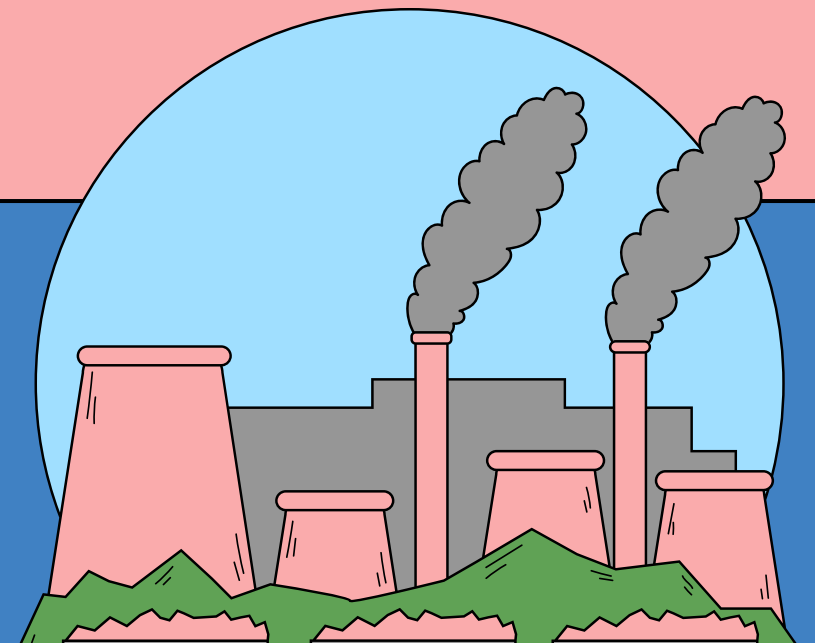
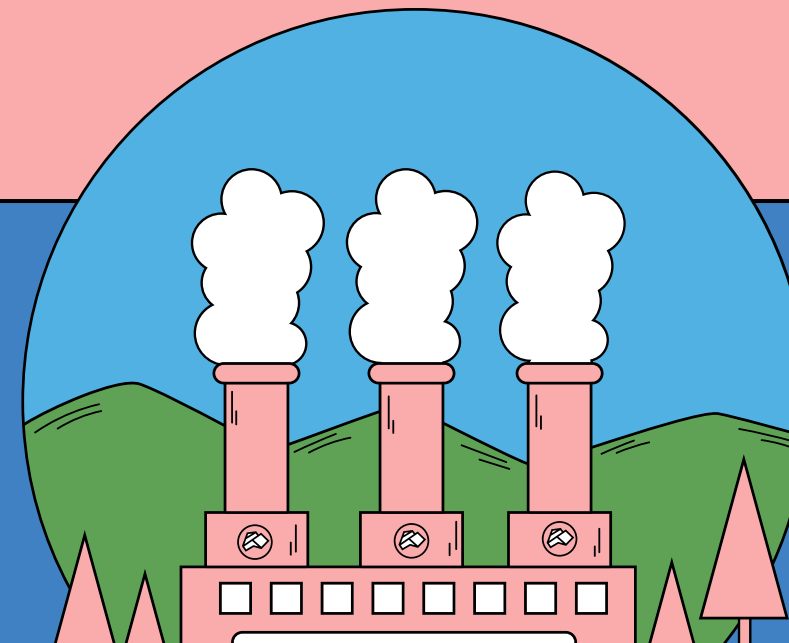
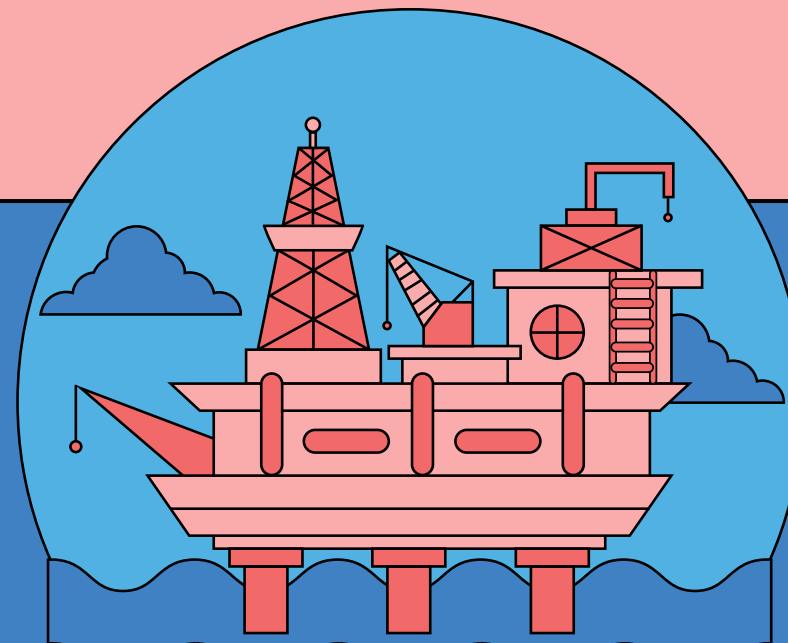
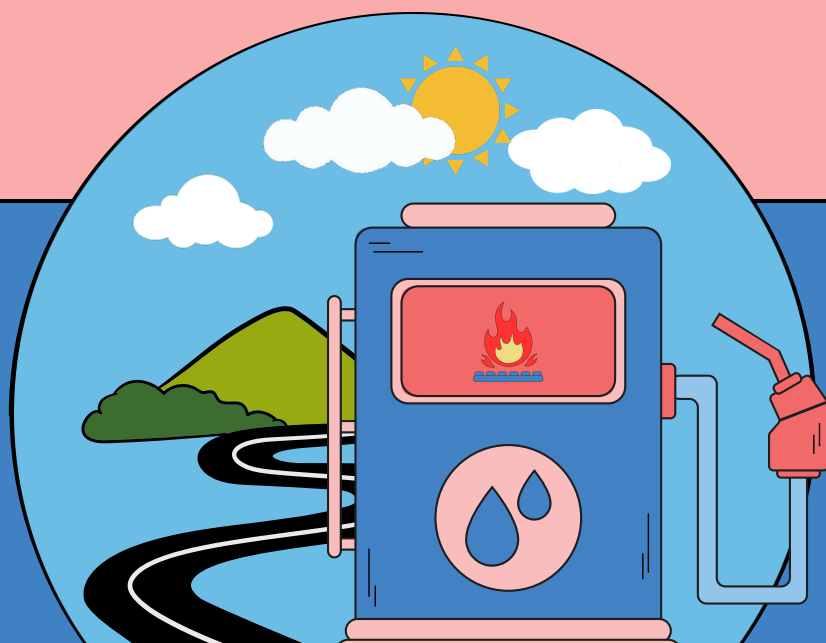


