiência e rapidez na obtenção dos resultados.

Vários estudos têm sido publicados sobre métodos analíticos para biodiesel (análise de contaminantes, nível de mistura, adulteração, ou para controle do processo de transesterificação), além da publicação de importantes revisões, sobre métodos analíticos e dirigidos para a análise de biodiesel (KNOTHE, 2006; MONTEIRO et al., 2008; ZHANG et al., 2012).

Nos últimos anos a literatura tem mostrado um considerável número de trabalhos sobre a aplicação de métodos eletroquímicos voltados para a qualidade de biodiesel, especialmente, no que diz respeito a análise de contaminantes (DE OLIVEIRA et al., 2009; TORREZANI et al., 2011; VIEGAS et al., 2013; RODRIGUES, 2014; DE OLIVEIRA et al., 2009; SANTOS et al., 2014; ALMEIDA et al., 2014). Entretanto, poucos trabalhos têm abordado a avaliação da reação de transesterificação do óleo, fato este, que motivou o presente trabalho. Apenas um trabalho foi encontrado na literatura no qual os pesquisadores avaliaram a conversão do óleo de girassol em biodiesel (SOUSA & RIBEIRO, 2012).

2.4 Monitoramento da reação de transesterificação

A reação de transesterificação consiste da sequência de três reações reversíveis consecutivas onde triglicerídeos são convertidos a diglicerídeos, e estes são convertidos a monoglicerídeos seguido pela conversão de monoglicerídeos a glicerol. Por isso a presença de glicerol livre, mono-, di- e triglicerídeos no biodiesel são possíveis, pois estes contaminantes após o processo de transesterificação são os principais fatores determinantes na qualidade do biodiesel (MITTELBAACH, 1996; KNOTHE, 2000).

Neste sentido, os métodos analíticos estão desempenhando um papel de grande importância, principalmente no monitoramento da etapa de transesterificação para a produção do biodiesel. Por este motivo, alguns autores têm abordado algumas das principais técnicas analíticas que têm se destacado na área do controle de qualidade e monitoramento do processo de produção do biodiesel (MEHER et al., 2006; MONTEIRO et al., 2008; LÔBO et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2016; SALLES et al., 2016; SATO et al., 2016).

Dentre as várias técnicas empregadas para a análise de misturas contendo mono, di-, tri-glicerídeos, ácidos graxos livres e glicerol, obtidos pela transesterificação de óleos vegetais, destacam-se as técnicas cromatográficas: Cromatografia em Camada Delgada (CCD) (PINTO et al., 2005) e a Cromatografia Gasosa(GC) para a determinação simultânea de glicerol, mono-, di-, e tri-glicerídeos (MEHER et al., 2006).

O primeiro método cromatográfico para o monitoramento da reação de transesterificação de óleos vegetais foi desenvolvido por Freedman et al. (1984) empregando Cromatografia em Camada Delgada com detecção por ionização de chama (TLC/FID), assim foram determinados ésteres metílicos, mono-, di- e triglicerídeos presentes em amostras de biodiesel. Entretanto essa metodologia proposta apresenta algumas desvantagens como: uma baixa precisão, sensibilidade à umidade e custo alto do equipamento. Em seguida, o mesmo autor e colaboradores (1986) desenvolveram a primeira metodologia GC para monitorar a reação de transesterificação de óleo de soja, segundo os autores as amostras foram derivatizadas pelo agente silano N,O-(bistrimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) para análise de mono-, di- e triglicerídeos.

Em geral, os métodos baseados nesta técnica necessitam de etapas de derivatização como a metilsilanização dos grupos hidroxila livres desses compostos (PLANK & LORBEER, 1995; KNOTHE, 2001). No entanto, dentre as técnicas cromatográficas, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) destaca-se com a maior quantidade de métodos desenvolvidos, e quando comparada com GC, as principais vantagens são, o menor

consumo de reagentes e o tempo gasto na etapa de derivatização (HOLCAPEK, et al., 1999; TRATHNIGG & MITTELBAACH, 1990).

As técnicas espectroscópicas também têm encontrado grande aplicação no campo do monitoramento das reações de transesterificação, onde dentre as mais empregadas estão a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (NMR ^1H), os autores Gelbard e colaboradores (1995) descreveram o primeiro método para a determinação do rendimento de uma reação de transesterificação baseado por este método, eles utilizaram os prótons do grupo metilênico adjacentes à porção éster do TAG ($\alpha\text{-CH}_2$, 2,3 ppm, *t*) e os prótons do grupo metóxido do éster (OCH_3 , 3,7 ppm, *s*).

Uma alternativa atraente para o monitoramento da reação de transesterificação de óleos ou gorduras é a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), a utilização desta técnica teve início por Knothe (1999) em seu trabalho, utilizou uma sonda de fibra óptica para a aquisição de espectros no NIR para demonstrar o potencial do método para monitorar a reação de transesterificação. O método desenvolvido baseia-se na diferença entre os espectros NIR nas regiões de 6005 e entre 4425 e 4430 cm^{-1} , onde os ésteres metílicos apresentam picos, enquanto que TAG apresentam ombros. De forma análoga, os ésteres etílicos também podem ser distinguidos, conforme relata o autor. Esta metodologia já vinha sendo utilizada no monitoramento da qualidade de óleos vegetais, sementes e até mesmo na reação de transesterificação, como mostrado no trabalho publicado por Mockelet e Thomas (1992), onde a técnica é empregada para o monitoramento da reação de transesterificação para a produção de PEG (polietilenoglicol 300).

Ghesti e colaboradores (2006) realizaram o monitoramento e quantificação da reação de transesterificação do óleo de soja através da técnica Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-RAMAN). Os autores utilizaram um método uni- e multivariado para construir uma curva analítica de verificação do método. Utilizando uma normalização interna padrão, o melhor resultado foi alcançado pelo modelo de calibração RAMAN-PLS. Posteriormente, os mesmos autores correlacionaram este método com um novo método desenvolvido baseado na NMR (GHESTI, 2007) para o monitoramento da etanolise do óleo de soja, concluindo que este método pode ser estendido para a transesterificação de óleos vegetais.

Na Tabela 3 mostra alguns trabalhos utilizando várias metodologias analíticas para o monitoramento da reação de transesterificação através de vários constituintes do biodiesel.

Tabela 3- Alguns métodos analíticos para o monitoramento da reação de transesterificação.

Métodos	Parâmetros analisado no monitoramento da reação de transesterificação	Observações	Referência
SEC	Ésteres, mono-, di- e triglicerídeos, ácidos graxos, metanol e glicerol	Numa mesma corrida cromatográfica (36 min) foram quantificados, os teores de mono-, di- e triglicerídeos, além de dos ésteres metílicos, ácidos graxos, glicerina livre e metanol em biodiesel de girassol.	ARZAMENDI et al., 2006
HTGC	Ésteres, mono-, di- e triglicerídeos	Monitoramento dos parâmetros durante a reação de transesterificação da gordura de frango.	REZENDE et al., 2007
ULTRASSÔNICO	Éster metílico e glicerol	O sistema ultrassônico permite medir a taxa de deposição de glicerol durante a reação transesterificação como também a avaliar a taxa de reação no processo final. É método rápido e não invasivo para o monitoramento do processo de transesterificação.	BULENT KOC, 2009
UV- Vis/HPLC	Glicerol	O método mostrou eficiente e bom desempenho analítico com limite de detecção 0,05% m/m de glicerol em biodiesel. A validação do método desenvolvido foi utilizada pelo método Greenhill para determinação de glicerol livre formado durante a reação de transesterificação.	REDDY et al., 2010
NIR	Éster metílico, mono-, di- e triglicerídeos, glicerol livre e glicerol total	O procedimento analítico mostrou-se eficiente para determinar a qualidade do biodiesel. A técnica utilizada mostrou ser uma valiosa ferramenta para prever o rendimento de conversão em biodiesel.	PINZI et al., 2012
NIR	Éster metílico, mono-, di- e triglicerídeos	Os registros dos espectros NIR durante a reação foi empregado como uma ferramenta de controle estatístico do processo multivariado. Estes modelos multivariados permite um controle mais eficaz da reação de transesterificação, o que pode reduzir o tempo e custo de reação, como também melhorar a qualidade dos produtos finais.	LIMA et al., 2014
UV –Vis	Glicerol	A produção da glicerina bruta foi avaliada durante a reação de transesterificação pela observação dos espectros de fluorescência. A metodologia empregada pode fornecer informações para identificar a melhor massa do catalisador, a relação álcool e óleo, e temperatura a ser utilizada, tornando a reação de transesterificação mais eficiente.	IZIDA et al., 2015

Fonte: Próprio autor (2016)

2.5 Glicerol

O glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC, 1993) é um líquido higroscópico à temperatura ambiente, límpido como água, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Seu nome origina-se da palavra grega *glykis*, que significa doce. Ele foi isolado pela primeira vez em 1779, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele por meio do aquecimento de PbO (chamado de litargírio, do grego *lithárgyros*) misturado ao óleo de oliva com posterior extração utilizando água. O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal, porém, combinado a estes na forma de MAG, DAG ou TAG.

O termo glicerol aplica-se somente à substância pura propano-1,2,3-triol e o termo glicerina ao produto em sua forma comercial purificada, normalmente contendo um teor maior ou igual a 95% de glicerol (MORRISON, 2000). Vários graus de glicerina estão disponíveis comercialmente, diferindo no teor de glicerol, cor, odor e traços de impurezas. Ele é miscível em água e álcool, solúvel em éter etílico, acetato de etila e dioxano, e insolúvel em benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e hidrocarbonetos de cadeia longa.

Uma forma de se obter glicerol é através da produção de biodiesel. A reação de transesterificação produz um sistema bifásico com uma fase não polar de ésteres de ácidos graxos e outra mais densa constituída por glicerol e outros componentes residuais do processo. Após a decantação e separação, o biodiesel é purificado através de um processo de lavagem com água para retirar resíduos de glicerol livre e outros contaminantes (VALDEZ et al., 2011). O glicerol é o principal subproduto gerado na produção deste biocombustível, chegando a aproximadamente 10% do volume total da produção (DASARI et al., 2005; RIVALDI et al., 2007).

O glicerol pode se apresentar como glicerol livre ou glicerol ligado na forma de mono, di- e triglicerídeos, sendo considerado como glicerol total, a soma do glicerol livre com o glicerol ligado (RUPPEL & HALL, 2007; QUADROS et al., 2011). O glicerol livre residual pode ser facilmente eliminado através de lavagens do biodiesel, embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, também pode ser encontrado disperso na forma de gotículas. A presença de sabão residual pode interferir o processo de lavagem, aumentando a concentração do glicerol ligado no biodiesel devido à formação de emulsões (LÔBO et al., 2009).

Quando o processo de purificação do biodiesel não é eficaz, a presença de glicerol livre pode causar uma série de problemas durante o armazenamento do biodiesel e, após sua mistura com o diesel de petróleo, devido à separação do glicerol, pode levar o injetor ao entupimento ou a formação emissões de aldeídos (LUETKMEYER et al., 2010). Sua queima

a partir de 180°C juntamente com o biodiesel pode acarretar na emissão de uma substância altamente tóxica para o ambiente conhecida como acroleína (NEHER, 1995). Além disso, a presença da glicerina (denominação do glicerol impuro) no biodiesel pode gerar baixo desempenho nos atuais motores (MITTELBACH, 1996).

Tanto no Brasil, quanto na Europa e nos Estados Unidos, o teor máximo permitido de glicerina livre no biodiesel é de 0,02 % massa, o equivalente a $2,17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a sua determinação é realizada através dos métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO 14106, estabelecidos pela norma europeia, e o método ASTM D6584, estabelecido pela norma americana. Esses métodos de análise também foram adotados pela norma brasileira, havendo ressalva quanto à necessidade de validação para biodieseis de matérias - primas não prevista nos métodos e provenientes da rota etílica.

2.5.1 Metodologia analítica para glicerol

A técnica analítica recomendada pela ANP para determinação de glicerol livre e total em biodiesel é a cromatografia gasosa (GONÇAVES-FILHO & MICKE, 2007; LÔBO et al., 2009). Apesar deste método apresentar boa precisão para a quantificação de componentes minoritários e poder ser realizado em modalidade inteiramente automatizada (VALDEZ et al., 2012), tal metodologia é dispendiosa, demorada, envolve consumo de grandes quantidades de reagentes e sua portabilidade é limitada. A literatura mostra vários métodos analíticos para a determinação de glicerol livre e total, sempre buscando um método rápido e de baixo custo que apresente resultados satisfatórios no que se refere à precisão e exatidão.

Bondioli e Bella (2005) propuseram um método espectrofotométrico para quantificação da glicerina livre em biodiesel. O princípio do método é a reação do formaldeído, originado da oxidação da glicerina com o ácido periódico, com a acetilacetona segundo a reação de Hantzsch. O composto formado é 3,5-diacetil-1,4-di-hidrolutidina, que apresenta absorvância máxima em 410 nm.

Louzeiro e colaboradores (2006) propuseram avaliar estatisticamente o método desenvolvido por Bondioli e Bella (2005) que utiliza a técnica de espectrofotometria na região do UV-Visível para a determinação do teor de glicerina livre no biodiesel. A precisão do método envolveu as etapas de extração e análises e foi dada pelo desvio padrão(s) e coeficiente de variação (CV) e os valores obtidos foram de 0,046 e 9,434%, respectivamente. Segundo os autores, o método avaliado pode detectar e quantificar quantidades de glicerina livre no biodiesel, em níveis bem abaixo do estabelecido pela ANP.

Valdez et al. (2012) desenvolveram um método analítico de baixo custo, sensível, rápido e com instrumentação simples para a determinação do teor de glicerol livre e total em amostras de biodiesel. Para isso, foi utilizado um *kit* enzimático comercial para determinação de triglicerídeos com detecção colorimétrica. Segundo os autores o método mostrou ser linear, apresenta comportamento homocedástico e valores de limites de detecção e de quantificação de $7,10 \times 10^{-6}$ e $2,10 \times 10^{-5}$ % m/m, respectivamente, determinados pelo método experimental.

Ribeiro et al. (2013) estudaram um procedimento analítico para a determinação espectrofotométrica de glicerol livre *in situ* em amostras de biodiesel que exploram um sistema fase única, sem tratamento da amostra ou extração do analito. No procedimento foi utilizado o etanol anidro para dissolver o biodiesel simultaneamente com os reagentes cromogénicos, de modo que a solução final deve conter, pelo menos, etanol 85 % para assegurar a formação de uma única fase antes das medições espectrofotométricas. Através da metodologia empregada foi obtida uma resposta linear entre 20- 400 Kg^{-1} ($2,1 \times 10^{-4}$ - $4,3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) de glicerol, com o limite de detecção estimado em $2,1 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} (nível de confiança de 99,7 %) e o coeficiente de variação foi de 2,1 % para $n = 10$.

Além desses trabalhos, convém destacar os métodos eletroanalíticos para a análise qualitativa e quantitativa do glicerol em amostras de biodiesel, por estes apresentarem rapidez e baixo custo quando comparados a outras técnicas.

Na literatura, o primeiro método de detecção eletroanalítico para a determinação de glicerol livre em biodiesel (oriundo de óleo de colza) utilizou um detector de pulso amperométrico (PAD) em HPLC (LOZANO, et al., 1996), o método mostrou-se rápido, simples e preciso. A maior vantagem apontada pelo autor está em sua detectabilidade, apresentando um limite de detecção de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (1 mg kg^{-1}), bem abaixo dos máximos delimitados pelas agências reguladoras, que está em $200 \mu\text{g g}^{-1}$.

Lourenço e Stradiotto (2009) desenvolveram um método eletroanalítico para quantificar o glicerol livre em amostras de biodiesel tipo B100 utilizando a técnica de varredura sucessiva de potencial. Após o processo de extração do glicerol, a quantificação foi feita através da oxidação do glicerol usando eletrodos de platina versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{Sat}}$ em ácido perclórico diluído. Segundo os autores, o tempo de análise desse método quando comparado com os cromatográficos é relativamente mais curto.

Outro trabalho desenvolvido por Luetkmeyer e colaboradores (2010) baseia-se em uma metodologia eletroenzimática onde duas atividades enzimáticas estão acoplada (glycerokinase e glicerol-3-fosfato oxidase) e foram desenvolvidos usando um eletrodo de oxigê-

nio tipo Clark para a determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel. Assim, com a conversão enzimática de glicerol ocorre o consumo de oxigênio, que é medido amperometricamente em um eletrodo tipo Clark. Esses dados são correlacionados com a concentração de glicerol na amostra.

Maruta e Paixão (2012) mostraram um método analítico simples para a quantificação do glicerol com base na oxidação eletrocatalítica de glicerol sobre a superfície de cobre adaptada em um sistema de injeção em fluxo. Sob ótimas condições experimentais, a resposta pico de corrente aumenta linearmente com a concentração de glicerol sobre a faixa a 60 - 3200 mg kg⁻¹ (equivalente a faixa de 6,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ a 3,4 x 10⁻² mol L⁻¹). O método mostrou eficiência e bom desempenho analítico, com boa precisão (DPR= 5 %; n = 10), limite de detecção de 5 mg kg⁻¹ (S/N = 3) e boa exatidão (recuperação na faixa de 93-120 %). O único pré-tratamento das amostras foi a extração de glicerol que compreendeu uma razão de 5 mL de água para 250 mg de biodiesel.

Barbosa et al. (2012) propõe à determinação amperométrica de glicerol livre em biodiesel em um eletrodo de ouro adaptado a análise por injeção em fluxo (FIA). O método FIA-amperométrico proposto apresentou desvio padrão relativamente baixo entre as injeções (1,5 %, n = 15), valores de recuperação satisfatórios entre 93 - 118 % e limite de detecção de 0,5 μmol L⁻¹.

Silva (2013) avaliou o comportamento eletroquímico do glicerol no meio aquoso e orgânico pela técnica de impedância eletroquímica, visando o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a determinação de glicerol em biodiesel. A concentração média de glicerol nas amostras de biodiesel de soja foi de 3,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, para um coeficiente de correlação de 0,998 e CV de 9,8 %.

Wei-Chunget et al. (2015) propuseram um sensor eletroquímico para a determinação de glicerol, baseado no uso de um microeletrodo impresso modificado com PtRu. O método se mostrou muito sensível para a determinação de glicerol, frente a outros métodos analíticos. Bons resultados de limite de detecção (0,51 mgL⁻¹), e uma faixa linear de concentração (0,92–92 mgL⁻¹) foram obtidos.

3 PROSPECÇÃO SOBRE O TEMA PROPOSTO

3.1 Prospecção tecnológica: Monitoramento da reação de transesterificação através de métodos eletroquímicos

A prospecção teve como objetivo a busca de anterioridade do monitoramento da reação de transesterificação através de métodos eletroquímicos por estimativa do glicerol. A pesquisa foi desenvolvida através do mapeamento de patentes em diferentes bases de dados em nível nacional e/ou internacional.

3.1.1 Escopo

Inicialmente foi realizada a análise das palavras-chave, assim como, o agrupamento dessas palavras (Tabela 4) em diferentes em bancos de patentes, INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), EPO (*European Patent Office*), DERWENT (*Derwent Innovations Index*) e WIPO (*World Intellectual Property Organization*), considerando o número de pedidos de patentes depositados por base de dados de acordo com os termos utilizados. Foi necessário refinar a pesquisa para ter um número de registros de patentes mais direcionados com o tema proposto, inicialmente foi observado registro de muitas outras patentes não diretamente relacionadas com a área do estudo. Os resultados foram expressos por países, ano de publicação de depósito e por frequência da classificação internacional de patentes (CIP), A pesquisa foi realizada no mês de março de 2016.

3.1.2 Resultados e Discussão

A partir da análise das palavras-chave e suas combinações utilizando, em algumas delas, truncamentos, foi avaliado o quantitativo de pedido de patentes por base consultada, dados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Número de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras, recuperadas nos bancos de dados mais consultados.