Determinação do rendimento da síntese e controle de qualidade

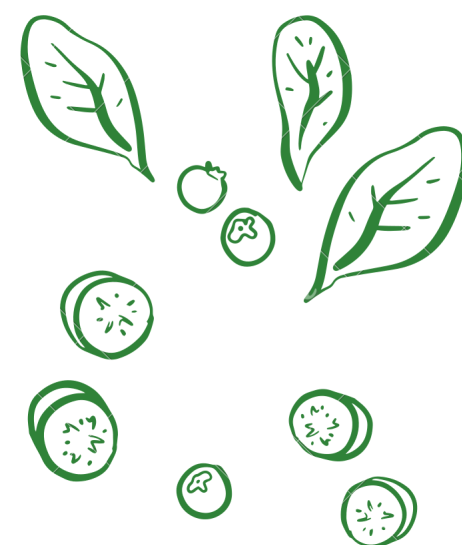
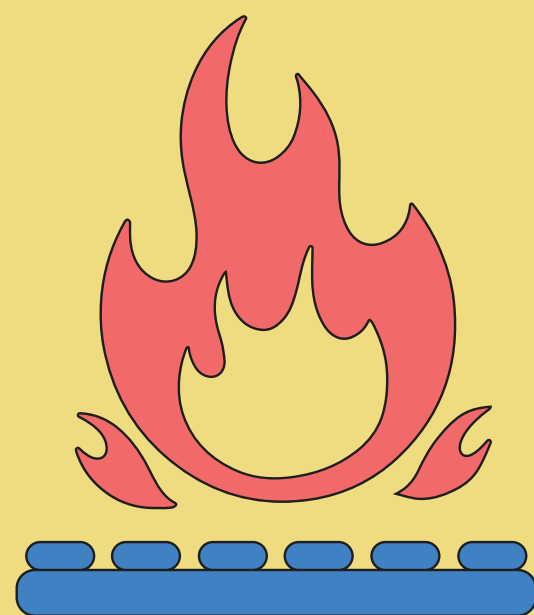
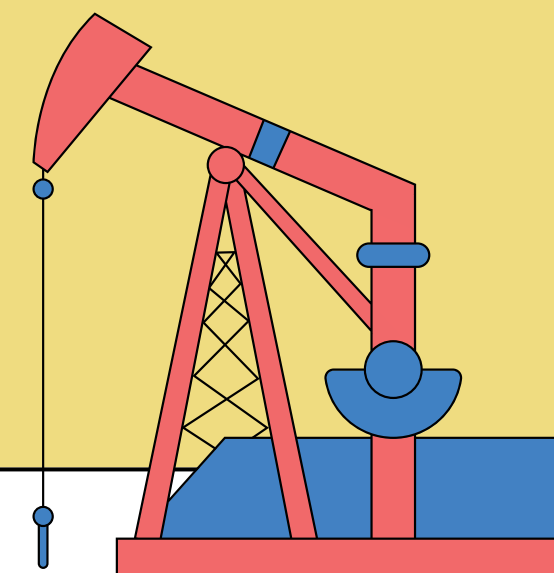
BIODIESEL

Grupo: Arthur Ribas, Douglas Moreira, Francielle Gomes, Lorenzo D'Angelo e Rafael Lima

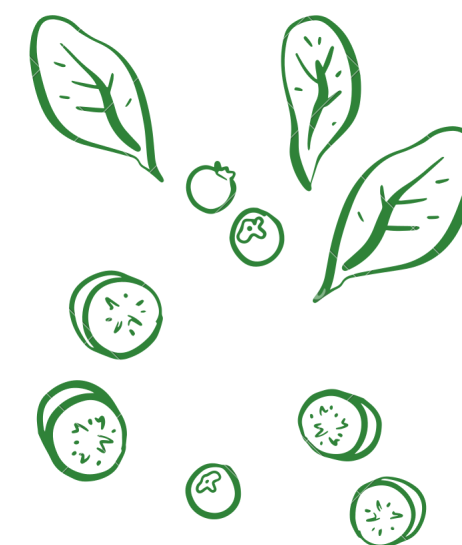




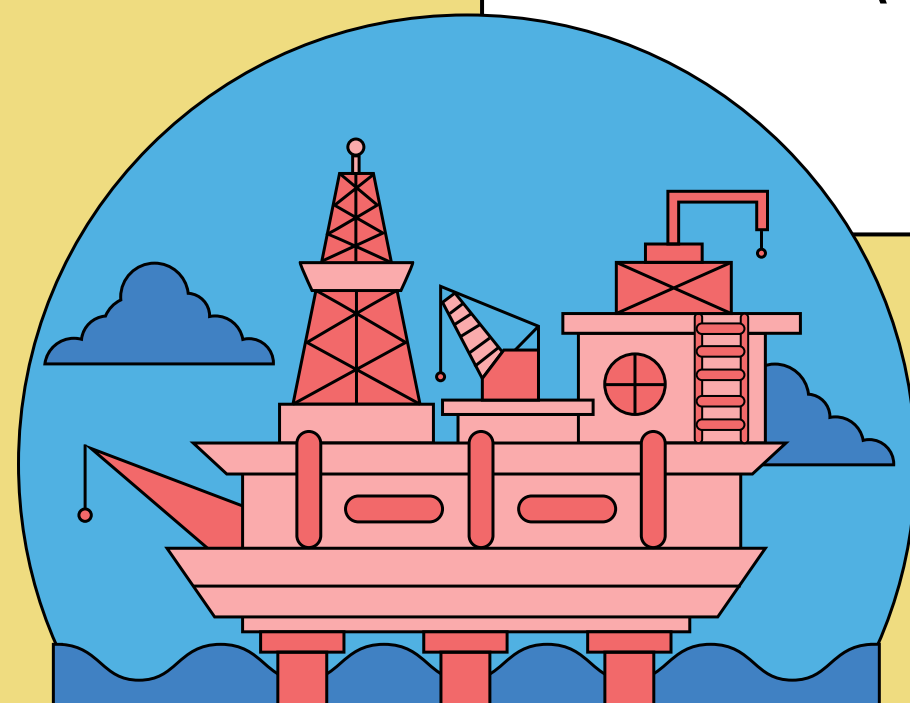
PARTE 1:



BIODIESEL



O QUE É E A QUAL A IMPORTÂNCIA DA
QUALIDADE DO BIODIESEL ATUALMENTE?