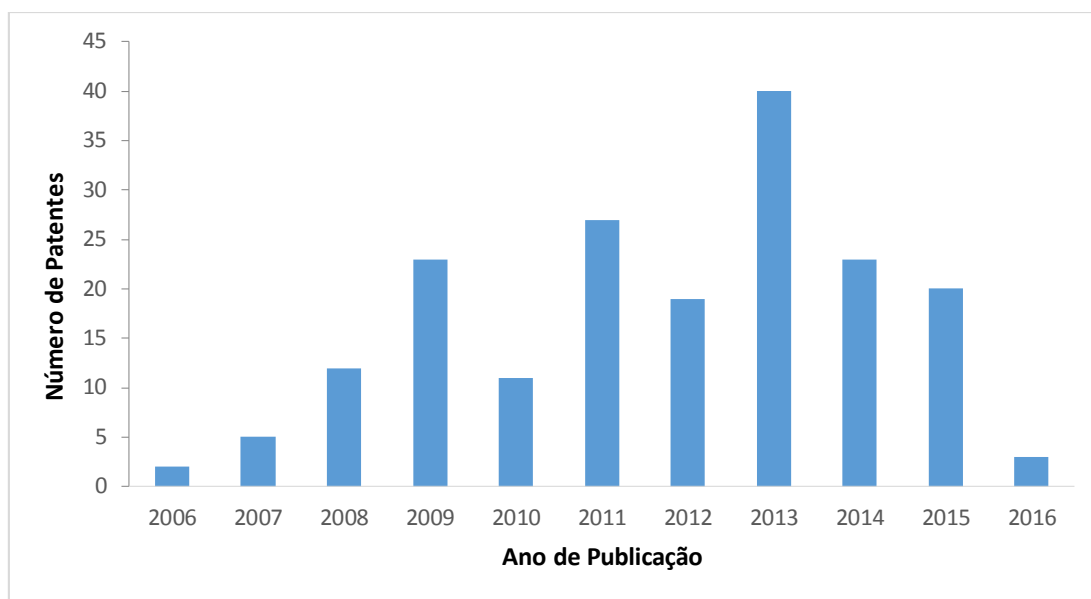
Palavras-chave		INPI	DERWENT	EPO	WIPO
biodiesel or biocombust*	biodiesel or biofuel*	391	8.850	5.228	9.630
biodiesel	Biodiesel	225	5.358	3.264	17.955
glicerol	Glycerol	177	83.881	4.191	656.004
glicerol and biodiesel	glycerol and biodiesel	12	1.061	79	6.804
eletroquimic*	electrochemic*	836	70.302	9.992	298.242
eletroquimic* and biodiesel	electrochemic* and biodiesel	0	21	02	773
eletroquimic* and glicerol	electrochemic* and glycerol	0	386	01	21.223
transesterificação and glicerol and biodiesel	transesterification and glycerol and biodiesel	01	291	01	3.463
eletroquimic* and transesterificação and glicerol and biodiesel	electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel	0	01	0	195
Total		1.642	170.151	22.758	1.010826

Fonte: Autores, 2016

A Tabela 4 evidencia que o maior número de registro de patentes foi encontrado na base de dados da WIPO (1.010826), seguido da DERWENT (170.151) e EPO (22.758) e por última na base nacional INPI (1.642). Quando se refinou a pesquisa, com o agrupamento de palavras (*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*) para especificar o tema, observa-se que não foi encontrado registros de patentes nas bases nas bases de dados INPI e EPO, mostrando um grande interesse para a continuidade da pesquisa em ser desenvolvida. Foram encontrados 01 e 195 registros nas bases DERWENT e WIPO respectivamente, que estão mais relacionados especificamente com a área de estudo.

Para elaboração dos gráficos foram escolhidos os termos “*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*”, por serem mais direcionados com o tema proposto e o banco de dados da WIPO apresentou números significativos de patentes comparando com as outras bases (DERWENT, EPO e INPI). Pode-se observar que na base de dados da WIPO, foram encontrados 195 documentos de patentes, todos distribuídos entre anos de 2006 e 2016. Na Figura 4, podemos perceber que os anos de maiores números de pedidos foram em 2011 e 2013 com 27 e 40 registros, respectivamente.

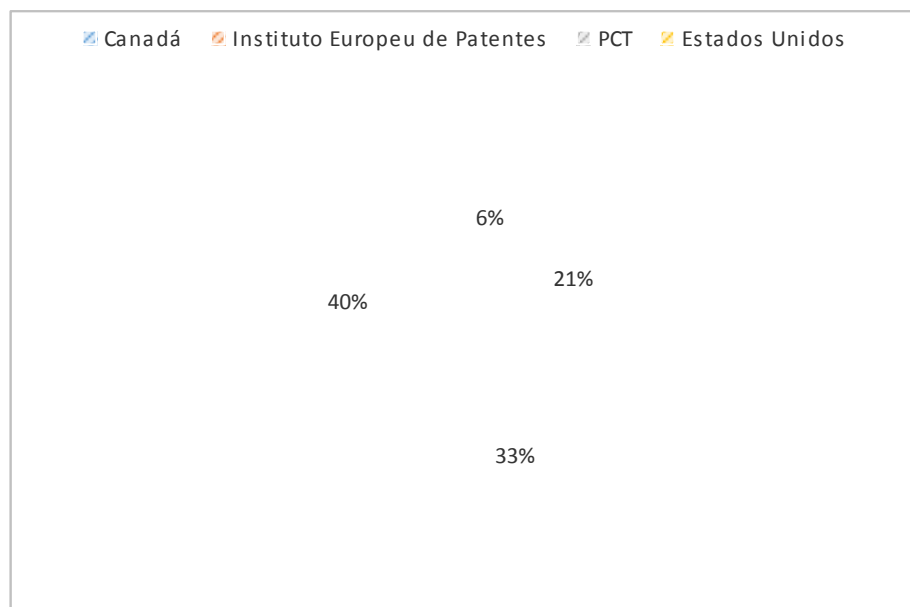
Figura 4: Número de documentos recuperados na base WIPO por ano de depósito para as palavras “*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*”.



Fonte: Autores, 2016

Pode-se observar também a distribuição dessas patentes por país depositante (Figura 5). Os resultados relativos aos países de origem dos depositantes das patentes nos mostram que os Estados Unidos apresentam o maior número de patentes depositadas (40%) seguido do registro via PCT e do Instituto Europeu de Patentes com 33% e 21%, respectivamente, já no Canadá podemos observar que foi encontrado somente 6% de registro de patente. Na base WIPO não foi encontrado registros de patentes depositadas no Brasil ao tema proposto na base WIPO.

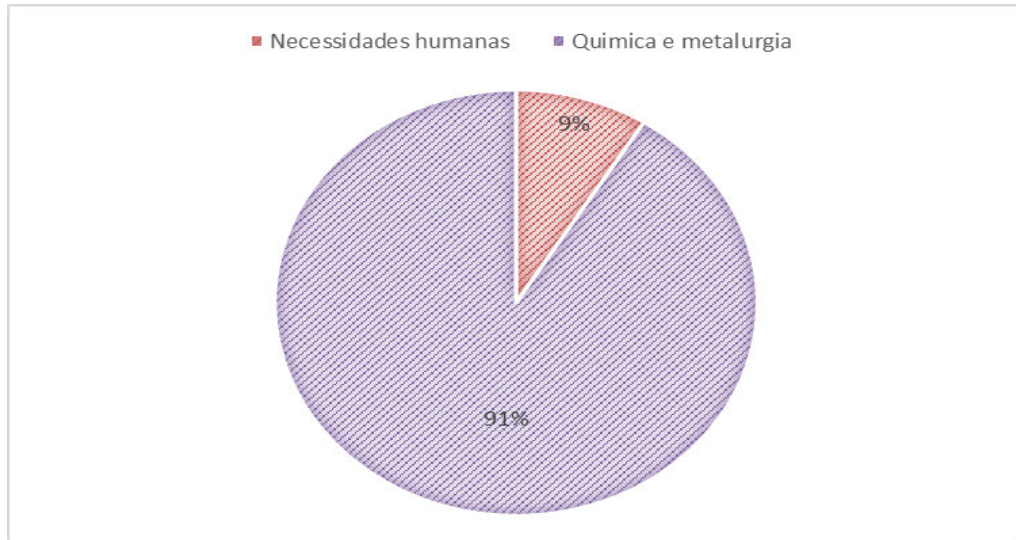
Figura 5: Número de documentos recuperados na base WIPO por país depositante para as palavras “*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*”. Onde: PCT = Tratado de Cooperação de Patentes.



Fonte: Autores, 2016

Foi realizada também uma avaliação da classificação de patentes de acordo com sua aplicação, através do CIP (Classificação Internacional de Patentes). Além de analisar os depósitos de patentes por países e por ano de publicação, também avaliou-se a classificação de patentes de acordo com sua aplicação, através do CIP (Classificação Internacional de Patentes), como mostra na Figura 6, onde a busca está distribuída entre 2 sessões: Necessidades Humanas e Química; Metalúrgica, com isso, pode-se observar que a maior utilização de patentes relacionadas à combinação de palavras-chave apresentada nesse trabalho destaca na área de Química e Metalúrgica, a qual obteve 91% de aplicação.

Figura 6: Distribuição das patentes depositadas na base WIPO por código de classificação internacional.

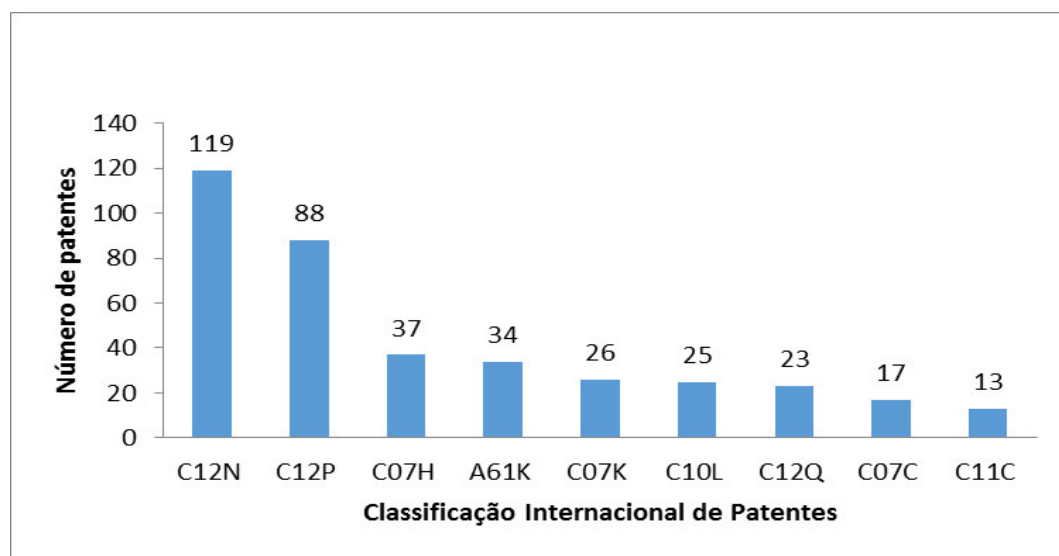


Fonte: Autores, 2016

A prospecção tecnológica apresenta um formato importante para agilizar buscas nas bases patentárias, que é a CIP, na qual as patentes são classificadas de acordo com a aplicação do produto. Essas são divididas em oito seções, 21 subseções, 120 classes, 628 subclasses e 69.000 grupos (SERAFINI et al., 2012). Na Figura 7 mostra a análise dos documentos conforme a CIP que foram encontradas 9 CIPs diferentes na base WIPO, sendo que a seção C que trata de Química; Metalurgia é a que se destacou para essa prospecção totalizando 342 patentes encontradas, desta forma dando destaque a esta seção. Dentre os 382 pedidos de depósitos encontrados, na subclasse C12N foram encontrados 119 patentes que trata micro-organismos ou enzimas; suas composições (biocidas, repelentes ou atrativos de pestes, ou reguladores do crescimento de plantas contendo micro-organismos, vírus, fungos microbianos, enzimas, fermentados, ou substâncias produzidas por, ou extraídas de, micro-organismos ou material animal a01n 63/00; preparado medicinais a61k; fertilizantes c05f); propagação, conservação, ou manutenção de micro-organismos; engenharia genética ou de mutações; meios de cultura (meios de ensaio microbiológico c12q 1/00) (INPI, 2016). Em seguida, a subclasse C12P foi encontrada 88 patentes depositadas, sendo que essa subclasse está relacionada com processos de fermentação ou processos que utilizem enzimas para sintetizar uma composição ou composto químico desejado ou para separar isômeros ópticos de uma mistura racêmica (INPI, 2016).

A subclasse C11C apresentou um total de 13 patentes refere-se aos ácidos graxos derivados de gorduras, óleos ou ceras; velas; gorduras, óleos ou ácidos graxos resultantes da modificação química de gorduras, óleos, ou ácidos graxos obtidos dos mesmos (INPI, 2016), esta subclasse está diretamente relacionada com a área de estudo mostrando ser este assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Figura 7: Número de documentos analisados na WIPO pela CIP. Análise por subclasses para as palavras “*electrochemic* and transesterification and glycerol and biodiesel*”.



Fonte: Autores, 2016

3.1.3 Conclusão

A prospecção tecnológica mostrou um avanço nas pesquisas de pedido de patentes sobre monitoramento da reação de transesterificação, no entanto, o número de patentes relacionadas ao uso de métodos eletroquímicos para o monitoramento através da análise de glicerol possui um número restrito de depósitos de patentes nos quatro bancos de dados (INPI, DERWENT, EPO e WIPO) que foram analisados nesta pesquisa, mas vale ressaltar que de acordo com Classificação Internacional de Patentes (CIP), na subclasse C11C que apresentou somente 13 patentes depositadas que estão mais direcionadas com o objeto em estudo, evidenciando que este tema é um assunto promissor para investimentos de pesquisa, desenvolvimento e apropriação de tecnologia.

Esta prospecção do tema proposto gerou um artigo na Revista Geintec – Gestão, Inovação e Tecnologias, ISSN: 2237-0722 (ver ANEXO).

4 JUSTIFICATIVA

Um dos principais desafios na aplicação industrial da transesterificação é a determinação da taxa de conversão de óleos ou gorduras para ésteres (biodiesel), assim, muitos trabalhos de pesquisa têm sido propostos com diferentes técnicas analíticas (TREVISAN et al., 2008; GELBARD et al., 1995; BATTISTI et al., 2009). As técnicas eletroquímicas, como as voltametrias (voltametria cíclica, voltametria linear), a espectroscopia de impedância eletroquímica e a condutometria, podem ser ferramentas poderosas para a determinação de parâmetros físico-químicos e cinéticos da formação do biodiesel (SOUSA & RIBEIRO, 2012) devido, principalmente, aos seus baixos custos, sensibilidade e possibilidade de miniaturização do sistema.

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel é possível se obter informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo fabril e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

A produção de biodiesel envolve uma grande variedade de técnicas e grande diversidade de oleaginosas, tornando o processo uma prática com muitas variáveis e interferentes. Dessa forma, a complexidade destas variáveis fornece um biodiesel com diferentes características, fazendo com que a determinação de parâmetros e normas que definam padrões de qualidade seja de fundamental importância (MARQUES et al., 2008).

A importância do controle de qualidade do biodiesel tem motivado a necessidade do desenvolvimento de procedimentos analíticos adequados e sensíveis para o monitoramento da qualidade do biodiesel no que se refere aos parâmetros analíticos oficiais.

Dentro dos objetivos do presente estudo, propõe-se, portanto, o desenvolvimento de procedimento eletroquímico para o monitoramento da conversão do óleo vegetal em biodiesel, pois as etapas da reação de transesterificação é uma questão importante para o controle de qualidade do biodiesel, uma vez que alguns contaminantes surgem a partir desta reação e dentre eles, o glicerol que é considerado um dos mais importantes contaminantes que afeta a qualidade do biodiesel.

O glicerol obtido como sub-produto da reação de transesterificação de biodiesel é de baixa qualidade, pois apresenta diversas impurezas como água, catalisador alcalino, álcool não reagido, ácidos graxos, entre outros compostos (MOTA & PESTANA, 2011). Por esse motivo, esse glicerol não é utilizado pelas indústrias em sua cadeia produtiva. Uma alternativa para recuperar o glicerol de baixa qualidade é a gliceroquímica que estuda as diversas rotas

químicas pelas quais o glicerol pode ser convertido em produtos com maior valor agregado (PAGLIARO et al., 2007).

O interesse na química do glicerol vem aumentando as possibilidades para sua utilização, que pode ajudar a consolidar a sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo.

As indústrias fabricantes de drogas, cosméticos, alimentícia, tabacos, têxteis entre outras são as que mais absorvem o glicerol do mercado. O glicerol é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Pode ainda ser empregado como lubrificante de máquinas processadoras de alimentos, fabricação de tintas e resinas, fabricação de dinamite etc. (BIODIESELBR, 2017).

No futuro, o Brasil poderá produzir outros insumos químicos a partir do glicerol, agregando valor à cadeia de produção do biodiesel e contribuindo para um mundo mais sustentável.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso de diferentes técnicas voltamétricas para monitoramento da conversão do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*) em biodiesel através da análise de glicerol.

5.2 Objetivos Específicos

- ❖ Caracterizar o óleo e o biodiesel de babaçu através de análises físico-químicas;
- ❖ Estudar procedimentos de extração de glicerol em biodiesel;
- ❖ Estudar o comportamento voltamétrico do glicerol com eletrodo de platina, bem como realizar estudos eletroquímicos da oxidação de glicerol em diferentes meios;
- ❖ Otimizar condições experimentais e operacionais adequadas para a determinação voltamétrica do glicerol;
- ❖ Definir condições experimentais adequadas para o acompanhamento eletroquímico da conversão do óleo de babaçu em biodiesel por meio do glicerol;
- ❖ Determinar o teor de glicerol em diferentes tempos da reação de transesterificação através dos métodos voltamétricos;
- ❖ Validar estatisticamente os resultados obtidos, através das figuras de mérito relevantes para o estudo metodológico proposto.

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Equipamentos, materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A água utilizada foi destilada e posteriormente deionizada a uma resistividade de 18,2 MΩ/cm em um sistema Milli-Q Millipore (Bedford).

Na síntese do biodiesel, foi utilizado óleo de babaçu (marca Nilo) procedência do comércio do Município de Caxias-MA, metanol P.A. (Merck), hidróxido de potássio (Neon) e ácido clorídrico fumegante 37% (Merck).

A avaliação do índice de acidez (IA) do biodiesel de babaçu pelo método oficial foi realizada pela Norma ASTM D664, de titulação potenciométrica (RANP 45/2014), utilizando-se o álcool isopropílico para o preparo da solução de hidróxido de potássio 0,01 mol L⁻¹. Nas titulações, utilizou-se a solução alcoólica 0,01 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio, padronizada com uma solução de biftalato de potássio 0,01 mol L⁻¹. O indicador ácido-base foi preparado diluindo-se fenolftaleína em álcool etílico comercial.

Para o estudo do comportamento eletroquímico do glicerol foi utilizado o glicerol (99% de pureza) de marca SIGMA para o preparo da solução estoque (0,2 mol L⁻¹) e como eletrólito suporte foi utilizada uma solução de tampão Britton-Robinson (BR), que foi preparada a partir dos ácidos acético, fosfórico e bórico e do perclorato de sódio (BRITTON; ROBINSON, 1931). E para o ajuste do pH foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio (Merck) 10%.

Em testes preliminares de extração do glicerol no biodiesel foi utilizado um agitador de tubos vortex modelo MX-S para homogeneização das amostras, as quais foram posteriormente centrifugadas em uma centrífuga LAB 1000 modelo DM0412 com 12 tubos.

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT12. Empregou-se uma célula eletroquímica de 10 mL em um sistema de três eletrodos: disco de platina com área de 0,17 cm² (eletrodo de trabalho), um fio de platina (eletrodo auxiliar) e um eletrodo Ag/AgCl imerso em uma solução de KCl 3 mol L⁻¹ (eletrodo de referência). Para a obtenção de uma superfície limpa do eletrodo de platina, o eletrodo foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3µm. Em seguida sua superfície foi lavada com água deionizada para remoção de impurezas da superfície do eletrodo.

Todas as pesagens foram efetuadas em uma balança analítica de marca Sartorius modelo ED224S.

Para a determinação da composição e teor total de ésteres do biodiesel de babaçu foi usado um Cromatógrafo em fase Gasosa Varian 450 GC, um detector de ionização de chama, um injetor tipo split/splitless e um forno com capacidade de realizar programação de temperatura.

6.2 Procedimentos Experimentais

6.2.1 Caracterização do óleo de babaçu

O óleo de babaçu utilizado na reação de transesterificação foi submetido a alguns ensaios físico-químicos conforme as normas internacionais AOCS e ASTM. As propriedades utilizadas na especificação do óleo e os respectivos métodos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Ensaios e métodos para a caracterização do óleo de babaçu.