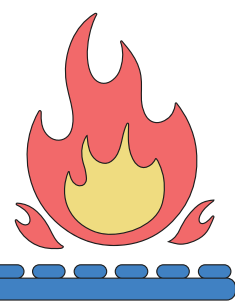


INTRODUÇÃO



BIODIESEL

- Ésteres de ácidos graxos derivados de **óleos vegetais**
- Fonte **renovável** de combustível com menor¹ impacto ambiental.



BRASIL

É obrigatório que o diesel comercializado no Brasil contenha **no mínimo 10% de biodiesel** (resolução válida até 31 de março de 2023)



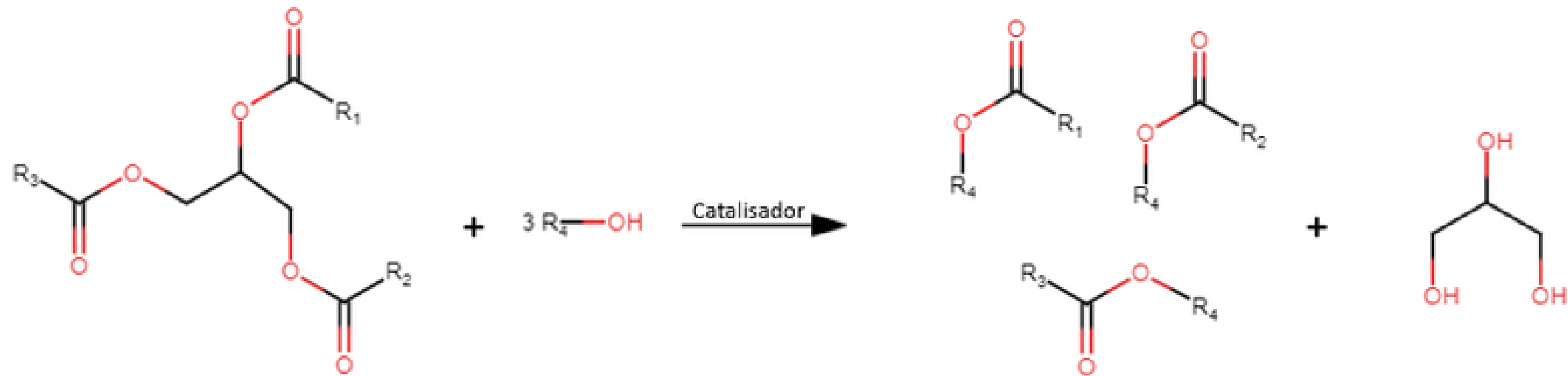
FONTES

Como os biodieseis podem ser obtidos de **diversas fontes**, é de grande importância que eles se encaixem em certos **padrões de qualidade** para serem utilizados².

1. Lotero, et al., 2005

2. Abdelnur, et al., 2013

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO



RENDIMENTO

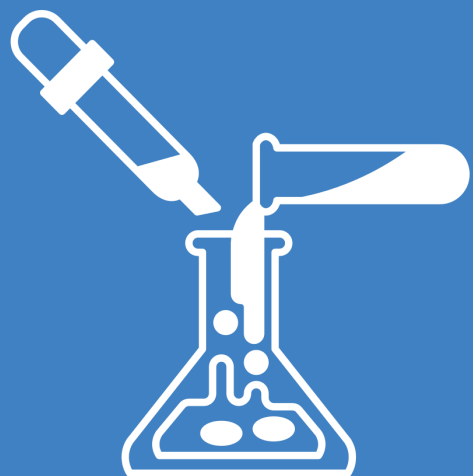
IMPUREZAS E SUBPRODUTOS

MONITORAMENTO DA
REAÇÃO

CONTROLE DE QUALIDADE

PROPRIEDADES FÍSICAS

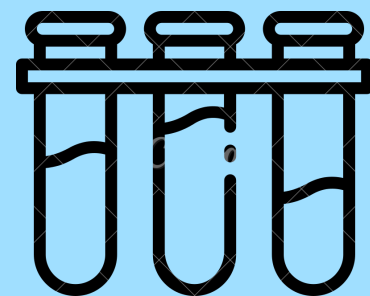
QUANTIFICAÇÃO DAS IMPUREZAS



TÉCNICAS USADAS PARA MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

CROMATOGRÁFICAS

Técnicas como HPLC e GC permitem a **separação dos compostos** presentes na amostra e comparação com um **padrão**.