Ensaio	Método
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	AOCS Cd3d-63
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	AOCS Cd3-25
Ácidos graxos livres (%)	AOCS CA5A-40
Índice de peróxido (%)	AOCS Cd8b-90
Índice de Iodo (%)	AOCS Cd1b-87
Umidade (%)	AOCS CA2C-25
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)	ASTM D445
Massa específica 20 °C (kg/m ³)	ASTM D4052

As caracterizações físicas e químicas foram realizadas, determinando os seguintes parâmetros: índice de acidez, índice de saponificação, ácidos graxos livres, índice de peróxido, índice de iodo, umidade, viscosidade cinemática e massa específica dos óleos vegetais, de acordo com metodologias descritas na Tabela 5 e são apresentados abaixo:

a) Índice de Acidez (I.A.)

A determinação do índice de acidez na amostra de ácidos graxos de babaçu baseia-se no método AOCS Cd3d-63 e é obtido, através da titulação alcalina da amostra. O índice de

acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários, para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de amostra.

Pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer, adicionar 25,0 mL de solução de éter-álcool (1:1) previamente neutralizada com uma solução etanólica de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína 1,0% e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e até atingir a coloração rósea.

$$\text{I.A.} = V \times f \times 5,61/P$$

Onde:

V = volume em mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ gasto na titulação;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = massa (g) da amostra.

b) Índice de Saponificação (I.S.)

O índice de saponificação é determinado através do método AOCS Cd3-25. O índice de saponificação é expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários, para saponificar um grama de amostra. É adicionado hidróxido de potássio à amostra, e o excesso é titulado com solução padronizada de ácido clorídrico. O método é aplicável para todos os óleos e gorduras comuns.

Solução alcoólica de KOH (4%), 4g/ 100 mL álcool etílico 95% - Estocou-se em frasco âmbar. Usou-se em até 5 dias e uma solução de vermelho de metila (0,1%).

Pesou-se 0,1 g de vermelho de metila em 60 mL de etanol e diluiu-se com água a 100 mL. O intervalo de viragem pH 4,2 – 6,3 passando do vermelho para o amarelo.

Solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ – adicionou-se 42,5 mL de ácido em 1000 mL de água destilada.

Para padronização de HCl utilizou-se o carbonato de sódio, o qual deve ser previamente seco por 1 h 30 min. Pesou-se 26,63 g de carbonato e dissolver em água e transferir para um balão de 500 mL. Pipetou-se 20 mL da solução de carbonato e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 3 gotas do indicador vermelho de metila. Titulou-se com a solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ até a viragem para a coloração rósea. Aqueceu-se até a ebulição para eliminar o gás carbônico. Esfriou-se e prosseguiu-se a titulação. Repetiu-se esta operação até a coloração rósea persistente (pare a titulação e mantenha o

agitador funcionando, esperou-se uns 5 minutos até que a coloração rósea não mude mais para incolor. Pesou-se 2 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 20 mL da solução etanólica de KOH. Adaptou-se o condensador para o refluxo. Aqueceu-se a ebulição branda durante 30 min. Resfriou-se um pouco e adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína. Titulou-se com HCl 0,5 mol L⁻¹ até a coloração rósea desaparecer.

$$\text{I.S.} = V \times f \times 28 / P$$

Onde:

$$V = V_2 - V_1;$$

V₂ = volume de HCl teste em branco;

V₁ – Volume da amostra;

f = fator da solução de ácido clorídrico;

P = massa (g) da amostra.

c) Percentagem de ácidos Graxos Livres (% A.G.L.)

Colocou-se algumas gotas de óleo em 50,0 mL de álcool etílico em um erlenmeyer, e adicionou-se 2,0 mL de fenolftaleína como indicador. Aqueceu-se o erlenmeyer em banho-maria até 60-65°C. Em seguida, adicionou-se a solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até produzir uma coloração rosa fraca permanente, titulou-se com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, ocasionalmente foi aquecida e agitada vigorosamente até o aparecimento de uma coloração rosa fraca no álcool sobrenadante.

$$\text{AGL} = V \times f \times 28,2 / P$$

Onde:

V = volume em mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ gasto na titulação;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

P = massa (g) da amostra.

d) Índice de Peróxido (I.P.)

Dissolveu-se 3,0 g da gordura em uma solução de ácido acético-clorofórmio, adicionou-se 1,0 mL da solução de iodeto de potássio saturada, 75,0 mL de água purificada,

titulou-se o iodo liberado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; usou-se solução de amido $1,0\%$ como indicador.

$$\mathbf{I.P. = (A - B) \times M \times f \times 1000/P}$$

Onde:

A = volume da solução de tiosulfato de sódio $0,1$ gasto na titulação da amostra;

B = volume da solução de tiosulfato de sódio $0,1$ gasto na titulação do branco;

M = Molaridade da solução de tiosulfato de sódio;

f = fator da solução de tiosulfato de sódio;

P = massa (g) da amostra.

e) Índice de Iodo (I.I.)

O índice de iodo é determinado, através do método AOCS Cd1b-87 que é a medida da insaturação de gorduras e óleos. O método determina a quantidade de iodo (em gramas) absorvido por 100 gramas de material analisado (% de iodo absorvido). É feito uma adição de iodo na amostra com solução de Wijs, e o excesso de iodo é titulado com solução de tiosulfato de sódio padronizado. O método é aplicável para gorduras e óleos.

Pesou-se $1,0 \text{ g}$ da amostra de óleo, dissolveu-se em $15,0 \text{ mL}$ de tetracloreto de carbono, adicionou-se $25,0 \text{ mL}$ da solução de Wijs e colocou-se ao abrigo da luz por 1 h . Após adicionou-se $20,0 \text{ mL}$ da solução de iodeto de potássio $15,0\%$ e $150,0 \text{ mL}$ de água purificada previamente fervida e fria, titulou-se com a solução padrão de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até que adquiriu uma coloração amarelo-palha, e adicionou-se $2,0 \text{ mL}$ do indicador amido até formação de uma coloração azul intensa e continuou a titulação até que a coloração azul desapareceu.

$$\mathbf{I.I = (VB - VA) \times M \times 12,68/P}$$

Onde:

M = Molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

VB = mL gasto na titulação do branco;

VA = mL gasto na titulação da amostra;

P = massa (g) da amostra.

f) Umidade

A determinação do teor de umidade e matéria volátil, através de secagem em estufa até peso constante.

A determinação de umidade foi efetuada com base no método de perdas por secagem em estufa. Inicialmente 5 gramas de óleo foram pesados em capsulas de porcelana, com peso previamente aferidos.

Em seguida, as capsulas com as amostras foram aquecidos a 105°C durante 1h em estufa. Após o aquecimento, as amostras foram tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Novamente os cadinhos com as amostras foram pesados.

O teor de umidade foi determinado pela equação:

$$U = 1 - (mi/ mf) \times 100$$

Onde:

U é a Umidade da amostra expresso em %;

mi é a massa de amostra pesada antes da secagem expressa em gramas;

mf é a massa de amostra pesada após da secagem expressa em gramas.

g) Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada pelo método ASTM D445 (ANP, 2014). Determinou-se o tempo de escoamento do volume do óleo pelo viscosímetro Cannon-Fenske 520 10/100 e do biodiesel 520 10/75 em um banho termostático SCHOTT CT 52 a temperatura de 40 °C. O cálculo da viscosidade cinemática é mostrado na Equação (1) abaixo:

$$V = k \times t(1)$$

Onde:

V = viscosidade cinemática (mm²s⁻¹)

K₁ = constante do viscosímetro capilar para o biodiesel – 0,008 mm² s⁻²

K₂ = constante do viscosímetro capilar para o óleo – 0,01525 mm² s⁻²;

t = tempo gasto para o líquido fluir através do viscosímetro (s)

h) Determinação da massa específica

A massa específica das amostras de óleo foi determinada segundo as normas ASTM D4052 (ANP, 2014) foi utilizado um densímetro digital, Density Meter DMA - 4500. Após a calibração do equipamento com água purificada deionizada, mediu-se 5,0 mL de amostra preenchendo-se a célula do densímetro com auxílio de uma seringa para fazer a determinação da densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20 °C gcm^{-3} .

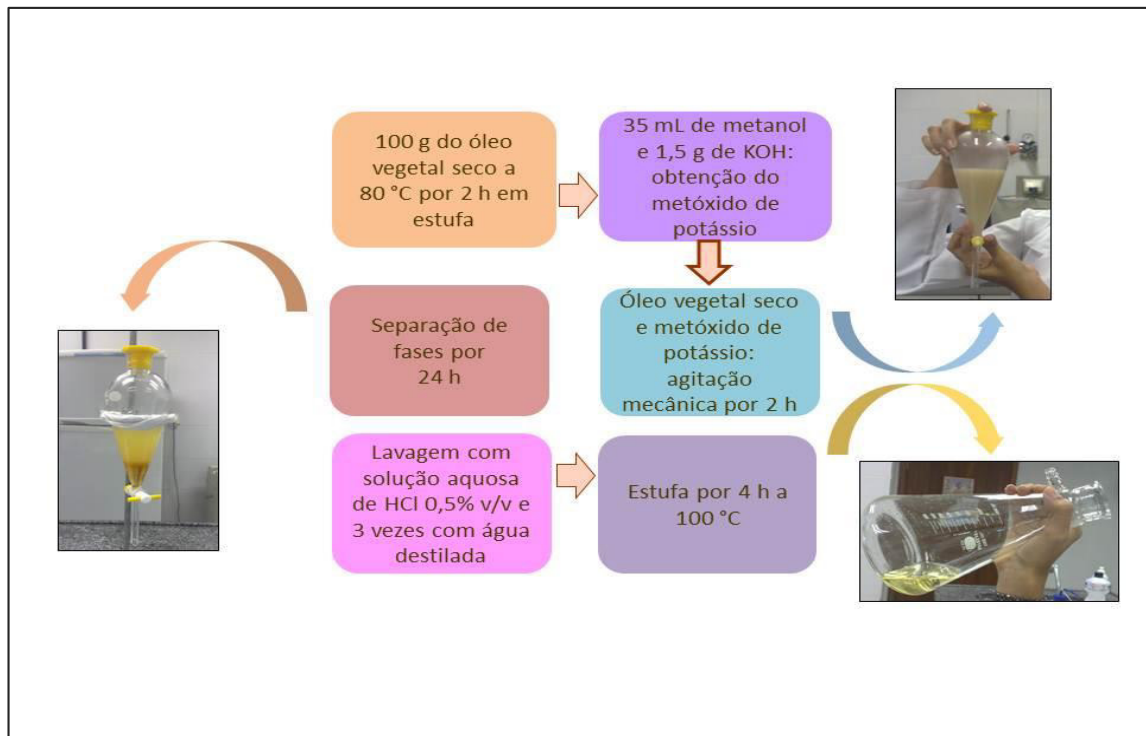
6.2.2 Síntese do biodiesel de babaçu

O procedimento seguido para sintetizar o biodiesel foi executado conforme descrito por Ghisi et al. (2011) apresentado na Figura 8. Foram utilizados aproximadamente 200 g de óleo vegetal de babaçu. Para cada 100 g do óleo de babaçu, foram utilizados 35 mL de metanol e 1,5 g do catalisador hidróxido de potássio. A produção do biodiesel foi feita no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA) na Universidade Federal do Maranhão.

O óleo de babaçu foi previamente seco em estufa durante 2 horas a 80° C. Inicialmente foi obtido o metóxido de potássio misturando-se o metanol com o hidróxido de potássio, sob agitação magnética até a homogeneização completa. Em seguida adicionou-se ao óleo de babaçu seco o metóxido de potássio, misturando-se por 2 horas sob agitação constante em agitador mecânico. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com a finalidade de separar as fases.

Após o repouso de 24 horas, observaram-se duas fases bem distintas: uma contendo ésteres, clara e menos densa, e outra rica em glicerina, mais densa e escura. A glicerina foi retirada e o biodiesel foi purificado pelo processo de lavagem. O biodiesel foi neutralizado com 100 mL de solução aquosa de HCl 0,5% v/v e em seguida lavado três vezes com 100 mL de água destilada. A cada adição de água, o biodiesel foi deixado em repouso, decantando por 30 minutos para que houvesse a separação das fases aquosa e orgânica. Em seguida, o biodiesel purificado, cuja água retirada depois da lavagem apresentava pH próximo de 7,0, foi levado para a estufa por aproximadamente 4 horas a 100°C para eliminar traços de água e álcool que ainda poderiam estar presentes.

Figura 8: Fluxograma da Síntese do Biodiesel



Fonte: GHISI et al. (2011)

6.2.3 Caracterização do biodiesel a partir do óleo de babaçu

O biodiesel produzido em condições otimizadas foi submetido a alguns ensaios físico-químicos empregados no controle de qualidade do biodiesel.

❖ *Determinação do teor de ácidos graxos livres do biodiesel de babaçu*

O teor de ácidos graxos livres do biodiesel foi determinado conforme Norma ASTM D664 através de titulação potenciométrica. Utilizou-se uma solução alcoólica de hidróxido de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, preparada com aproximadamente 0,14 g de hidróxido de potássio em 250 mL de álcool isopropílico. Três amostras de aproximadamente 5 g do biodiesel de babaçu foram pesadas e, a cada amostra, foram adicionados 50 mL de álcool isopropílico. Após a solubilização, adicionaram-se três gotas de fenolftaleína em solução alcoólica a cada amostra e, em seguida, as amostras foram tituladas com solução alcoólica de hidróxido de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ preparada anteriormente, até o aparecimento e persistência da coloração rósea por 30 segundos.

O teor de ácidos graxos livres foi calculado de acordo com a Equação 1:

Equação 1: $IA = (A - B) \times M \times 56,1/W$ [mg KOH/g]

A é o volume, em mililitros, de solução alcoólica de KOH usados para titular uma amostra até o ponto final.

B é o volume de KOH correspondente a A para a titulação do branco, em mililitros.

M é a concentração da solução alcoólica de KOH, em moles por litro.

W é a massa da amostra, em gramas.

❖ *Determinação do teor total e composição de ésteres metílicos no biodiesel de babaçu*

A análise de composição de ésteres, foi realizada a partir da norma EN 14103/2011, que se procedeu com a diluição de 100 mg da amostra em 10 mL de tolueno. Foi injetado 1µL da solução, com o auxílio de uma “seringa cromatográfica” no cromatógrafo (*Cromatógrafo Gasoso Varian 450 GC*). Para análise do teor total de éster foi adicionado 100 mg de heptadecanoato de metila (padrão interno) ao procedimento acima citado.

Para as análises do teor total e composição de ésteres foram utilizadas as seguintes condições, segundo adaptações da norma EN 14103/2011.

- Temperatura do injetor: 250°C;
- Temperatura do detector: 250°C;
- Vazão de Hélio para o Detector (gás de arraste): 29 mL/mim;
- Vazão de Hidrogênio no detector: 30 mL/mim;
- Vazão de ar sintético no detector: 300 mL/mim;
- Vazão de *split*: 100 mL/mim;
- Coluna: Capilar de Polietileno glicol (carbowax 20M) e dimensões 30m x 0,25mm x 0,25µm.
- Forno: As condições seguem na Tabela 6:

Tabela 6 - Condições do forno cromatográfico para análise de composição de ésteres em biodiesel.

Taxa de Aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	60	2
10	200	3
5	240	7

6.2.4 Procedimento de extração de glicerol das amostras de biodiesel para determinação eletroquímica

Em tubos com tampa rosqueada adicionou-se uma alíquota de biodiesel e de água, a qual foi utilizada como solvente. Os tubos foram levados ao agitador de tubos vortex por 5 min para completa homogeneização da mistura e, em seguida, centrifugados por 5 min e rotação de 2500 rpm. Retirou-se a fase aquosa contendo glicerol e transferiu-se 1 mL da mesma para a célula eletroquímica contendo 4 mL do eletrólito suporte (0,1 mol L⁻¹ da solução tampão Britton Robinson-BR) para realização da otimização dos parâmetros eletroquímicos do glicerol (potencial de deposição, tempo de deposição e amplitude de pulso) utilizando a técnica Diferencial de Pulso (DP). A extração do glicerol do biodiesel foi realizada à temperatura ambiente conforme composições apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Composições usadas na extração de glicerol em biodiesel utilizando o processo de centrifugação numa rotação de 2500 rpm por 5 minutos.

Composição	Volume de água	Volume de biodiesel
A	1 mL	1 mL
B	1,5 mL	0,5 mL
C	1,75 mL	0,25 mL
D	1,9 mL	0,1 mL
E	1 mL	2 mL
F	2 mL	1 mL

6.2.5 Comportamento eletroquímico do glicerol e otimização dos parâmetros operacionais

A maioria dos trabalhos que descrevem a oxidação de glicerol utilizam como eletrólito de suporte a solução de hidróxido de sódio (SIMÕES et al., 2010; POP et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2012; ETESAMI et al., 2011), entretanto, como o objetivo deste trabalho não é apenas realizar uma análise qualitativa do glicerol empregando-se técnicas voltamétricas, mas também quantificá-lo em diferentes etapas do processo de transesterificação do óleo vegetal para a produção do biodiesel.

Neste item, apresenta-se o estudo do comportamento voltamétrico da oxidação do glicerol em meio básico, utilizando-se uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (eletrodo de disco de platina), o eletrodo auxiliar (fio de platina) e o eletrodo de referência ($\text{Ag/AgCl}_{\text{Sat}}$).

Inicialmente, escolheu-se um eletrólito suporte com vistas a posterior aplicação na determinação do glicerol, oriundo da extração do biodiesel. Alguns parâmetros da solução foram avaliados, tais como, influência do pH do meio em relação à corrente, potencial de oxidação do glicerol e tipo de eletrólito suporte (soluções de hidróxido de sódio, tampão fosfato, amônia e posteriormente comparadas com a resposta voltamétrica do glicerol no tampão BR). Nesse estudo, utilizou-se 5 mL da solução do eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para avaliação do glicerol um meio básico (pH 12) foi inicialmente usado, conforme indica a literatura (BARBOSA et al., 2012; MARUTA & PAIXÃO et al., 2012). Para tanto, certa alíquota da solução estoque de glicerol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada à célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte. Este estudo inicial foi realizado com o intuito de se verificar em que potencial é possível se obter a oxidação desta substância sobre o eletrodo de trabalho (eletrodo de platina) e se o sinal analítico do glicerol permanece estável após a realização de vários ciclos voltamétricos. As condições operacionais foram avaliadas para esse estudo e são apresentados na Tabela 8.

Posteriormente, realizou-se a otimização dos parâmetros operacionais e da solução com vistas à determinação voltamétrica do glicerol (eletrólito suporte/tampão, pH, tipo de varredura voltamétrica). Desse modo, um parâmetro foi variado por vez, enquanto os demais permaneceram constantes.

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos para a oxidação de glicerol por voltametria cíclica.

Parâmetros	Especificações
Tempo de Equilíbrio	15 s
Potencial Inicial	-0,5 V
Potencial Final	+0,5 V
Velocidade de Varredura	0,05 V s ⁻¹
Direção Inicial da Varredura	Anódica

6.2.6 Procedimento para análise de glicerol por Voltametria de Pulso Diferencial

Uma alíquota da solução contendo glicerol foi adicionada à célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte. Depois que as condições operacionais foram ajustadas, medidas voltamétricas no modo DP foram realizadas, tanto para a solução original como após as adições padrão de glicerol. E foram otimizados alguns parâmetros operacionais: potencial de deposição, tempo de deposição, amplitude de pulso e velocidade de varredura. Os parâmetros estudados para análise do glicerol são apresentados na Tabela 9. Estes resultados foram usados para a construção da curva analítica e correspondente quantificação do glicerol.

Tabela 9 - Parâmetros operacionais estudados para o monitoramento de glicerol em amostras de biodiesel.

Parâmetros estudados	Especificações
Potencial de Deposição/V	0; -0,1; -0,15; -0,2; -0,25; -0,3; -0,35; -0,4; -0,45; -0,5
Tempo de deposição/s	0; 15; 30; 60; 90; 120; 150; 180; 200
Amplitude de Pulso/mV	50; 75; 100; 125; 150; 175
Velocidade de varredura/V s ⁻¹	0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07

6.2.7 Monitoramento da reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada em oito diferentes tempos (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 minutos) e a cada respectivo tempo foi retirada uma alíquota de 1 mL da mistura óleo e metóxido de potássio previamente preparado de acordo com o procedimento descrito por Ghisi et al. (2011) para síntese do biodiesel. Em seguida colocou-se cada alíquota em tubos com tampa rosqueada, adicionou-se 1 mL de água, a qual foi utilizada como solvente. Os tubos foram levados ao agitador de tubos vortex por 5 min para completa homogeneização da mistura e, em seguida, centrifugados por 5 min e rotação de 2500 rpm. Retirou-se a fase aquosa contendo glicerol e transferiu-se 1 mL da mesma para a célula eletroquímica contendo 4 mL do eletrólito suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ da solução tampão BR) para realização das medidas voltamétricas do monitoramento da reação, utilizando a técnica DP.