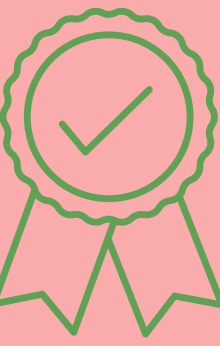


NÃO CROMATOGRÁFICAS

Ressonância Magnética Nuclear
(NMR)^{4,5}
Espectroscopia de Infravermelho
próximo **(NIR)**^{4,6}

**Métodos não-cromatográficos
podem ser mais rápidos e baratos.**^{2,3}

CONTROLE DE QUALIDADE



Subprodutos da reação e **impurezas** provenientes da fonte de óleo podem afetar a qualidade do biodiesel.

Na e K levam à deposição de sólidos no sistema de escape.⁷

ICP-OES

Fósforo e enxofre podem se ligar aos conversores catalíticos.

ICP-OES

Glicerina e glicerídeos residuais, água e álcool diminuem a performance e a qualidade do biodiesel.

Derivatização + UV-VIS

RMN

GC



PADRÕES ESTABELECIDOS

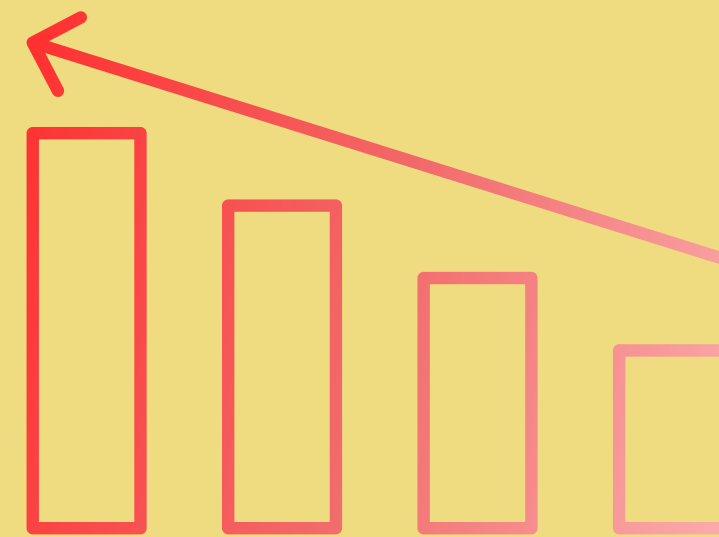
Para que o biodiesel seja utilizado em automóveis, é necessário que esteja dentro de certas **normas**, garantindo o **bom funcionamento do motor e conservação das peças do automóvel** (ASTM (EUA) e ANP (Brasil)).

Propriedade	ANP	ASTM
Densidade/ g cm ⁻³	0,85-0,9	-
Viscosidade cinemática/ mm ² s ⁻¹	3,0-6,0	1,9-6,0
Número de cetano	-	47 (mín)
Na + K máx./ mg kg ⁻¹	5	-
Enxofre total máx./ mg kg ⁻¹	50	15
Fósforo máx./ mg kg ⁻¹	10	10
Glicerina livre./ % massa	0,02	0,02
Etanol e Metanol máx./ % massa	0,2	-
Teor de éster mín./ % massa	96,5	-