Os experimentos foram realizados em triplicata e todas as medidas foram realizadas com a mesma quantidade de amostra.

6.3 Validação da metodologia proposta

A validação de novos procedimentos é considerada de grande importância para avaliar o desempenho analítico porque garante, com base em resultados experimentais, a confiabilidade dos resultados (RIBANI et al., 2004) para possíveis aplicações analíticas. A validação do método para análise do glicerol durante a reação de transesterificação no tempo de 20 minutos foi avaliada com base nos seguintes parâmetros estatísticos: linearidade, sensibilidade, repetitividade (coeficiente de variação), limite de detecção, limite de quantificação e exatidão (recuperação).

6.3.1 Linearidade

É a capacidade de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, em uma dada faixa de concentração. Recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, 5 concentrações diferentes e que devem cobrir uma faixa analítica de 50 a 150% do valor do analito que se espera encontrar (INMETRO, 2007).

Neste estudo a linearidade foi verificada pelo coeficiente de correlação linear, R, resultante da linha de regressão de 4 concentrações diferentes para glicerol após extração no tempo de 20 minutos da reação de transesterificação. As concentrações utilizadas para as curvas de adição padrão foram: 1,2; 2,0; 2,8; 3,6 mmol L⁻¹.

6.3.2 Sensibilidade

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com nível de confiança, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação da curva analítica, ou seja, pelo coeficiente angular da reta (BRITO, et al., 2003). No caso, quanto mais sensível o método for, maior a inclinação da reta demonstrando então que pequenas variações de concentração resultam em maior variação da resposta (INMETRO, 2007).

6.3.3 Precisão

É o parâmetro que determina a concordância entre os vários resultados de uma mesma amostra. A precisão pode ser medida em condições repetitividade; precisão intermediária e reprodutibilidade (INMETRO, 2007). A expressão mais comumente usada na prática para encontrar a precisão é pela fórmula do coeficiente de variância (CV), como mostrado na equação 1:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo s = desvio padrão das análises e \bar{x} = média dos valores medidos dentro do universo analisado.

Geralmente, são aceitos níveis de coeficiente de variação até 20% e depende do percentual de recuperação que o método terá, se forem amostras complexas as recuperações podem ser menores, porém nesses casos costuma-se aceitar CV de até 15%. (BRITO, et al., 2003).

No presente estudo a precisão das medidas foi avaliada pelo teste da repetitividade pela leitura das medidas das correntes. Neste trabalho o estudo de repetitividade foi realizado pela leitura voltamétrica das adições de concentração de glicerol (1,2; 2,0; 2,8; 3,6 mmol L⁻¹) após extração do glicerol descrito anteriormente no tempo de 20 minutos da reação de transesterificação, onde cada leitura foi realizada em triplicata, para o estudo da repetitividade através do CV.

6.3.4 Limite de Detecção

Limite de detecção (LOD) corresponde à menor quantidade de um analito detectada, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Existem duas formas de calcular o LOD: método relação sinal-ruído e o baseado em parâmetros da curva analítica. (INMETRO, 2007).

6.3.5 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LOQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com confiabilidade determinada (INMETRO, 2007; MILLER & MILLER, 2000).

Os limites de detecção e quantificação foram calculados estatisticamente, de acordo com os valores da curva analítica e pelas equações 2 e 3.

$$LOD = \frac{kxS_{y/x}}{b} \quad \text{Equação 2}$$

$$LOQ = \frac{kxS_{y/x}}{b} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$S_{y/x}$ é o desvio padrão da média (S) aritmética de dez leituras consecutivas do branco, b é o coeficiente angular da equação da reta obtida pela curva analítica e o k é um fator numérico escolhido de acordo com o limite de confiança que nesse caso foi de 99%, sendo k igual a 3 para o LOD e 10 para o LOQ.

6.3.6 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2007). Os processos utilizados para avaliar a exatidão de um método são: uso de materiais de referência, comparação de métodos, utilização de ensaios de recuperação e o método de adição de padrão. Todos estes procedimentos devem ser acompanhados de testes estatísticos para garantir a exatidão (RIBANI et al., 2004).

A determinação da exatidão foi realizada com três níveis de concentrações (baixa, média e alta), contemplando a faixa linear da curva analítica no tempo de 20 minutos da reação de transesterificação, realizando-se, no mínimo, cinco determinações por concentração, baseando-se na equação 4 (BRITO et al., 2003).

$$\%R = \frac{\text{Concentração obtida} - \text{Concentração amostra}}{\text{Concentração adicionada}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Caracterização do óleo de babaçu

A determinação das características físico-químicas do óleo foi realizada com o objetivo de indicar o estado de conservação da matéria-prima a ser utilizada na reação de transesterificação e, conseqüentemente, garantir a produção de um biodiesel de boa qualidade. Embora não exista uma especificação definida para óleos vegetais destinados a produção de biodiesel, considera-se como referência a especificação dos parâmetros gerais definidos pela ANVISA.

Antes de ser utilizado para produção de biodiesel, o óleo de babaçu foi submetido a análises de alguns parâmetros físico-químicos para determinação de sua qualidade cujos, resultados são apresentados na Tabela 10.

Os valores obtidos para todos os parâmetros indicaram que o óleo estava adequado para a realização do processo de transesterificação e conseqüente obtenção do biodiesel. Estudos publicados relatam que valores elevados de índices de acidez e umidade, que são considerados os mais importantes (DANTAS, 2006), reduzem o rendimento da reação de transesterificação (FERRARI, 2005). De acordo com os resultados dos ensaios físico-químicos do óleo de babaçu apresentados na Tabela 10, vê-se que o índice de acidez e o teor de umidade estão dentro das faixas consideradas aceitáveis para a produção de biodiesel: 0,6 mg KOH/g óleo e 0,50 %, respectivamente (ANVISA, 2015).

Tabela 10 - Análises físico-químicas do óleo de babaçu (Marca: Novo Nilo).

Parâmetros	Óleo de babaçu	Padrão ANVISA
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,28	Máximo 0,6
Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo)	245,03	245 – 256
Ácidos graxos livres (%)	1,16	5,0
Índice de peróxido (%)	4,55	Máximo 10
Índice de Iodo (%)	12,31	10 – 18
Umidade (%)	0,15	≤ 0,5
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)	30,23	-
Massa específica 20 °C (kg/m ³)	0,92	0,911 – 0,914

7.2 Caracterização do biodiesel metílico de babaçu

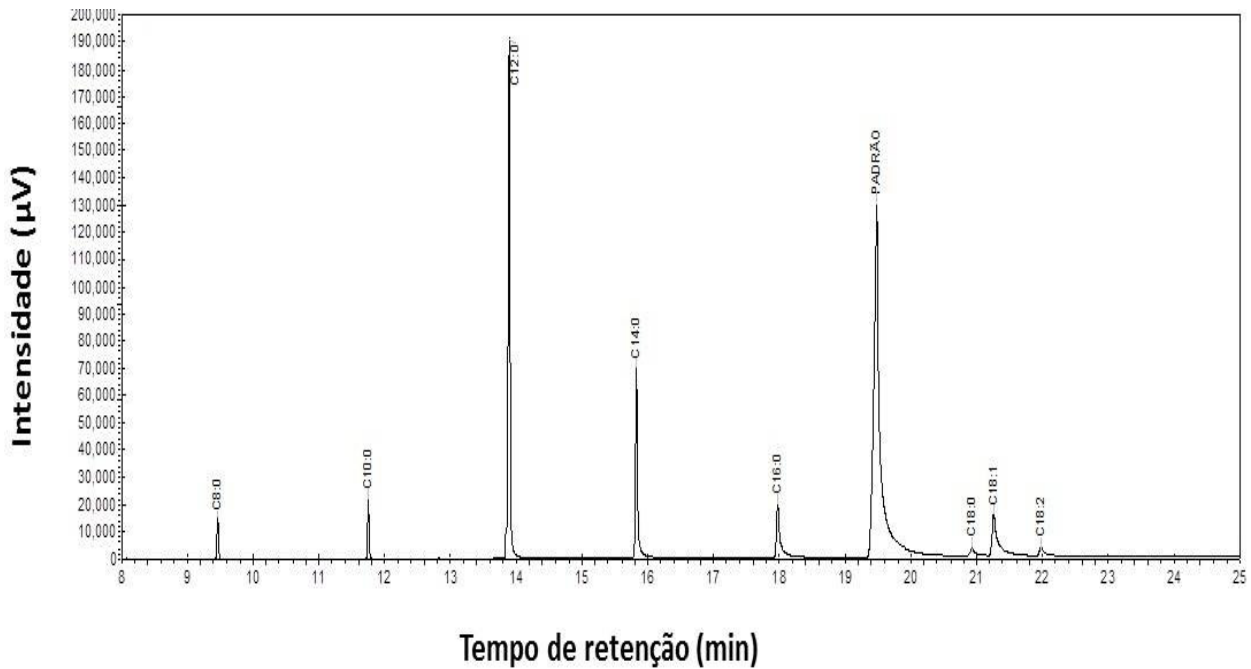
Esse estudo teve como objetivo, verificar se o biocombustível em estudo atendia os requisitos quanto aos dois principais parâmetros de qualidade do biodiesel.

7.2.1 Índice de acidez (IA)

A avaliação do IA do biodiesel foi realizada pelo método oficial (Norma ASTM D664), através de titulação potenciométrica. O IA obtido para a amostra foi de 0,28 mg KOH/g, portanto, o biodiesel de babaçu encontra-se em conformidade com a RANP 45/2014, que especifica que o índice máximo deve ser de 0,50 mg KOH/g.

7.2.2 Análise cromatográfica

Após a síntese do biodiesel, os ésteres metílicos foram analisados por Cromatografia Gasosa com detecção por ionização de chama (CG-DIC), conforme condições descritas na Parte Experimental (6.2.3). O objetivo foi determinar o teor de ácidos graxos e quantificar o teor total de éster, referente à conversão do óleo. A Figura 9 ilustra o cromatograma dos ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel, obtidos pela rota metílica. Os resultados demonstraram que as amostras de biodiesel de babaçu são constituídas por ésteres, correspondentes aos ácidos graxos que compõem o óleo de babaçu, como mostra a Tabela 11. Observa-se a predominância do éster saturado laureato ($C_{12:0}$).

Figura 9: Cromatograma da composição de ésteres metílicos do biodiesel de babaçu.**Tabela 11** - Composição de ésteres metílicos (biodiesel de babaçu).

Nº de carbonos e insaturações	Ester Metílico	%	Tempo de Retenção (min)
C _{8:0}	Caprilato	4,14	9,47
C _{10:0}	Caprato	4,91	11,75
C _{12:0}	Laureato	50,93	13,89
C _{14:0}	Miristato	19,40	15,83
C _{16:0}	Palmitato	8,69	17,98
C _{18:0}	Estearato	1,64	20,93
C _{18:1}	Oleato	8,76	21,97
C _{18:2}	Linoleato	1,53	21,98

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 45/2014, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 % massa, determinada através do método cromatográfico EN ISO 14103. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila (C₁₇), utilizado como referência. O teor total de éster no biodiesel

de babaçu foi de 97,9 % massa e este resultado foi concordante com a norma oficial vigente da ANP (RANP 45/2014).

7.3 Comportamento eletroquímico referente à oxidação do glicerol por Voltametria Cíclica

7.3.1 Comportamento eletroquímico da oxidação do glicerol em diferentes eletrodos

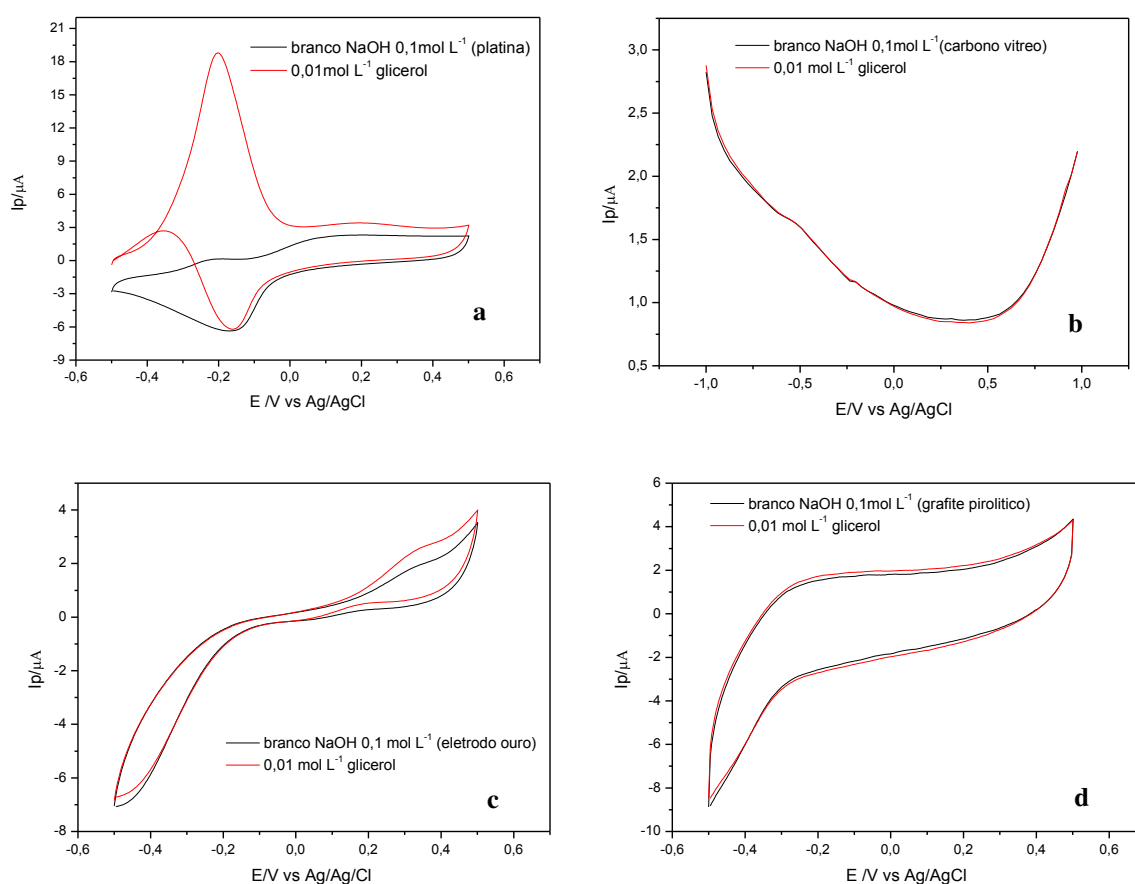
Na literatura encontram-se vários trabalhos que utilizam diversos eletrodos para avaliar o comportamento eletroquímico do glicerol em diferentes eletrólitos suporte (LOURENÇO & STRADIOTTO, 2009; FALASE et al., 2011, TEHRANI & AB GHANI, 2012; OLIVEIRA et al., 2012). Dentre eles, os eletrodos de platina e ouro são mais conhecidos e aplicados para esta finalidade (KAHYAOGLU et al., 1984; ROQUET et al., 1994, LOURENÇO & STRADIOTTO, 2009; ZALINEEVA et al., 2013; PADAYACHEE et al., 2014; ETESAMI et al., 2011).

Foram testados alguns eletrodos no intuito de verificar o melhor comportamento eletroquímico do glicerol em uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. De acordo com a literatura, este eletrólito suporte é considerado o mais utilizado para verificar a oxidação eletroquímica do glicerol (SIMÕES et al., 2010; POP et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2012; ETESAMI et al., 2011). Por este motivo, o mesmo foi escolhido para o presente estudo.

Dentre os eletrodos estudados, foram avaliados, o eletrodo de platina, carbono vítreo, grafite pirolítico e ouro, conforme mostra a Figura 10, sendo todos submetidos às mesmas condições de análise. Pode-se observar que o comportamento voltamétrico referente à oxidação do glicerol usando o eletrodo de platina (Figura 10a) apresentou, de longe, a melhor resposta referente ao processo de oxidação, em termos de correntes anódica ($E_{pa} = -200$ mV) e catódica ($E_{pc} = -160$ mV) bem definidos, o que corresponde a um potencial formal (E°) próximo de -180 mV vs Ag/AgCl_{sat}. Portanto, este eletrodo foi escolhido e usado em todos os experimentos subsequentes.

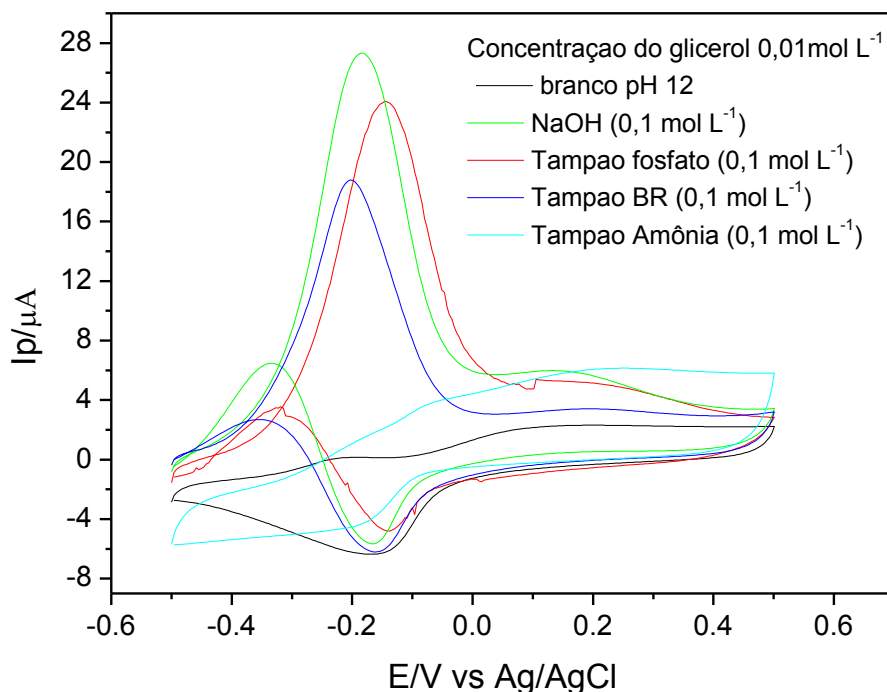
7.3.2 Influência do eletrólito suporte e do pH da solução sobre a corrente de pico da oxidação de glicerol

Figura 10: Voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do glicerol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando diferentes eletrodos. Eletrólito suporte: Solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = +500 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Técnica: Voltametria cíclica.



Diversas soluções foram avaliadas como eletrólito suporte, tais como, NaOH e os tampões amônia, fosfato e BR, conforme mostra a Figura 11. O tampão BR foi o escolhido porque apresentou, ligeiramente, melhor resolução e sensibilidade que os demais. Este eletrólito também possui uma capacidade tamponante adequada em ampla faixa de pH. Além disso, o tampão BR é, pela primeira vez, utilizado nesse tipo de estudo, fato que motivou também a sua escolha. Portanto, este tampão foi escolhido e usado em todos os experimentos subsequentes.

Figura 11: Voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do glicerol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo de platina em diferentes eletrólitos suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = +500 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Técnica: Voltametria cíclica.

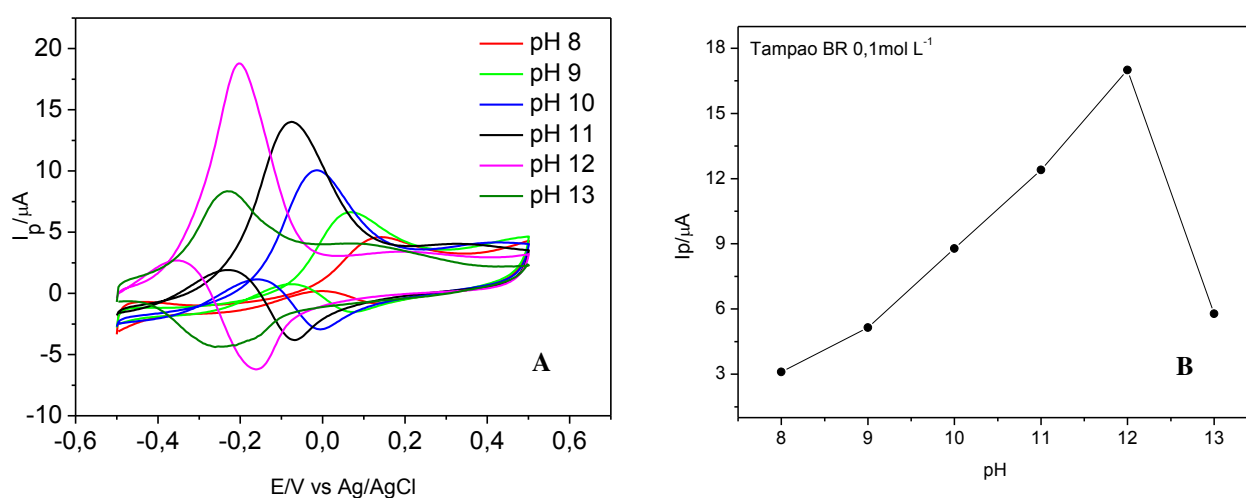


A influência do pH sobre a oxidação eletroquímica do glicerol foi investigada por voltametria cíclica em uma solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ num intervalo entre 8,0 e 13,0.

Os voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do glicerol em diferentes pH são apresentados na Figura 12A. Já a Figura 12B mostra as correntes de pico obtidas a partir desses voltamogramas. Os resultados deixaram evidência de que a corrente de pico anódica torna-se maior com o aumento do pH da solução tampão, na faixa de pH entre 8 e 12 (Figura 12) e, a partir de 12, ocorre uma diminuição significativa da corrente de pico. Um aspecto relacionado ao sistema investigado, que se apresenta como provável fator responsável pelo comportamento verificado nesta figura, é a dependência do avanço da reação de oxidação de glicerol com o aumento da concentração de hidroxila no meio reacional até o pH 12. Em concentrações de íons hidroxila acima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ da solução tampão observa-se uma diminuição na corrente anódica do glicerol devido, provavelmente, ao fato de que uma concentração de hidroxila maior que $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pode dificultar a chegada do analito à superfície da platina devido à ausência de sítios ativos no metal para interagir com os grupos hidroxilas e, com isso, promover a oxidação de glicerol sobre a superfície eletródica. Estes

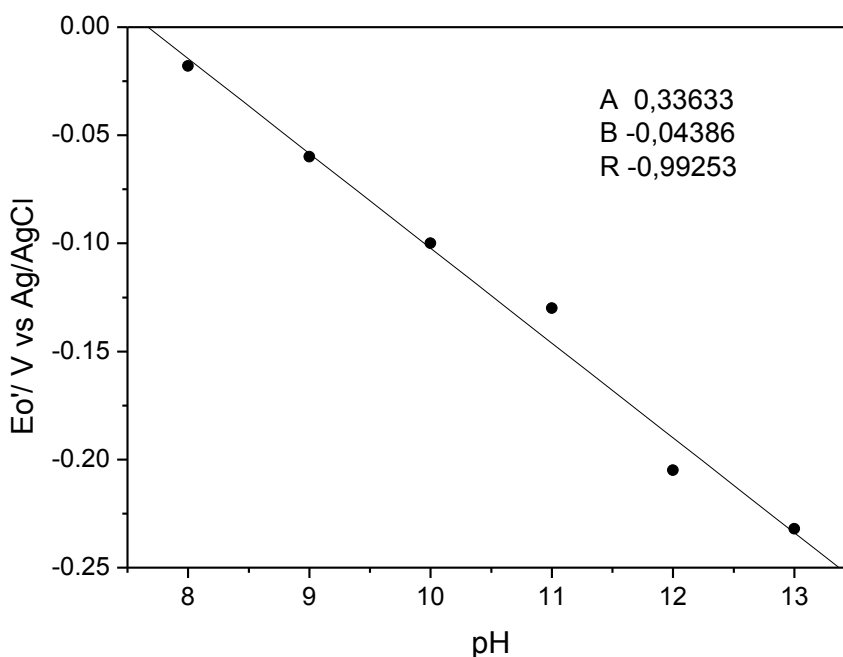
resultados confirmam que o pH influencia bastante na oxidação do glicerol, por isso, escolheu-se como melhor pH, para a realização dos demais estudos, o pH 12.

Figura 12: (A) Voltamogramas cíclicos referentes o efeito do pH da solução de glicerol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo de platina. Eletrólito suporte: Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = +500 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Técnica: Voltametria cíclica. (B) Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função de diferentes pH's. Dados retirados da Figura12A.



A Figura 13 mostra os resultados de dependência linear entre o potencial formal e o pH. Observa-se que, quando o pH aumenta há um deslocamento do potencial para o lado anódico. O coeficiente angular da reta (representada pela equação de Nernst: $E^{\circ} = E + 0,059/n \times \text{pH}$), foi de $-0,04386$, que corresponde a um valor de n igual a $1,36$, o que indica o envolvimento, aproximadamente, entre 1 e dois elétrons no processo redox. Isto está de acordo com a literatura (KAHYAOGLU et al., 1984). Mais detalhes sobre esta reação é apresentado no item “7.3.3”.

Figura 13: Variação do potencial formal de pico (E_o') com o pH para glicerol (0,01 mol L⁻¹, tampão BR 0,1 mol L⁻¹)

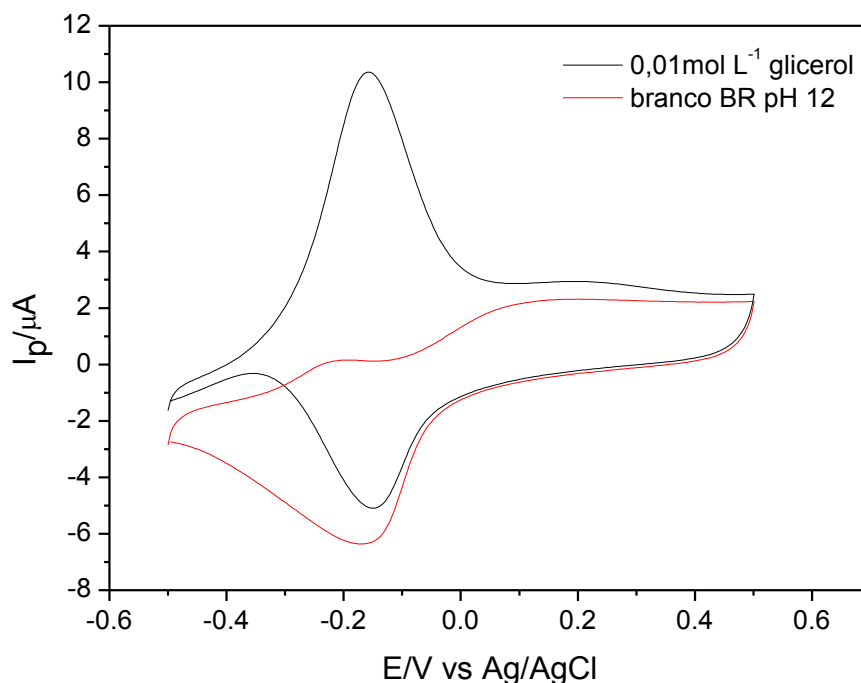


7.3.3 Comportamento voltamétrico do glicerol em solução tampão Britton-Robinson (BR)

Estudos voltamétricos preliminares foram realizados a fim de se verificar o comportamento eletroquímico apenas da platina na ausência e presença de 0,01 mol L⁻¹ de glicerol em solução tampão Britton-Robinson (BR), pH 12 numa faixa de potencial de -500 a 500 mV *vs* Ag/AgCl_{Sat}.

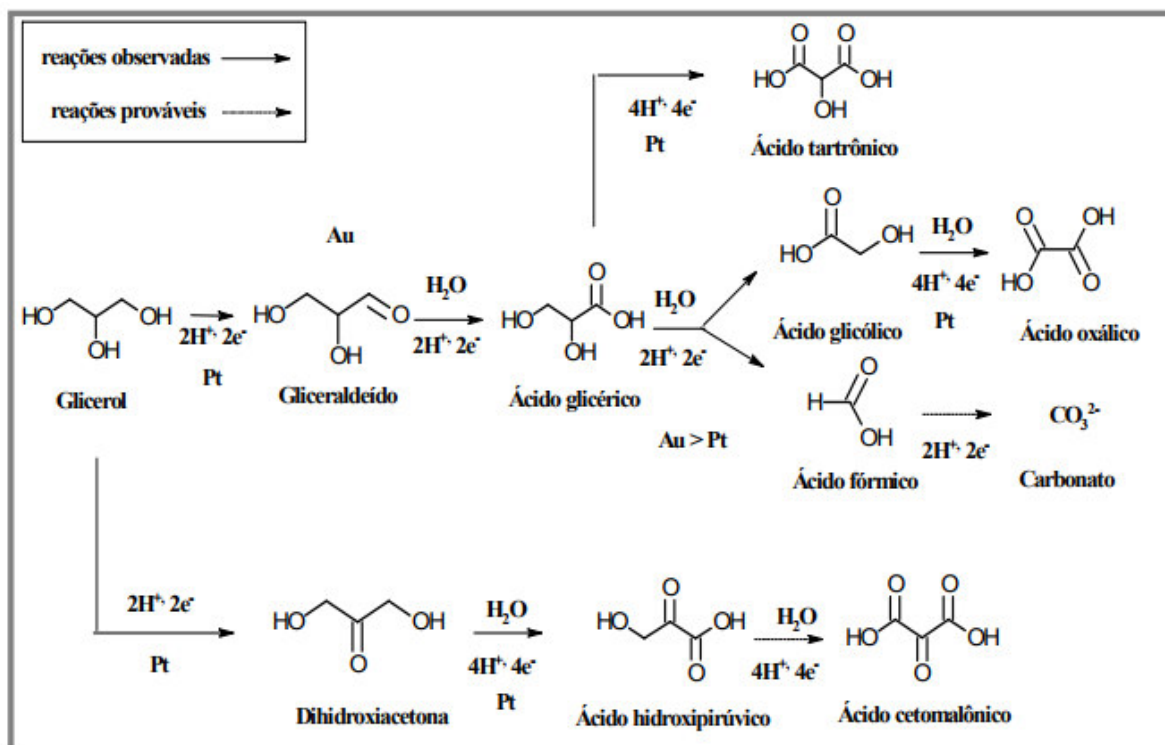
Quando a platina foi mantida na presença do glicerol observou-se um aumento significativo na corrente anódica da mesma em aproximadamente - 200 mV e diminuição do pico catódico no mesmo potencial (Figura 14).

Figura 14: Resposta voltamétrica para a oxidação do glicerol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando voltametria cíclica. Eletrólito suporte: Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12. $E_i = -500 \text{ mV}$ $E_f = +500 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Este comportamento é característico de um processo electrocatalítico em que o catalisador aumenta a velocidade de transferência eletrônica entre o analito e a superfície do eletrodo (própria platina) facilitando assim o processo de oxidação/redução do mesmo. De acordo com a literatura, em meio alcalino e na presença de platina o glicerol se oxida a ácido glicérico via gliceraldeído (KWON et al., 2011), conforme as reações do processo mostrado na Figura 15.

Figura 15: Mecanismo da oxidação do glicerol em eletrodos de Au e Pt em meio alcalino.

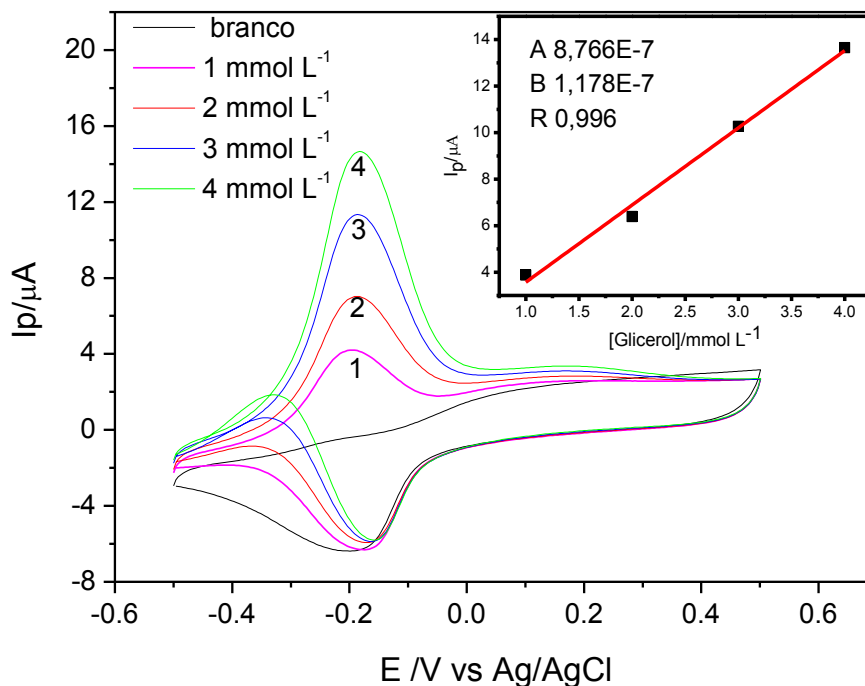


Fonte: KWON, et al. (2011)

O processo de eletrocatalise é evidenciado por um aumento significativo da corrente anódica e diminuição da corrente catódica da platina. Este resultado sugere que é possível determinar glicerol em solução aquosa com grande sensibilidade. Entretanto, torna-se extremamente importante a realização de um estudo para se avaliar a estabilidade da resposta voltamétrica do glicerol sobre o eletrodo de platina uma vez que a concentração de glicerol em amostras de biodiesel pode variar de baixas a altas concentrações dependendo do processo de transesterificação do óleo vegetal em biodiesel.

A Figura 16 apresenta os voltamogramas referentes adições sucessivas do glicerol mostrando o aumento na corrente anódica por voltametria cíclica. Os voltamogramas foram obtidos pela adição sucessiva de alíquotas de solução padrão de glicerol ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) à célula eletroquímica contendo 5 mL do eletrólito de suporte tampão BR (pH 12).

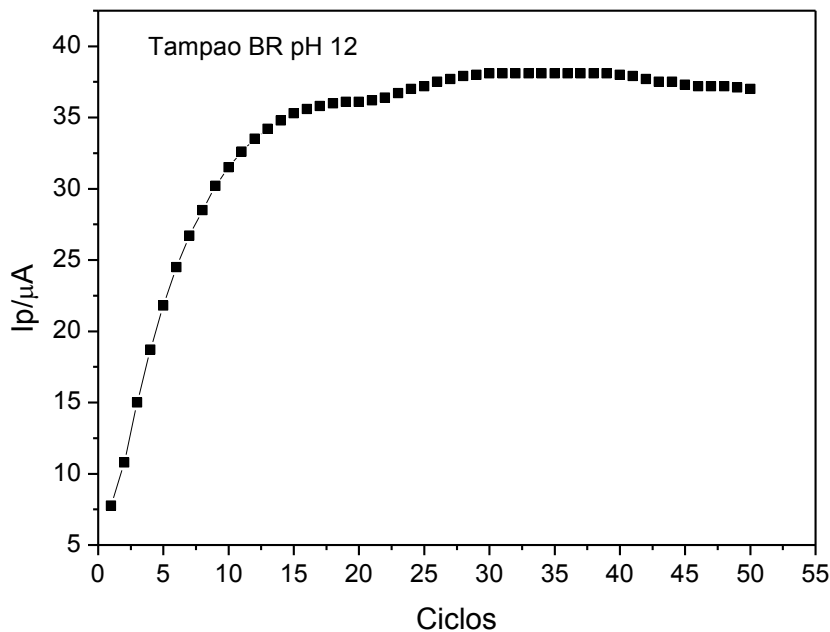
Figura 16: Resposta voltamétrica para a oxidação do glicerol utilizando voltametria cíclica em diferentes concentrações 1, 2, 3, e 4 mmol L⁻¹. Eletrólito suporte: Tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH 12. E_i = -500 mV, E_f = + 500 mV, v = 50 mV s⁻¹.



Neste contexto, tomando-se como base a excelente resposta da oxidação do glicerol sobre o eletrodo de platina partiu-se para verificar se seria possível não só a detecção do analito, mas também sua quantificação. Para isso, verificou-se a influência da concentração do glicerol sobre a corrente de pico de oxidação (Figura 16). Quando variou-se a concentração do glicerol na célula eletroquímica observou-se uma correlação linear entre esta e a corrente de pico anódica do analito (Equação da reta: $I_p = 8,8 \times 10^{-7} + 1,2 \times 10^{-7} [\text{glicerol}]$), com um coeficiente de correlação de 0,996. Este resultado sugere ser possível a detecção do glicerol com boa probabilidade de sua quantificação.

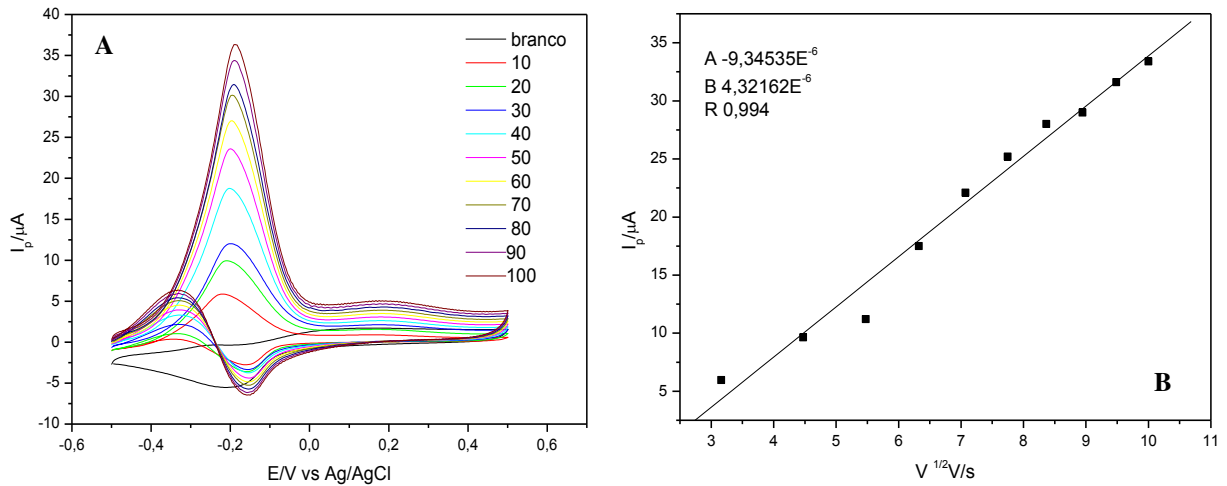
Um estudo foi realizado com o intuito de se avaliar a estabilidade do processo oxidativo do glicerol sobre o eletrodo de platina numa solução tampão BR, pH 12. O número de ciclos, seja durante o procedimento de ativação da superfície do eletrodo de platina ou durante as análises, mostrou-se essencial para uma maior estabilidade do sinal de oxidação do glicerol. Para tanto, 50 sucessivos voltamogramas cíclicos foram realizados e pode ser observado na Figura 17 que a corrente de oxidação do glicerol aumenta com o aumento do número de ciclos de 1 a 10 e se mantém estável a partir do décimo ciclo. Este resultado mostra que a oxidação de glicerol sobre o eletrodo de platina é altamente estável sendo muito favorável à determinação do analito em soluções aquosas.

Figura 17: Estudo da estabilidade da solução de glicerol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo de platina. Eletrólito suporte: Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12. $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = +500 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Técnica: Voltametria cíclica, 50 ciclos.



Antes de se iniciar a análise de glicerol em amostras de biodiesel e com o propósito de obter mais informações sobre o processo de oxidação do glicerol sobre o eletrodo de platina, voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura foram realizados (Figura 18A) e foram obtidas as correntes de pico anódicas a partir desses voltamogramas cíclicos (Figura 18B). As velocidades estudadas foram variadas de 10 a 100 mV s^{-1} e os voltamogramas mostram uma dependência da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura.

Figura 18: (A) Resposta voltamétrica para a oxidação de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em diferentes velocidades de varreduras de potencial, utilizando a voltametria cíclica. (B) Gráfico da corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (10 a 100 mV s^{-1}). Eletrólito suporte: Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12. $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = +500 \text{ mV}$.



O gráfico referente a esses voltamogramas (Figura 18 B) mostra uma correlação linear da corrente de pico anódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura (I_p versus $v^{1/2}$), o que sugere que a oxidação do glicerol corresponde a um sistema irreversível e controlado por difusão, ou seja, que o transporte de massa é o fator limitante deste processo.

Como é esperado para um sistema irreversível, a I_p é dependente de v , e, portanto, o número de elétrons, n , envolvido na reação global de oxidação de glicerol pode ser obtido a partir do coeficiente angular do gráfico I_p versus $v^{1/2}$, de acordo com a equação que caracteriza um sistema totalmente irreversível controlado por difusão (BARD & FAULKNER, 2001):

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) [(1 - \alpha) n_a]^{1/2} n A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

onde I_p é a corrente de pico, n é o número total de elétrons envolvidos na reação, α é o coeficiente de transferência eletrônica, n_a , o número de elétrons envolvidos na etapa determinante do sistema, D_0 , o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), A , a área do eletrodo ($0,17 \text{ cm}^2$), C_0^* , a concentração da espécie eletroativa no seio da solução (mol cm^{-3}) e v (50 mV s^{-1}), a velocidade de varredura. De acordo com a literatura, o valor de D_0 para o glicerol é igual a $0,898 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (LI QIANG & PU XIAO-YUN, 2013).