DESEMPENHO

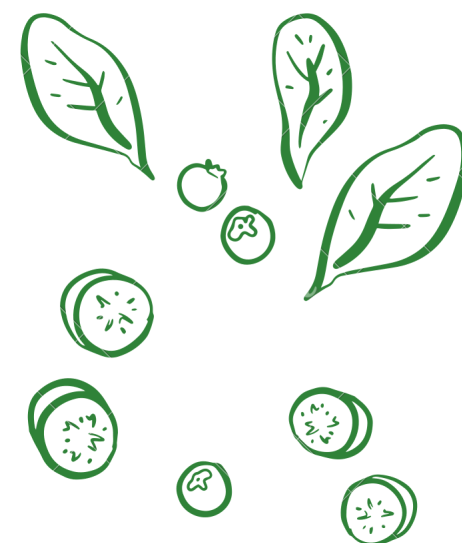
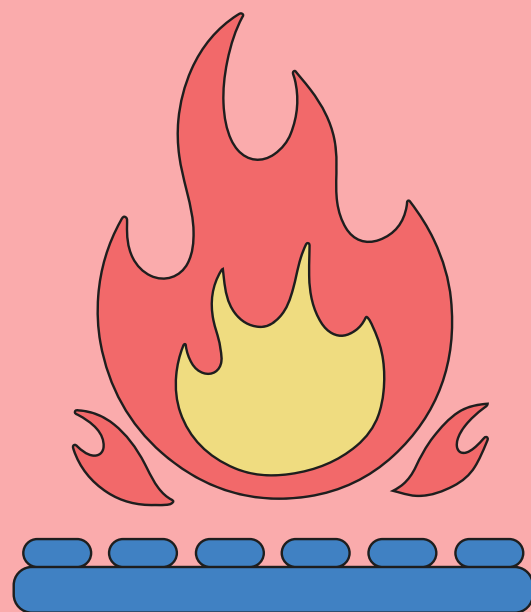
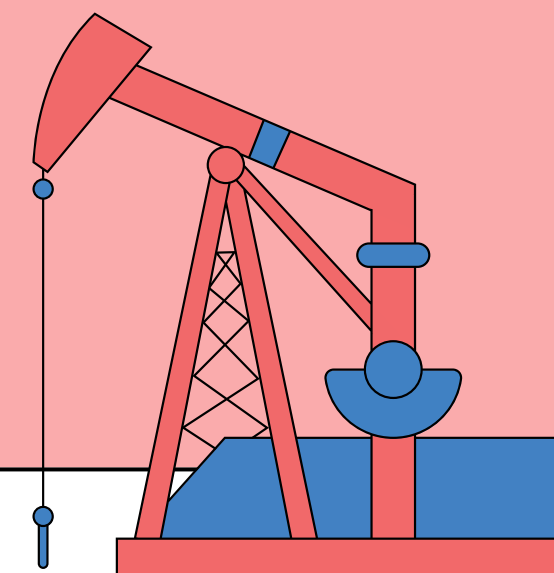
Os parâmetros de qualidade discutidos influenciam no **desempenho** do combustível no motor; combustíveis com **mais impurezas** tendem a ter um **desempenho pior**.

Número de cetano indica o atraso da ignição do combustível (análogo à octanagem da gasolina).^{8,9}
Teste feito em motor de quatro tempos.⁷

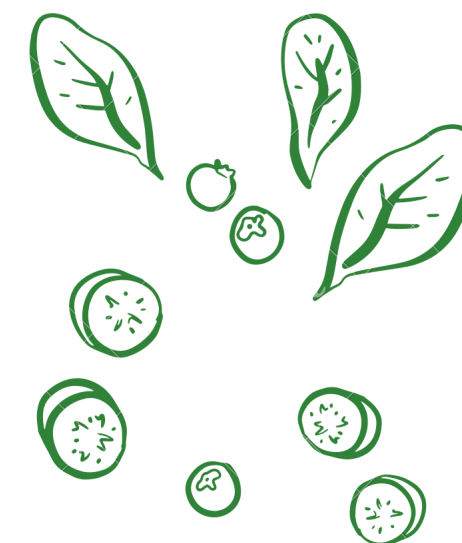




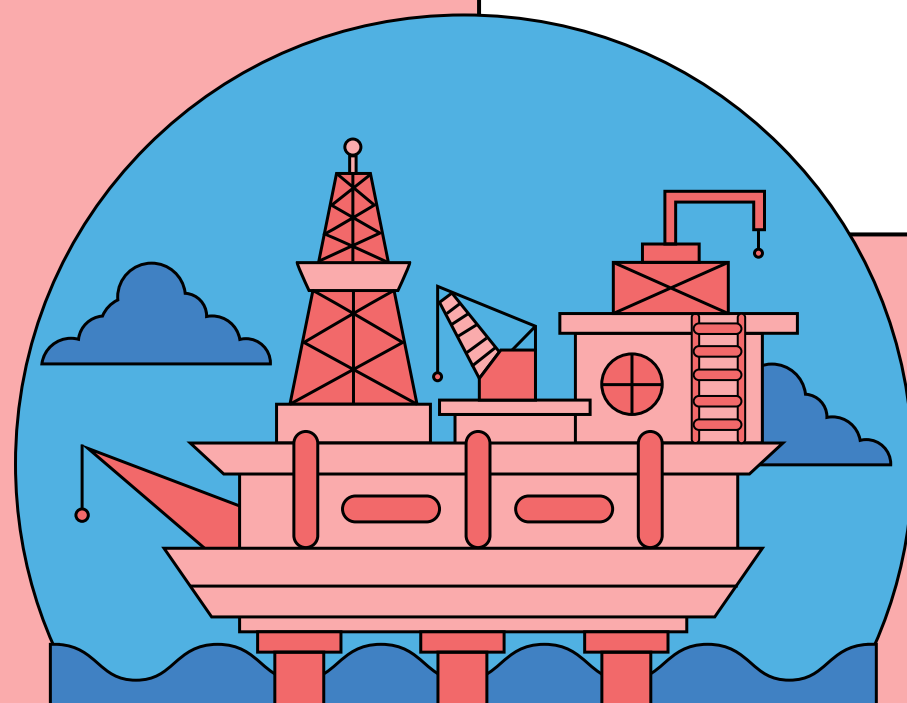
PARTE 2:



BIODIESEL



MÉTODOS NÃO CROMATOGRÁFICOS DE
DETERMINAÇÃO DE RENDIMENTO



Análise de RMN de ^1H

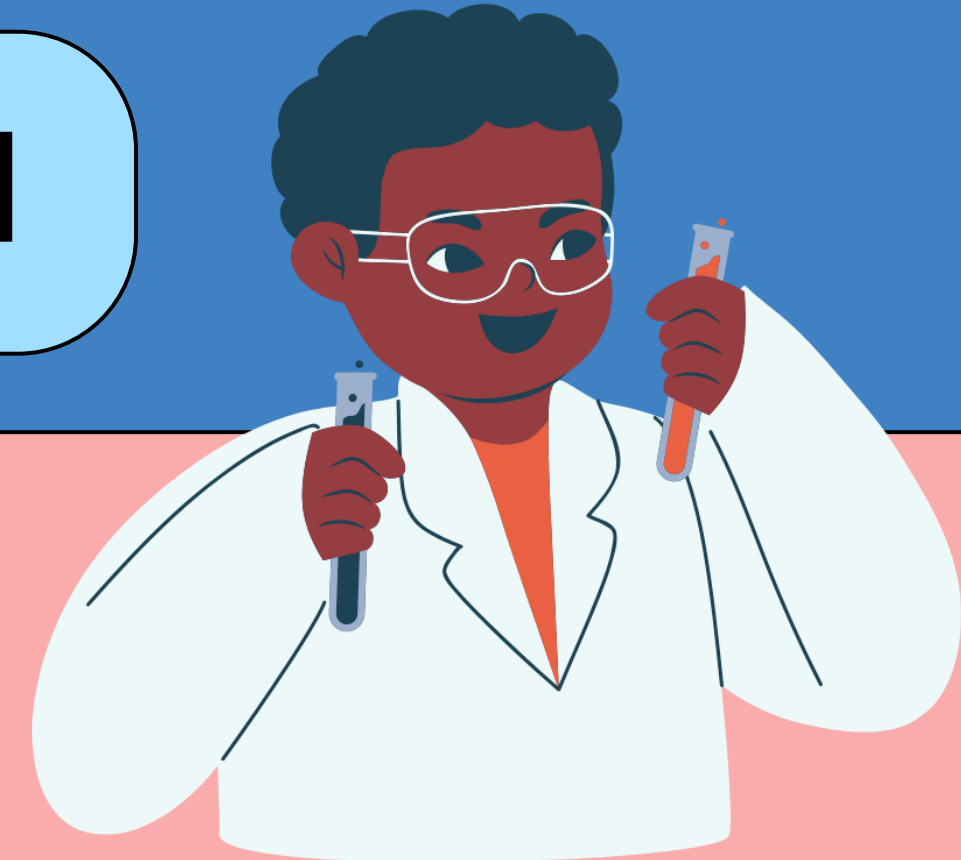
Em questão de rendimento da reação, dois picos são analisados:

1

Tripleto em 2,3ppm do grupo CH_2 presente tanto nos triglicerídeos como nos ésteres metílicos (biodiesel).