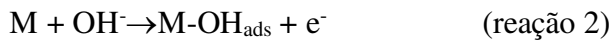
Entretanto, antes de se obter o número total de elétrons envolvidos na reação de oxidação de glicerol, foi necessário calcular o valor de $[(1-\alpha)n_a]$, a partir da seguinte equação:

$$(1-\alpha)n_a = \frac{47,7 \text{ mV}}{E_p - E_{p/2}} \quad (2)$$

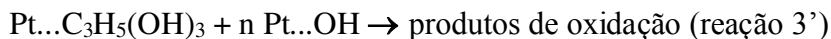
onde E_p representa o potencial de pico e $E_{p/2}$, o potencial de I_p a meia altura (LUZ et al., 2006).

Assim, o valor encontrado para $[(1-\alpha)n_a]$ foi igual a 0,32. Substituindo esse valor, além de todos os outros valores pertinentes, na equação (1), foi possível obter um valor de n igual a 1,5, sugerindo que o mecanismo de oxidação de glicerol sobre o eletrodo de platina envolve entre 1 e 2 elétrons. O esquema abaixo mostra o processo de oxidação eletroquímica de glicerol na superfície de platina, apresentado primeiramente em 1984, numa seqüência de quatro reações, conforme apresentado no Esquema 1 (KAHYAOGLU et al., 1984):

Esquema 1 - Processo de oxidação eletroquímica de glicerol na superfície de platina.



No esquema 1, M representa a superfície metálica do eletrodo, G representa o glicerol e o subscrito *ads* indica que a substância está adsorvida. OH representa a hidroxila presente na solução básica (Tampão BR). Para a oxidação de glicerol em meio básico em platina a adsorção tem papel importante, sendo a reação 3a etapa limitante do processo de oxidação, do mecanismo acima, podendo ser representada da seguinte forma (KAHYAOGLU et al., 1984):



7.3.4 Efeito das diferentes proporções de biodiesel/água para a extração de glicerol em amostras de biodiesel

Esse estudo foi realizado com o intuito de se verificar se a variação na proporção de biodiesel e água influenciam diretamente na resposta voltamétrica do glicerol, uma vez que o mesmo é altamente solúvel neste tipo de solvente. As proporções testadas são apresentadas na Tabela 7. Após a realização do procedimento descrito no item 6.2.4 para cada proporção estudada retirou-se uma alíquota de 1 mL da fase retirada de uma proporção de 2 mL e 3 mL (biodiesel/água) sendo a mesma adicionada à célula eletroquímica contendo 4 mL de uma solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12 (Tabela 12). Os resultados obtidos mostraram que a proporção biodiesel/água que apresentou as maiores corrente de pico foi a proporção de 1 mL de biodiesel com 1 mL de água. Neste sentido, todos os estudos posteriores foram realizados empregando essa proporção de biodiesel e água.

Tabela 12 - Resultados obtidos para as diferentes proporções de biodiesel e água para extração de glicerol.

Composição	Volume de água	Volume de biodiesel	Corrente (I _p)/μA
A	1 mL	1 mL	2,05 ± (0,12)
B	1,5 mL	0,5 mL	0,43 ± (0,02)
C	1,75 mL	0,25 mL	0,27 ± (0,05)
D	1,9 mL	0,1 mL	0,16 ± (0,01)
E	1 mL	2 mL	1,15 ± (0,09)
F	2 mL	1 mL	0,97 ± (0,01)

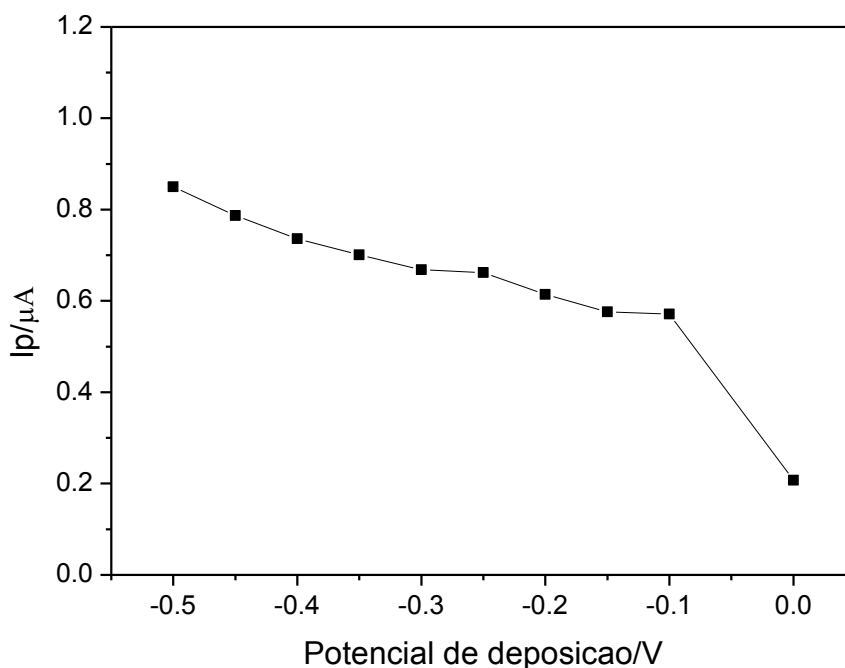
7.3.5 Estudo do potencial, do tempo de deposição, amplitude de pulso e velocidade de varredura por Voltametria de Pulso Diferencial.

Para se obter uma maior sensibilidade na determinação do glicerol em amostras de biodiesel utilizou-se a Voltametria de pulso diferencial (VPD) na qual foram otimizados alguns parâmetros operacionais, tais como, potencial de deposição, tempo de deposição, amplitude de pulso e velocidade de varredura.

O potencial e o tempo de deposição são parâmetros que também podem estar relacionados com a sensibilidade do sistema analítico. Para tanto, a partir destes estudos

começou-se a utilizar o glicerol extraído do biodiesel produzido no laboratório para se avaliar a sensibilidade efetiva do sistema em detectar glicerol numa matriz complexa como a de biodiesel obtido a partir do óleo de babaçu. Neste sentido, estudou-se o efeito do potencial (Figura 19) e do tempo de deposição (Figura 20) do glicerol no presente trabalho, utilizando-se 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12. O estudo do potencial de deposição sobre as correntes de pico foi investigado no intervalo de -500 a $0 \text{ mV vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$. Os resultados revelaram que o maior sinal de corrente de pico foi observado em potencial de acúmulo igual a -500 mV . Este valor foi escolhido como valor ideal de potencial de deposição do glicerol, sendo usado, posteriormente, para todos os demais experimentos.

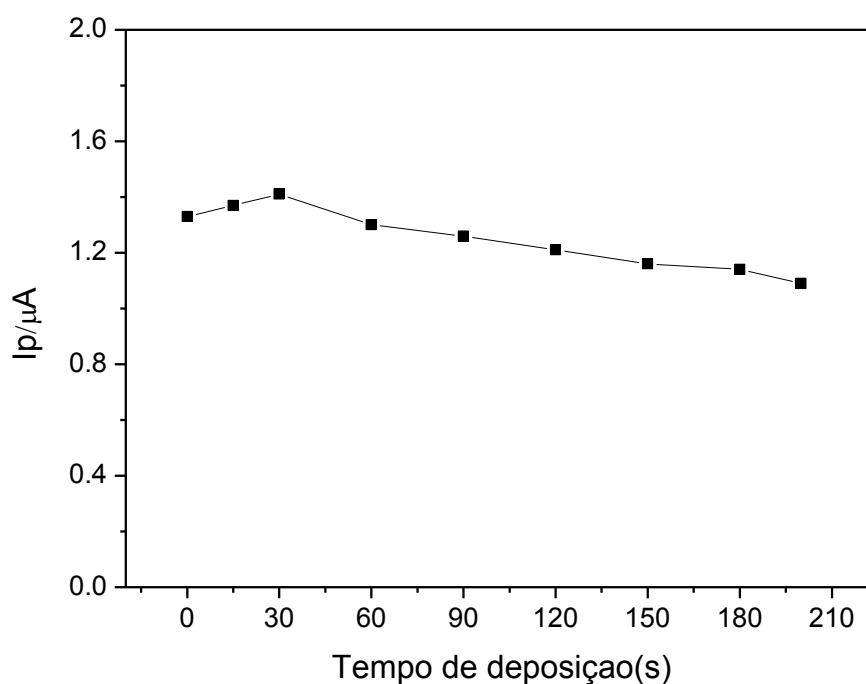
Figura 19: Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função do potencial de deposição. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = 0 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T_{\text{dep}} = 30 \text{ s}$. Técnica: Diferencial de Pulso.



O estudo do tempo de deposição (Figura 20) foi realizado, primeiramente, com o objetivo de verificar se a corrente era dependente do tempo de deposição. Entretanto, apesar de ter sido observada uma pequena alteração, a corrente de pico apresenta uma resposta eletroquímica praticamente constante até o tempo de 30 segundos e depois diminui levemente

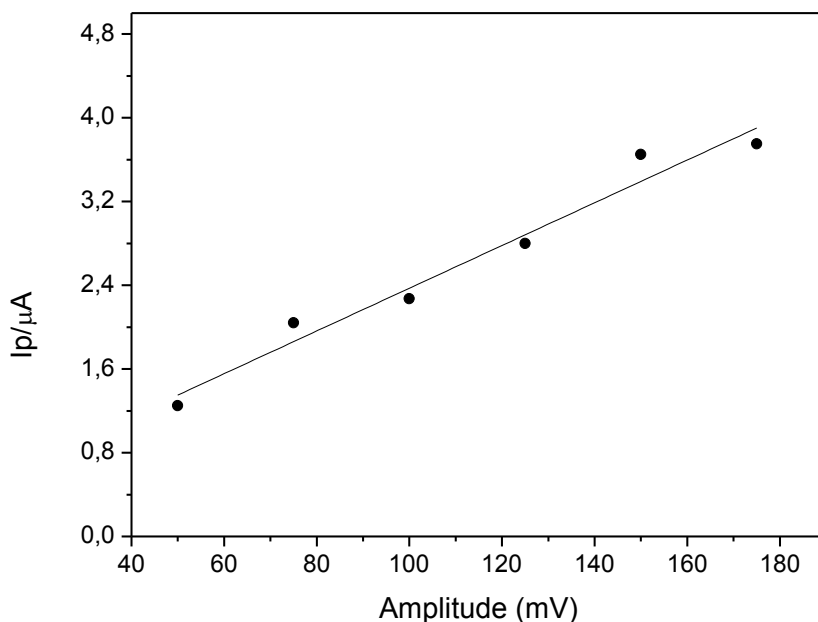
a partir desse tempo devido, provavelmente, à saturação da superfície do eletrodo. Considerando que, posteriormente, o sinal analítico de glicerol seria monitorado ao longo de todo o processo de transesterificação do óleo de babaçu, se tornou necessário considerar a utilização ou escolha de um tempo de deposição que permitisse a obtenção de uma maior sensibilidade possível para o sistema. Isto porque, o aumento na corrente de pico está diretamente relacionado ao aumento da sensibilidade analítica do sistema. É importante ressaltar esta observação, pois pretende-se saber, posteriormente, como se comporta o nível de concentração de glicerol nas amostras com o passar do tempo, ou seja, a concentração de glicerol será determinada nas amostras até o momento em que todo o óleo tenha sido transformado em biodiesel. Posteriormente, é realizado um estudo, para se ter uma idéia das concentrações de glicerol nos diferentes tempos, necessários para que haja a completa transformação das diferentes amostras de óleo babaçu em biodiesel. O tempo escolhido para a determinação de glicerol nas amostras estudadas foi 30 s, portanto, usado em todos demais experimentos.

Figura 20: Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função do tempo de deposição. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. $E_i = -500$ mV, $E_f = 0$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, $E_{dep} = -500$ mV. Técnica: Diferencial de Pulso.



A otimização do parâmetro amplitude de pulso é muito importante, pois para a maioria dos processos eletródicos, além da corrente de pico ser diretamente proporcional ao seu valor (OLIVEIRA et al., 2006), ela também influencia, fortemente, na resolução do pico. O efeito da amplitude de pulso sobre a corrente foi avaliado (Figura 21), portanto, com o objetivo de se obter, principalmente, as melhores condições de sensibilidade e resolução. Foram avaliados os valores de amplitude de 25 a 200 mV e observou-se uma dependência desta sobre a corrente. Pelos resultados obtidos e apresentados na Figura 21, observa-se que a partir da amplitude de 150 mV, observou-se um melhor resultado em relação à sensibilidade e resolução do pico, por isso, este potencial foi escolhido para os demais estudos.

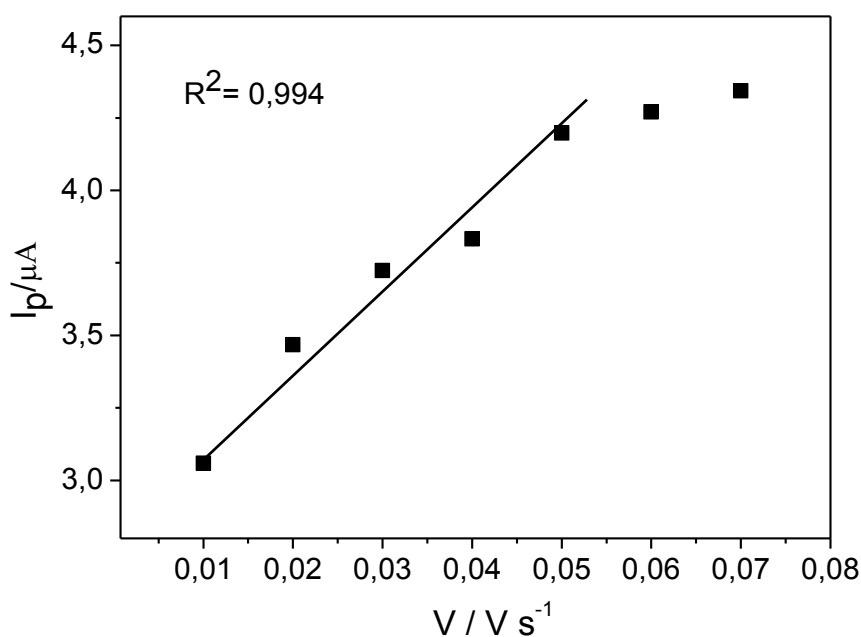
Figura 21: Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função da amplitude de potencial. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. $E_i = -500$ mV, $E_f = 0$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, $T_{dep} = 30$ s. $E_{dep} = -500$ mV. Técnica: Diferencial de Pulso.



Finalmente, estudou-se a influência da velocidade de varredura de potencial sobre a corrente de pico do glicerol nas velocidades: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06 e 0,07 V s⁻¹ (Figura 22). Neste estudo observou-se que, com o aumento da velocidade de varredura, houve um aumento na corrente de pico de 0,01 a 0,07 V s⁻¹, entretanto, a partir de 0,05 V s⁻¹ não se

observou um aumento significativo na corrente de pico, e por esse motivo, a velocidade $0,05 \text{ V s}^{-1}$ foi utilizada nos estudos posteriores. Todos esses parâmetros foram otimizados a fim de se obter uma maior sensibilidade para a detecção de glicerol nas amostras de biodiesel para com isso estudar o monitoramento e quantificação do analito através de sua corrente de pico na reação de transesterificação do óleo.

Figura 22: Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função da velocidade de varredura ($0,01$ a $0,07 \text{ V s}^{-1}$). Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol (1 mL de biodiesel + 1 mL de água) e 4 mL de Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 12$. Eletrodo de trabalho: platina. $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = 0 \text{ mV}$, $T_{\text{dep}} = 30 \text{ s}$. $E_{\text{dep}} = -500 \text{ mV}$. Técnica: Diferencial de Pulso.

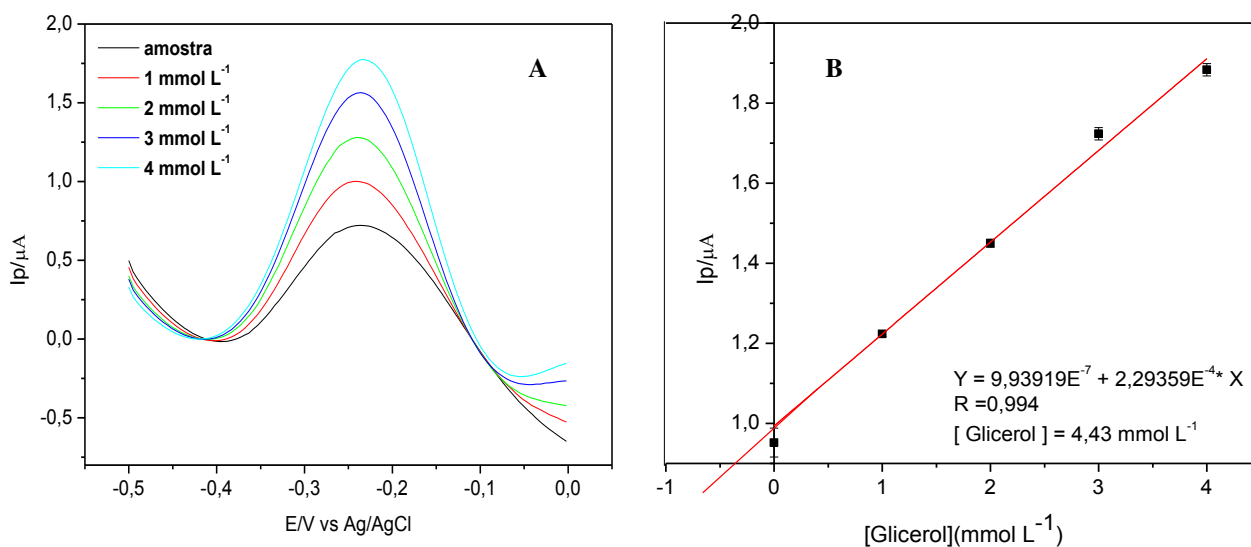


7.3.6 Procedimento proposto para determinação do glicerol em amostras de biodiesel após extração

A Figura 23A apresenta os voltamogramas de pulso diferencial referentes à determinação do glicerol em amostra biodiesel de babaçu, utilizando-se a solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=12$). Os voltamogramas foram obtidos pela adição sucessiva de alíquotas de solução padrão de glicerol ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) à célula eletroquímica contendo 4 mL do eletrólito de suporte, 1 mL de amostra de biodiesel, extraída a partir da proporção 1 mL de biodiesel com

1 mL de água. Conforme mostra a Figura 23A a resposta voltamétrica apresentou picos com boa resolução, cujo pico atribuído ao glicerol, é próximo de - 200 mV, característico de sua oxidação, os quais apresentaram excelente sensibilidade.

Figura 23: (A) Resposta Voltamétrica para a oxidação do glicerol em diferentes concentrações 1, 2, 3 e 4 mmol L⁻¹. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, T_{dep} = 30s, E_{dep} = -500 mV, v = 50 mV s⁻¹. Técnica: Diferencial de Pulso. (B) Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de glicerol. Dados retirados da Figura 23A.



Após a obtenção do voltamograma de pulso diferencial referentes à amostra de biodiesel, alíquotas crescentes do padrão glicerol foram adicionadas, que corresponderam às concentrações de 1, 2, 3 e 4 mmol L⁻¹, proporcionando a curva analítica obtida pelo método de adição padrão (Figura 23B). O gráfico da corrente em função das diferentes concentrações de glicerol apresentou boa linearidade na faixa de 1 a 4 mmol L⁻¹, com um coeficiente de correlação de 0,994 e boa sensibilidade, cujo coeficiente angular da reta foi 2,23x10⁻⁴ mA mmol L⁻¹. Estes dados conferem uma boa performance analítica ao procedimento.

Várias análises foram realizadas em diferentes amostras, entretanto, apenas a Figura 21 é apresentada. A concentração média do glicerol encontrada nessas amostras foi de 4,05 mmol L⁻¹ ± 0,43 (n=5), onde a concentração de glicerol determinada nas amostras de biodiesel

variou de 3,62 a 4,48 mmol L⁻¹. A avaliação estatística completa do procedimento é apresentada no item 7.5 (Validação da Metodologia).

7.4 Estudo do monitoramento da reação de transesterificação através da corrente do glicerol

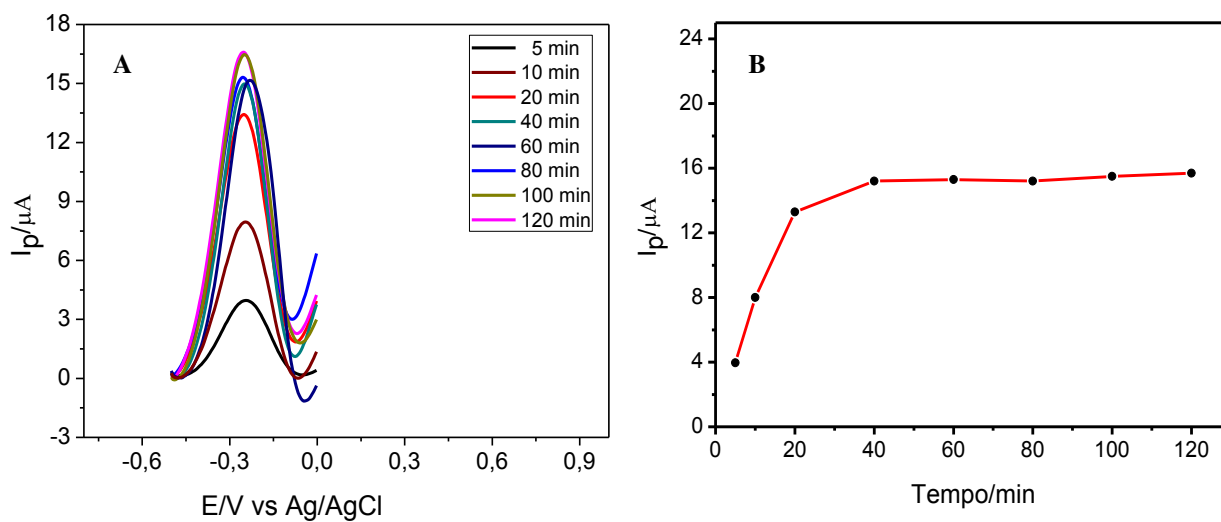
A reação de transesterificação foi realizada segundo a metodologia proposta por Ghisi, et al. (2011) empregando-se diferentes tempos de reação (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos). Nesta etapa foram retiradas as alíquotas da mistura óleo e metóxido de potássio, previamente preparadas. Em seguida extraiu-se o glicerol e as amostras foram preparadas seguindo procedimentos descritos na Parte Experimental. Depois, foi realizado o estudo do comportamento eletroquímico do glicerol durante o processo de transesterificação. Nesse estudo, observou-se que durante a reação ocorrem mudanças de coloração no meio reacional, atribuídas à formação dos compostos intermediários, pois a reação se processa em duas etapas, sendo uma etapa rápida (formação de monoglicerídeos e diglicerídeos) e uma etapa lenta (formação dos ésteres metílicos) (RINALDI et al., 2007).

De acordo com a literatura, trabalhos mostram a viabilidade do monitoramento da reação de transesterificação através do glicerol (BULENT KOC, 2009; REDDY et al., 2010; IZIDA et al., 2015), entretanto, nenhum trabalho foi encontrado mostrando o uso da técnica voltamétrica para monitorar a reação de transesterificação através do glicerol. Este fato, além de comprovar a importância do estudo realizado, serviu de motivação para o presente trabalho.

O monitoramento da reação por estimativa do glicerol é apresentado na Figura 24, que mostra a resposta voltamétrica do comportamento do glicerol, em diferentes tempos da reação de transesterificação (Figura 24A), bem como o gráfico da corrente de pico em função do tempo de reação (Figura 24B).

Com base nesses resultados observa-se que os primeiros 20 minutos da reação são determinantes para o estudo reacional. Conforme mostra a Figura 24B, inicialmente, entre os tempos de 5 a 20 minutos, observa-se um aumento brusco na corrente, indicando que o processo de transesterificação tem sua maior velocidade de formação do éster e do glicerol (que é um subproduto da reação), nesta fase inicial da reação. Posteriormente, nos tempos seguintes avaliados, a formação de glicerol (que é o analito em estudo) continua a acontecer, entretanto, sem um aumento considerável na corrente e, conseqüentemente, do analito.

Figura 24: (A) Resposta Voltamétrica para a oxidação do glicerol em diferentes tempos durante a reação de transesterificação. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol e 4 mL de Tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. $E_i = -500 \text{ mV}$, $E_f = 0 \text{ mV}$, $T_{\text{dep}} = 30\text{s}$, $E_{\text{dep}} = -500 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Técnica: Diferencial de Pulso. (B) Gráfico referente às correntes de pico anódicas em função de diferentes tempos durante a reação de transesterificação. Dados retirados da Figura 24A.



Nesse estudo, outros pontos da reação (15 e 30 min), além daqueles mostrados na Figura 24(B), também foram avaliados quanto à determinação de glicerol nas amostras de óleo durante o processo de transesterificação. O objetivo foi o de completar a avaliação referente a esta fase inicial da reação, considerada a mais importante.

Nesse estudo, para a determinação de glicerol em cada tempo de reação, diferentes alíquotas de solução estoque de glicerol ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionadas à célula eletroquímica, sendo o analito determinado, voltametricamente. Estes resultados são mostrados na Tabela 13. Observa-se que à medida que ocorre a reação de transesterificação vai havendo um aumento no teor de glicerol, conforme já verificado em estudo anterior, entre os tempos 5 e 20 minutos. A partir desse tempo não há uma variação significativa na concentração do analito, o que também confirma os resultados observados na Figura 24, ou seja, o tempo de 20 minutos é um tempo razoável para se realizar a determinação do glicerol com grande sensibilidade nas amostras de óleo.

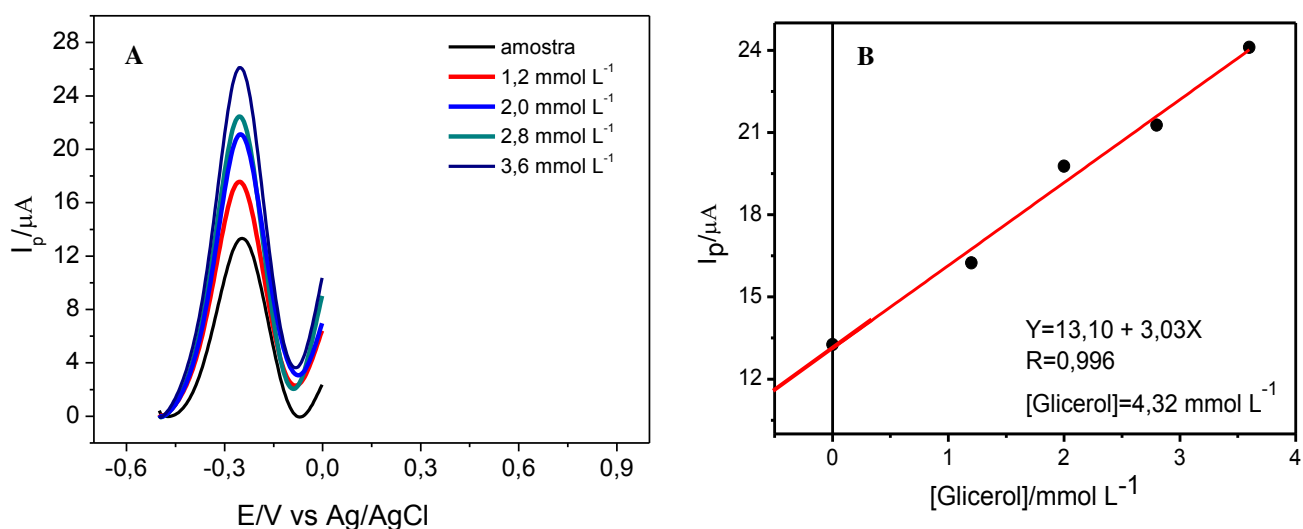
Tabela 13 - Teor de glicerol em diferentes tempos durante a reação de transesterificação.

Tempo da reação (min)	Teor de Glicerol (mmol L ⁻¹)
5	1,41 (±0,23)
10	2,62(±0,10)
15	3,70 (±0,20)
20	4,32 (±0,67)
30	4,60 (±0,24)

* Valores de concentração determinados sem considerar o fator de diluição da amostra de 5 vezes.

A Figura 25A apresenta os voltamogramas de pulso diferencial referentes à determinação do glicerol no tempo de 20 minutos durante a reação de transesterificação utilizando-se a solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH=12). Os voltamogramas foram obtidos inicialmente pela adição da amostra na célula eletroquímica (1 mL da fase aquosa da extração do glicerol) contendo 4 mL do eletrólito de suporte, seguida por adições sucessivas de alíquotas da solução padrão de glicerol (correspondentes a concentrações de 1,2 a 3,6 mmol L⁻¹). Conforme observado na Figura 25A, as respostas voltamétricas referentes a amostra e as demais adições apresentaram perfis voltamétricos com boa resolução. Quando a amostra foi adicionada à célula eletroquímica observou-se um pico com potencial de oxidação no mesmo potencial de oxidação do glicerol como (próximo de -200 mV), sugerindo que o único pico observado quando a amostra foi adicionada é referente à oxidação do glicerol presente na amostra de biodiesel, obtido durante o processo de transesterificação do óleo.

Figura 25: (A) Resposta Voltamétrica para a oxidação do glicerol em diferentes concentrações 1,2; 2,0; 2,8 e 3,6 mmol L⁻¹ no tempo de 20 min da reação de transesterificação. Eletrólito suporte: 1 mL da fase aquosa da extração do glicerol e 4 mL de Tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 12. Eletrodo de trabalho: platina. E_i = -500 mV, E_f = 0 mV, T_{dep} = 30s, E_{dep} = -500 mV, v = 50 mV s⁻¹. Técnica: Diferencial de Pulso. (B) Gráfico da curva de adição padrão para a determinação de glicerol. Dados retirados da Figura 25A.



A partir da Figura 25 A obteve-se a curva analítica para a determinação de glicerol no tempo de 20 minutos de reação de transesterificação, a qual mostra uma boa correlação linear entre a concentração do glicerol e a corrente de pico. Essa relação é representada pela equação da regressão linear $Y = 13,10 \times 10^{-6} + 3,03 \times 10^{-3}x$, com um coeficiente de correlação de 0,996. A concentração média do glicerol encontrada nessas amostras foi de $4,32 (\pm 6,65 \times 10^{-7})$ mmol L⁻¹ (n =3) sem considerar o fator de diluição de 5 vezes. Considerando o fator de diluição, a concentração de glicerol determinada nas amostras analisadas em triplicata foi de 21,60 mmol L⁻¹. É importante ressaltar que as amostras foram analisadas sem o processo de lavagem e purificação do biodiesel, por isso, a concentração determinada de glicerol foi superior ao limite máximo permitido pela Agência Nacional do Petróleo ($2,17 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) (RANP 45, 2014). Entretanto, conforme pode ser comprovado pela Figura 25, o procedimento analítico proposto pode ser usado para determinar glicerol em amostras que atendam o valor especificado pela Resolução vigente.

7.5 Validação da Metodologia

A validação do procedimento foi realizada em amostras de glicerol extraídas no tempo de 20 minutos na reação de transesterificação, considerando-se os seguintes parâmetros estatísticos: repetitividade (coeficiente de variação), limite de detecção, limite de quantificação e exatidão, conforme descrito anteriormente.

7.5.1 Precisão

O teste da repetitividade das leituras voltamétricas foi realizado com base em uma varredura voltamétrica após a extração do glicerol no tempo de 20 minutos da reação de transesterificação com sucessivas adições do glicerol, sendo cada leitura realizada em triplicata, para obtenção da média. Em seguida, a curva analítica foi plotada com base nestes resultados. A Tabela 14 apresenta todos os resultados obtidos no teste de repetitividade.

Tabela 14 - Medidas de corrente de pico no estudo da repetitividade referentes às concentrações de glicerol da curva analítica, no tempo de 20 min na reação de transesterificação.

Adições de padrão (mmol L ⁻¹)	I _p (A) _{média}	SD	CV (%)
Amostra	9,86 x 10 ⁻⁶	1,01 x 10 ⁻⁷	1,02
1,2	1,24 x 10 ⁻⁵	3,78x 10 ⁻⁷	3,05
2,0	1,40 x 10 ⁻⁵	3,51 x 10 ⁻⁷	2,51
2,8	1,56 x 10 ⁻⁵	4,93 x 10 ⁻⁷	3,16
3,8	1,75 x 10 ⁻⁵	5,29 x 10 ⁻⁷	3,02

Os dados apresentaram uma boa precisão, com base na repetitividade das leituras voltamétricas, cujos valores de CV variaram de 1,02% a 3,16%, sendo satisfatórios do ponto de vista estatístico e analítico para as amostras de glicerol.

7.5.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Após a realização dos procedimentos necessários para o estudo de precisão, foram realizados em seguida, o estudo para determinação do limite de detecção e limite de quantificação, conforme descritos anteriormente.

O limite de detecção e de quantificação foram calculados considerando-se o desvio padrão de dez leituras consecutivas do branco e o coeficiente angular da curva analítica. Os valores encontrados para os LOD e LOQ ($0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente) mostram boa sensibilidade do método para detecção das amostras de glicerol extraídas durante a reação de transesterificação.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros de figuras de mérito referentes à determinação de glicerol após extração deste analito no tempo de 20 minutos de reação de transesterificação, utilizando voltametria de diferencial de pulso. Todos os resultados foram considerados muito bons, do ponto de vista analítica.

Tabela 15 - Parâmetros de mérito obtidos a partir da determinação do glicerol no tempo de 20 min da reação de transesterificação por voltametria de pulso diferencial.

Parâmetros	Valor
$X_{(\text{média})} (\text{mmol L}^{-1})$	4,32
SD /Desvio Padrão	$1,31 \times 10^{-8}$
CV (%)	1,02 - 3,16
LOD (mmol L^{-1})	0,01
LOQ (mmol L^{-1})	0,04
Coefficiente de correlação	0,996
μ (95%)	$4,32 \pm 6,65 \times 10^{-7}$
Sensibilidade ($\mu\text{A/mol L}^{-1}$)	3,03

7.5.3 Exatidão

A exatidão foi avaliada pelo teste de recuperação, analisando-se em triplicata amostras fortificadas com adição de 1 mmol L⁻¹, 2 mmol L⁻¹ e 3 mmol L⁻¹ de glicerol, antes do processo de extração, sendo cada concentração adicionada, determinada através das suas curvas analíticas, para o estudo de recuperação.

A exatidão do método foi feita em termos de ensaio de recuperação baseado nas orientações para validação de método analítico do INMETRO, que diz que a recuperação pode ser analisada por amostras fortificadas mesmo na presença do analito (INMETRO, 2007)

Para o estudo de recuperação utilizou-se amostras da reação de transesterificação no tempo de 20 minutos, preparadas conforme descrito por Ghisi, et al. (2011) e, em seguida realizou-se a fortificação nas três diferentes concentrações, acima mencionadas. As medidas de cada concentração foram realizadas em quintuplicada, obedecendo à faixa linear da curva analítica, previamente estudada. Em seguida, as amostras foram submetidas ao procedimento de extração do glicerol (ver 6.2.4), sendo analisadas, individualmente, pelo procedimento voltamétrico já otimizado.

Os resultados de recuperação obtidos variaram entre 99 a 113% e são apresentados na Tabela 16, comprovando que o método proposto é exato e adequado para análise de glicerol, nas amostras, durante o processo de transesterificação pela técnica voltametria de pulso diferencial.

Tabela 16 - Concentrações obtidas do glicerol no tempo de 20 min na reação de transesterificação no processo de recuperação.

Valor adicionado (mmol L ⁻¹)	Valor encontrado (mmol L ⁻¹)	Valor da amostra (mmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
1	5,38	4,32± 0,67	106,0
2	6,58		113,0
3	7,29		99,0

8 CONCLUSÕES

Os dados de caracterização do óleo e do biodiesel de babaçu indicaram qualidade adequada para o estudo proposto.

O eletrodo escolhido, de platina, apresentou bons resultados em termos de resposta voltamétrica para glicerol, indicando viabilidade para o estudo proposto.

Apesar do glicerol já ter sido estudado como importante analito no acompanhamento da reação de transesterificação de óleo em biodiesel, o procedimento voltamétrico alternativo, proposto no presente estudo, apresentou bons resultados.

O uso do tampão Britton-Robinson proporcionou bons resultados, em termos de resposta voltamétrica e performance analítica para a determinação de glicerol, o que indicou viabilidade do estudo proposto.

Os resultados decorrentes do estudo de otimização para extração de glicerol do biodiesel foram bastante satisfatórios e indicaram que a solução que continha 1 mL/1 mL da mistura biodiesel/água foi a que proporcionou maior corrente de pico voltamétrico, indicando, assim, uma maior eficiência no processo de extração de glicerol.

Em termos do monitoramento voltamétrico da reação de transesterificação, a quantidade de glicerol extraído em diferentes tempos de reação (até 120 minutos) mostrou uma variação acentuada da corrente até um tempo de 20 minutos, a partir do qual observou-se um processo de estabilização da corrente, ponto este, considerado estatisticamente representativo do acompanhamento da reação.

O método proposto neste trabalho para a determinação de glicerol na reação de transesterificação, após a fase aquosa da extração do glicerol no tempo de 20 minutos, mostrou uma precisão (DPR) aceitável no intervalo de 1,02% a 3,16%, além de bons limites de detecção e quantificação ($0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$), respectivamente, conferindo uma boa sensibilidade ao sistema proposto.

O estudo da recuperação do glicerol nas amostras apresentou bons resultados referente à exatidão do procedimento, obtidos por meio da extração do glicerol no tempo de 20 minutos da reação de transesterificação. Os valores de recuperação variaram entre 99 e 113%, confirmando que não há influência da matriz na resposta eletroquímica do glicerol.

Considerando que os resultados foram avaliados satisfatoriamente, do ponto analítico e estatístico, a metodologia usada apresenta-se como boa alternativa para o monitoramento da reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel, por meio da determinação voltamétrica de glicerol em biodiesel.

9 REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMU, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 209, p.29-33, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). *Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.*

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução ANVISA nº 482, de 23 de setembro de 1999. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 13 out. 1999. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em jan 2015.

ALMEIDA, J. M.S.; DORNELLAS, R. M.; YOTSUMOTO-NETO, S.; GHISI, M.; FURTADO, J. G.C.; MARQUES, E. P.; AUCÉLIO, R. Q.; MARQUES, A. L.B. A simple electroanalytical procedure for the determination of calcium. in biodiesel. *Fuel*, v. 115, p. 658–665, 2014.

AOCS – The American Oil Chemists Society. Disponível em <https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/search>. Acesso em jan 2016.

ARZAMENDI, G.; ARGUÑARENA, E.; CAMPO, I.; GANDAÍA, L.M. Monitoring of biodiesel production: simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 122, p. 31-40, Sept. 2006.

BARBOSA, T. G.G., RICHTER, Eduardo M.; MUÑOZ, Rodrigo A. A. Flow-Injection Pulsed-Amperometric Determination of Free Glycerol in Biodiesel at a Gold Electrode. *Electroanalysis*, v. 24, n. 5, p. 1160 – 1163, 2012.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., p.833, 2001.

BATTISTI, ANDREI P., ELIAS, DANIEL T., DIAS, Rafael, QUADRI, MARINTHO B. Determinação da conversão do óleo em biodiesel por RMN ¹H e HPLC na reação de transesterificação. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia – MG, 20 a 30/07/2009.

BENEVIDES, M. S. L. Estudo sobre a produção de biodiesel a partir de oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea. Monografia. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos-RN, 2011.

BIODIESELBR. Glicerina - Sub-produto do biodiesel. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>. Acesso em 02 jul. 2017.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. Weinheim. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 107, n. 3, p. 153-157, 2005, doi:10.1002/ejlt.200401054.

BRITO. M.N; JÚNIOR. A. P.O; POLESSE.L; RIBEIRO. L.M. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio ambiente*. v.13, p.129-146, jan./dez. 2003.

BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, R. A. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. *Journal of the Chemical Society*, v. 2 p. 1456-1462, 1931.

BUSTO, M; D' IPPOLITO, S. A; YORI, J. C; ITURRIA, M. E; PIECK, C. L; GRAU, J. M; VERA, C. R. Influence of the axial dispersion on the performance of tubular reactors during the noncatalytic supercritical transesterification of triglycerides, *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2642-2647, 2006.

BULENT KOC, A. Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil. *Bioresource Technology*, v. 100, p.19–24, 2009.

CARRAZZA, LUIS ROBERTO; SILVA, MARIANE LIMA da; ÁVILA, JOÃO CARLOS CRUZ. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012.

CHEN, WEI-CHUNG; LI, PEI-YUN; CHOU, CHIH-HONG; CHANG, JEN-LIN; ZEN, JYH-MYNG. A nonenzymatic approach for selective and sensitive determination of glycerol in biodiesel based on a PtRu-modified screen-printed edge band ultramicroelectrode. *Electrochimica Acta*. v. 153, p. 295–299; 2015.

COSTA, R. C. A.; Potential for producing bio-fuel in the Amazon deforested áreas. *Biomass and Bioenergy*26, p.405-415, 2004.

DANTAS, H. J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium Hisutum*). Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DE OLIVEIRA, I. K.; ROCHA, W. F. C.; POPPI, R. J.; Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. *Analytica Chimica Acta*, 642, p. 217-221, 2009.

DIAS, A. N. Determinação simultânea de glicerol livre e total, mono-, di e triglicerídeos em biodiesel etílico de girassol, mamona e da mistura de sebo e soja empregando GC-FID. Dissertação de mestrado. Rio Grande, RS, Brasil, 2010.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, n. 281, p. 225-231, 2005.

ETESAMI, M.; MOHAMED, N. Catalytic Application of Gold Nanoparticles Electrodeposited by Fast Scan Cyclic Voltammetry to Glycerol Electrooxidation in Alkaline Electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.*, n. 6, p.4676 – 4689, 2011.

FALASE, A.; GARCIA, K.; LAU, C.; ATANASSOV, P. Electrochemical and in situ IR characterization of PtRu catalysts for completeoxidation of ethylene glycol and glycerol. *Electrochemistry Communications*, n. 13, p.1488–1491, 2011.

- FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- 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*, v.28, n.1, p.19-23, 2005.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.61, p.1638-1643, 1984.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 63, p. 1375-1380, 1986.
- FIGUEIREDO, E. da S.; VIEIRA, E. de C.; CAVALCANTI, E.H. de S.; D'ELIA, E. Validation of a new analytical method for the measurement of free fatty acids in biodiesel. *Electroanalysis*, v. 25, n. 3, p.750 – 756, 2013.
- FOGLIA, T.A.; JONES, K.C.; UN~EZ, A.; PHILIPS, J.G.; MITTELBAACH, M. Comparison of chromatographic methods for the determination of bound glycerol in biodiesel. *Chromatographia*, v.60, p.305-311, 2004.
- GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.72, p.1239-1241, 1995.
- GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. de; BRAGA, V. S.; SOUZA, A. T. C. P. de; PARENTE, V. C. I.; FIGUERÊDO, E. S.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Application of Raman Spectroscopy to monitor and quantify ethyl esters in soybean oil transesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v. 83, n. 7, p. 597-601, July 2006. doi:10.1007/s11746-006-1244-5.
- GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. de; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods. *Energy Fuels*, Washington, v. 21, n. 5, p. 2475-2480, 2007. doi:10.1021/ef060657r.
- GHISI, M.; CHAVES, E. S.; QUADROS, D. P.; MARQUES, E. P.; CURTIUS, A. J.; MARQUES, A. L. B. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. *Microchemical Journal(Print)*, v. 98, p. 62-65, 2011.
- GONÇAVES-FILHO, L. C.; MICKE, G. A. Determinação de glicerina total em amostras de biodiesel por eletroforese capilar. *Revista Analytica*, n. 30, p. 82-88, 2007.
- GONZALEZ WA, MACHADO CR, BARRETO EJF, DALL'OGGIO EL, DE CASTRO CORREIA J, BORGES LEP, et al. Biodiesel e óleo vegetal in natura. Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia; 2008.

GUIMARÃES, C.C.; SANTOS, V. M. L. DOS; SILVA, J. A. B, DA; Estudo teórico de propriedades espectroscópicas de ressonância magnética nuclear ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e ^{17}O -RMN relativas à qualidade do Biodiesel. *Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)*, v.25. n.1, p. 43 – 48, 2016.

HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e inclusão social. Brasília, DF. : Câmara dos Deputados, Coordenação de publicação, p. 29-37, (Série Cadernos de Altos Estudos, n.1), 2004.

HOLCAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER J.; PROKES, B. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods. *Journal of Chromatography A*, v.858, p.13-31, 1999.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. DOQ-CGCRE-008-Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio químicos, São Paulo, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Coordenadores: Odair Zenebon; NeusSadoccoPascuet; Paulo Tiglea, 4ª Edição, 1ª Edição Digital, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. A guide to IUPAC nomenclature of organic compounds: recommendations 1993. Disponível em: <<http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/>>. Acesso em 10 fev. 2015.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Kidlington, v. 31, n. 5-6, p. 446-471, 2014.

IZIDA, T.; BUSSLER, L.; SILVA, J.R.; ANDRADE, L.H.C.; SIMIONATTO, E.; SIMIONATTO, E.L.. SCHARF, D.R; LIMA, S.M. On-line in situ monitoring of the soybean oil and ethanol transesterification reaction by fluorescence spectroscopy. *Fuel*, v.145, p.109-115, 2015.

KAHYAOGLU, A.,B. BEDEN and C. LAMY. Oxydation electrocatalytique du glycerol sur electrodes d'or et de platine en milieu aqueux. *Electrochimica Acta*, v 29 n. 10, p. 1489-1492, 1984.

KRAUSE, M. V.; MAHAN, L. K. Alimentos, Nutrição e Dietoterapia – Um livro-texto do cuidado nutricional. 7 ed., São Paulo: Roca, 1991.

KNOTHE, G. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.76, p.795-800, 1999.

KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, p. 489 – 493, 2000.

KNOTHE G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n.10, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n.10, p.823–33, 2006.

KNOTHE, G. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. *Trans. ASAE*, St. Joseph, v. 44, n. 2, p. 193-200, 2001.

KWON, Y.; SCHOUTEN, K.J.P.; KOPER, M.TM. Mechanism of the catalytic oxidation of glycerol on polycrystalline gold and platinum electrodes. *ChemCatChem*, v. 3, p. 1176–1185, 2011.

LEITE, O. D.; BRAGA, V. S. Disponível em:<<http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/esterificacao-e-transesterificacao-conheca-as-caracteristicas-dessas-reacoes.htm>>. Acesso em 10 maio 2015.

LI QIANG, PU XIAO-YUN. Measuring the diffusion coefficient of liquids by capillary imaging method: equivalent refractive index method. *Acta Phys. Sin*, v. 62, n. 9: 094206, 2013.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, v.30, n. 600, 2007.

LIMA, D. R. de. Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual. 2008. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual Campinas, Campinas, 2008.

LIMA, S. M. de; SILVA, B.F.A.; PONTES, D.V.; PEREIRA, C.F.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M.F. In-line monitoring of the transesterification reactions for biodiesel production using NIR spectroscopy. *Fuel*, v. 115, p.46-53, 2014.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.

LORENZI, H. Árvores Brasileiras : manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil. 3. Ed. Nova Odessa: *Plantarum*, v.1, 2000.

LOURENÇO, L. M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of free glycerol in biodiesel at a platinum oxide surface using potential cycling technique. *Talanta*, n. 79, p. 92-96, 2009.

LOUZEIRO H. C., SILVA F. C., MOUZINHO A. M. C., NASCIMENTO A. A., SOUZA A. G., CONCEIÇÃO M. M. Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel por Espectrofotometria do UV-Visível. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília - DF. Artigos Técnicos-científicos, v. 1. p. 286 - 290, 2006.

LOZANO, P.; CHIRAT, N.; GRAILLE, J.; PIOCH, D. Measurement of free glycerol in biofuels. *Fresenius J. Anal. Chem.*, Berlin, v. 354, n. 3, p. 319-322, Jan. 1996. doi:10.1007/s0021663540319.

LUETKMEYER, T. et al. Analysis of free and total glycerol in biodiesel using an electrochemical assay based on a Two-Enzyme Oxygen-Electrode System. *Electroanalysis*, v.22, n. 9, p.995-999, 2010.

LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S.; de OLIVEIRA, A. B.; BECK, J.; KUBOTA, L. T. Development of a voltammetric sensor for catechol in nanomolar levels using a modified electrode with $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{TCNQ})_2$ and PLL. *Sensors and Actuators B*, v. 117, n. 1, p. 274-281, set. 2006.

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

MARQUES, M, V.; SILVA, C.F.G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L.A.M. A Química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. *Revista Analytica*, n. 33, p.72-87, 2008.

MARQUES, A. L.B.; MARQUES, E. P.; LACERDA, C.A.; CAVALCANTE, G.H.R.; TRINDADE, J.M; MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, Vivia R.A. Controle de Qualidade e Métodos Analíticos para derivados de Petróleo e Biocombustíveis. Eletroanálises de Metais em Combustíveis.. *Plural - Instituto Geia*, v. junho, p. 138-150, 2012.

MARUTA, A. H.; PAIXÃO, T. R. L. C. Flow injection analysis of free glycerol in biodiesel using a copper electrode as an amperometric detector. *Fuel*, v. 91, n. 1, p. 187-191, 2012.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268, 2006.

MILLER, JAMES N.; MILLER, JANE C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6. ed., Prentice Hall, 2010.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology*, New York, v. 56, n. 1, p. 7-11, Apr. 1996. doi:10.1016/0960-8524(95)00172-7.

MITTELBACH, M.; WOERGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils: Preparation and use of rape oil methyl ester. *Energy & Agriculture*, v.2, p.369-384, 1983.

MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel, *Bioresource Technology*, v. 56, p. 7 -11, 1996.

MOCKEL, W.D.; THOMAS, M. P. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, v. 1681, p. 220-230, 1992.

MONTEIRO, M. R., AMBROZIN, A. R. P., LIÃO, L. M., FERREIRA, A. G., Critical review on analytical methods for Biodiesel characterization, *Talanta*,.77, p. 593–605, 2008.

MORETTO, E.; FEET, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela Editora e Livraria, 1998.

MORRISON, L. R. Glycerol. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Kirk-Othmer: encyclopedia of chemical technology. New York: Wiley, 2000. doi:10.1002/0471238961.0712250313151818.a01.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Coprodutos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

MUSTAFA, B.; HAVVA Balat. A critical review of bio-diesel as vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, n. 49, p. 2727-2741, 2008.

NEHER, A. et al. Process for the production of acrolein. *USPTO Patent Full*. Patent nº 5,387,720, 1995.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*, Amsterdam, v. 69, n. 5, p. 1278-1284, 2006.

OLIVEIRA, F. C.C., BRANDÃO, C. R. R., RAMALHO, H. F., COSTA, L. A. F., SUAREZ, P. A. Z., RUBIM, J. C., Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 587, p. 194-199, 2007.

OLIVEIRA, C. P.; LUSSARI, N. V.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. *Electrochimica Acta*, n. 85, p. 674-679, 2012.

PADAYACHEE, D.; GOLOVKO, V.; INGHAM, B.; MARSHALL, AARON T. Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles. *Electrochimica Acta*. n. 120, p. 398-407, 2014.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C. D. From Glycerol to Value-added Products. 46 ed. *Angew. Chem. Int.* p. 4434-4440, 2007.

PARENTE, E. J. S. BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num Pais Engraçado. Fortaleza, CE: Tecbio, 2003.

PHYSICAL constants of organic compounds. In: LIDE, D. R.; TAYLOR, F. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. 89 th ed. Boca Raton, 2009. Disponível em: <<http://www.hbcnetbase.com/>>. Acesso em 10 fev. 2015.

PINTO, A. C., GUARIEIRO, L.L.N., REZENDE, M.J.C., RIBEIRO, N.B.M., TORRES, E.A., LOPES, W.A., PEREIRA, P.A.D.P., ANDRADE, J.B.D. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.16, p. 1313-1330, 2005.

PINZI, S. F. PRIEGO CAPOTE, J. RUIZ JIMÉNEZ, M.P. DORADO, M.D. LUQUE DE CASTRO. Flow injection analysis-based methodology for automatic on-line monitoring and quality control for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 100, p.421-427, 2009.

PINZI, S., GARCIA, I.L., LOPEZ-GIMENEZ, F.J., LUQUE DE CASTRO, M.D., DORADO, G., DORADO, M.P. The ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. *Energy & Fuels*, v. 23, n.5, p. 2325-2341, 2009.

PINZI, S.; ALONSO, F.; OLMO, J. G.; DORADO, M.P. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production. *Fuel*, v. 92, p. 354-359, 2012.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 697, p.461-468, 1995.

POP, A.; MANEA, F.; RADOVAN, C.; DASCALU, D.; VASZILCSINA, SCHOONMA, J. Non-enzymatic electrochemical detection of glycerol on boron-doped diamond electrode. *Analyst*, n. 137, p. 641-647, 2012.

QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 376-384, Novembro 2011.

RAMOS, L. P. Biodiesel: Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócioambiental para o Brasil. *Rev. Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento*, v. 31, p. 28-37, 2003.

RABELO, I. D.; Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura, Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, CEFET-PR, 2001, Dissertação de Mestrado.

REDDY, S.R.; TITU, D.; CHADHA, A. A Novel Method for Monitoring the Transesterification Reaction of Oil in Biodiesel Production by Estimation of Glycerol. *J Am Oil Chem Soc.*, n.87, p.747-754, 2010.

REZENDE, D. R.; FLEURY FILHO, N.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Acompanhamento cromatográfico da produção de biodiesel pela conversão de triacilglicerídeos em diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos e ésteres de ácidos graxos. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. *Livro de resumos*. Brasília, DF, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L. et al.; Síntese de Biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. da. Glicerol de biodiesel - Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, n. 37, p. 44-51, 2007.

ROCHA NETO, P.D. O Mito do Babaçu: a esfinge da indústria maranhense. São Luís. Secretaria de Estado de Fomento a Indústria e comércio. SINC. Estado do Maranhão, 1993.

RODRIGUES, J.D. Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação do teor de água em biodiesel por espectroscopia de impedância eletroquímica. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J-M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects, *Electrochimica Acta*, v 39, p. 2387-2394 1994.

RUPPEL, T.; HALL, G. Glicerina livre e total em biodiesel B100 por cromatografia. *Revista Analytica*, n. 30, p. 90-95, 2007.

SALLES, R. F.; VITALE, R.; LIMA, S.M. DE; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCHA, L.; FERRER, A. Multivariate statistical process control charts for batch monitoring of transesterification reactions for biodiesel production based on near-infrared spectroscopy. *Computers and Chemical Engineering*, v. 94, p. 343–353, 2016.

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R.M. ; FENGA, P.G. ; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical Methods in Analysis of Biofuels. In: Ognyan Ivanov. (Org.). Applications and Experiences of Quality Control. Applications and Experiences of Quality Control. 1ed. Rijeka, Croatia: InTech, v. 1, p. 451-494, 2011.

SANTOS, A. L., TAKEUCHI, R. M., MUÑOZ, R. A., ANGNES, L., & STRADIOTTO, N. R. Electrochemical determination of inorganic contaminants in automotive fuels. *Electroanalysis*, v.24, n.8, p.1681-1691, 2012.

SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M.; MUÑOZ, R. A.; ANGNES, L.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical determination of organic compounds in automotive fuels. *Electroanalysis*, v. 26, n. 2, p. 233-242, 2014.

SATO, R. T.; STROPPA, P.H.F.; SILVA, A. D. DA; OLIVEIRA, M.A. L. DE. Fast GC–FID method for monitoring acidic and basic catalytic transesterification reactions in vegetable oils to methyl ester biodiesel preparation. *Quim. Nova*, v. 39, n 3, p.352-355, 2016.

SEBRAE – Cartilhado biodiesel Disponível em http://www.storck.com.br/site_biodiesel/Figuras%20para%20site/Cartilha_Sebrae%20biodiesel.pdf. Acesso em 10 abril 2017.

SERAFINI, M. R.; QUINTANS, J. D. S. S.; ANTONIOLLI, Â. R.; DOS SANTOS, M. R. V.; QUINTANS-JUNIOR, L. J. Mapeamento de tecnologias patenteáveis com o uso da hecogenina. *Rev Geintec*, São Cristóvão, v. 2, n. 5, p. 427-435, out./nov./dez. 2012.

SHAHLA, S., CHENG, N., YUSOFF, R. An overview on transesterification of natural oils and fats. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 15, n. 6, p.891-904, 2010.

SILVA, JOSIEL JOSÉ da. Determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível utilizando eletrodo de nanotubos de carbono modificados. 2013. 84f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, 2013. Disponível em: <http://base.repositorio.unesp.br/handle/11449/97837>; Acesso em 30 jun 2015.

SILVA, V. D. da. Desenvolvimento de método eletroanalítico para determinação de glicerol em amostras de biodiesel. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

SIMÕES, M.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 93, p. 354–362, 2010.

SOUSA, R.A., RIBEIRO, C. Avaliação de Metodologia eletroquímica no monitoramento da conversão de óleo de girassol em Biodiesel. *Química Nova*, v. 35, n. 1, 51-54, 2012.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 111-133, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; Wolf, C. R.; *Química Nova*, v. 30, p. 667, 2007.

TAVERNIERS, I.; LOOSE, M.P; BOCKSTAELE, E.V. Trends in quality in the analytical laboratory, II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Anal. I. Chem*, v. 23, n.8, p. 535-550, 2004.

TEIXEIRA, M. A. Heat and Power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil. *Energy Conversion and Management*, v.46, p. 2068, 2005.

TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M.G. Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry. *Energy*, v. 32 p. 999, 2007.

TEHRANI, RAMIN M.A.; AB GHANI, SULAIMAN. Electro-catalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel. *Electrochimica Acta*, n.70, p. 153– 157, 2012.

TRATHNIGG, B.; MITTELBAACH, M. Analysis of triglyceride methanolysis mixtures using isocratic HPLC with density detection. *J. Liq. Chrom.*, Philadelphia, v. 13, n. 1, p. 95-105, Jan. 1990. doi:10.1080/01483919008051790.

TREVISAN, M.G.; GARCIA, C.M.; SCHUCHARDT, U.; POPPI, R.J. Evolving factor analysis-based method for correcting monitoring delay in different batch runs for use with PLS: On-line monitoring of a transesterification reaction by ATR-FTIR. *Talanta*, v.74, p. 971-976, 2008.

TORREZANI, L.; SACZK, A.A; OLIVEIRA, M.F.; STRADIOTTO, N. R; OKUMURA, L. L. Voltammetric Determination of Phosphate in Brazilian Biodiesel Using Two Different Electrodes. *Electroanalysis* (New York, N.Y.), v. 23, p.p. 2456-2461, 2011.

VALDEZ, H. da C.; AMADO, R. S.; SOUZA, F. C. de; D'ELIA, E. Determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por método enzimático com detecção colorimétrica. *Química Nova*, vol. 35, n. 3, p. 601-607, 2012.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated Biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalytic systems. *Bioresour. Technol.*, v. 92, p. 297-305, 2004.

VIEGAS, I.M. A.; SILVA, V. D. da; MARQUES, E. P.; MARQUES, A. L.B. Estudo eletroquímico sobre oxidação de Biodiesel. *Cad. Pesq.*, São Luís, v. 20, n. especial, julho, 2013.

ZALINEEVA, A.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Bi-modified palladium nanocubes for glycerol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, v. 34, p. 335-338, 2013.

ZANIER, A.; JACKIE, H. W. Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. *Thermochimica Acta*, v. 287, p. 203-212, 1996.

ZHANG, W. Review on analysis of Biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p. 6048–6058, 2012.

ANEXOS

ARTIGOS PUBLICADOS DECORRENTES AO TRABALHO

Prospecção Tecnológica sobre métodos eletroquímicos para determinação de índice de acidez em Biodiesel de babaçu. Qualis Capes: C

Autores: **Leila Maria Santos da Silva**, Helmara Diniz Costa, Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira, Gilvanda Silva Nunes, Maria Glória Almeida Bandeira, Edmar Pereira Marques, Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Cadernos de Prospecção, 2016, vol.9, n.2, p 230-237

D.O.I.: 10.9771/S.CPROSP.2016.009.021

Prospecção tecnológica: monitoramento da reação de transesterificação através de métodos eletroquímicos. Qualis Capes : B4

Autores: **Leila Maria Santos da Silva**; Helmara Diniz C. Viégas; Deracilde S. da Silva Granja; Maria da Glória A. Bandeira; Edmar Pereira Marques; Aldaléa L. Brandes Marques.

Revista Geintec – Gestão, Inovação e Tecnologias– ISSN: 2237-0722. Aracaju/SE. Vol.7, n.2, p.3824-3832, abr/maio/jun – 2017

D.O.I.: 10.7198/geintec.v7.i2.909