2

Singleto em 3,7ppm do grupo CH_3 dos ésteres metílicos

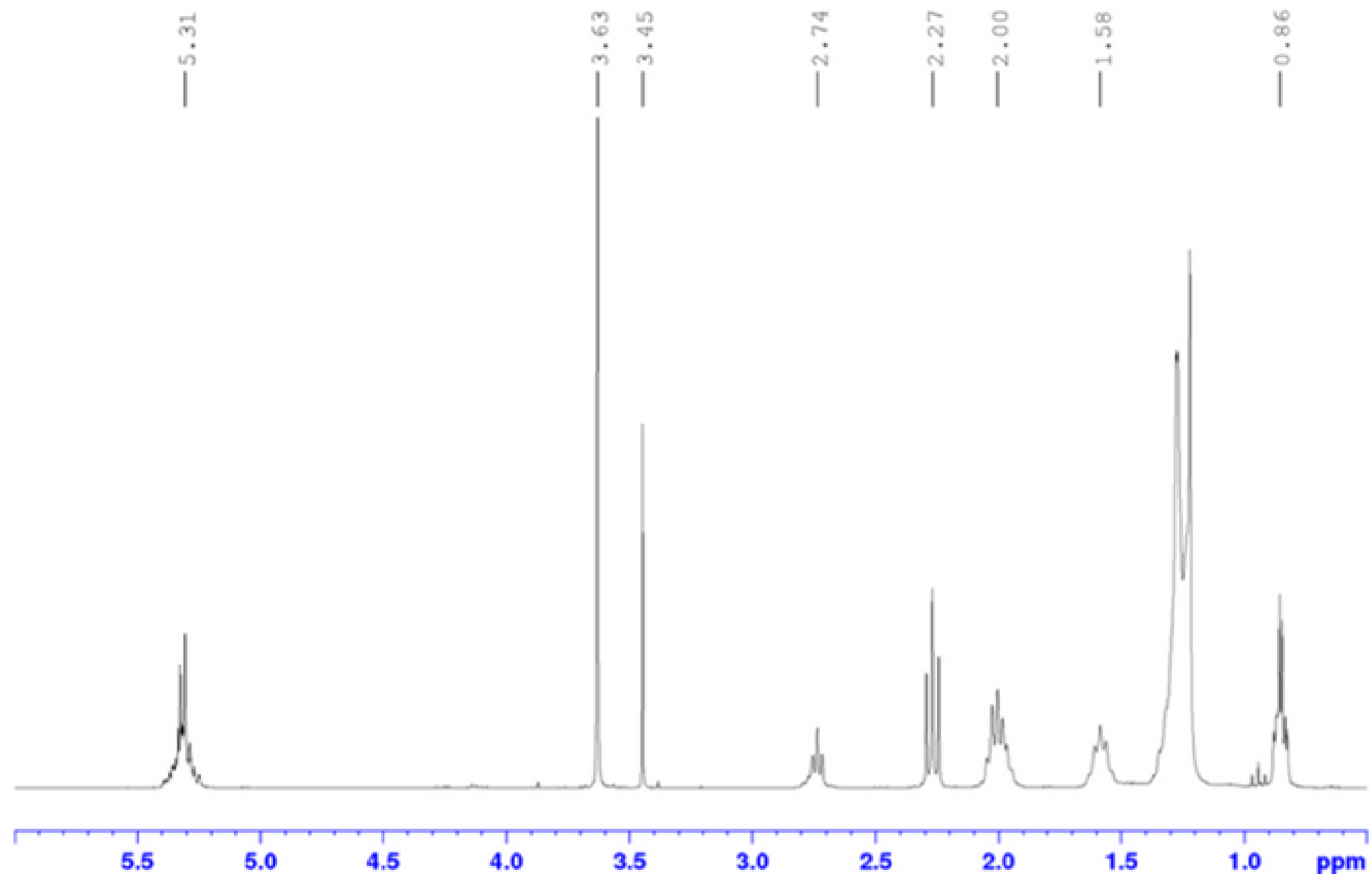


A análise é feita a partir da seguinte fórmula:

$$C = 100 \left(\frac{2A_{me}}{3A_{CH_2}} \right)$$

Onde C é a taxa de conversão, A_{me} é a integração dos picos de 3,7ppm e A_{CH_2} é a integração dos picos de 2,3ppm

RMN



Análise de NIR

É feita de forma **similar ao RMN**, com base na **integração** de dois picos.

Nesse caso, são analisados picos pro volta de **6000 e 4400 cm⁻¹**



Com base na relação a seguir é possível, assim como no RMN, quantificar a taxa de conversão dos triacilglicerídeos em biodiesel:

$$C = 100 \left(\frac{5I_{me}}{5I_{me} + 9I_{TAG}} \right)$$

Onde C é a taxa de conversão, I_{me} é a integração dos picos referentes aos ésteres do biodiesel, e I_{TAG} é a integração dos picos referentes aos triacilglicerídeos.

NIR

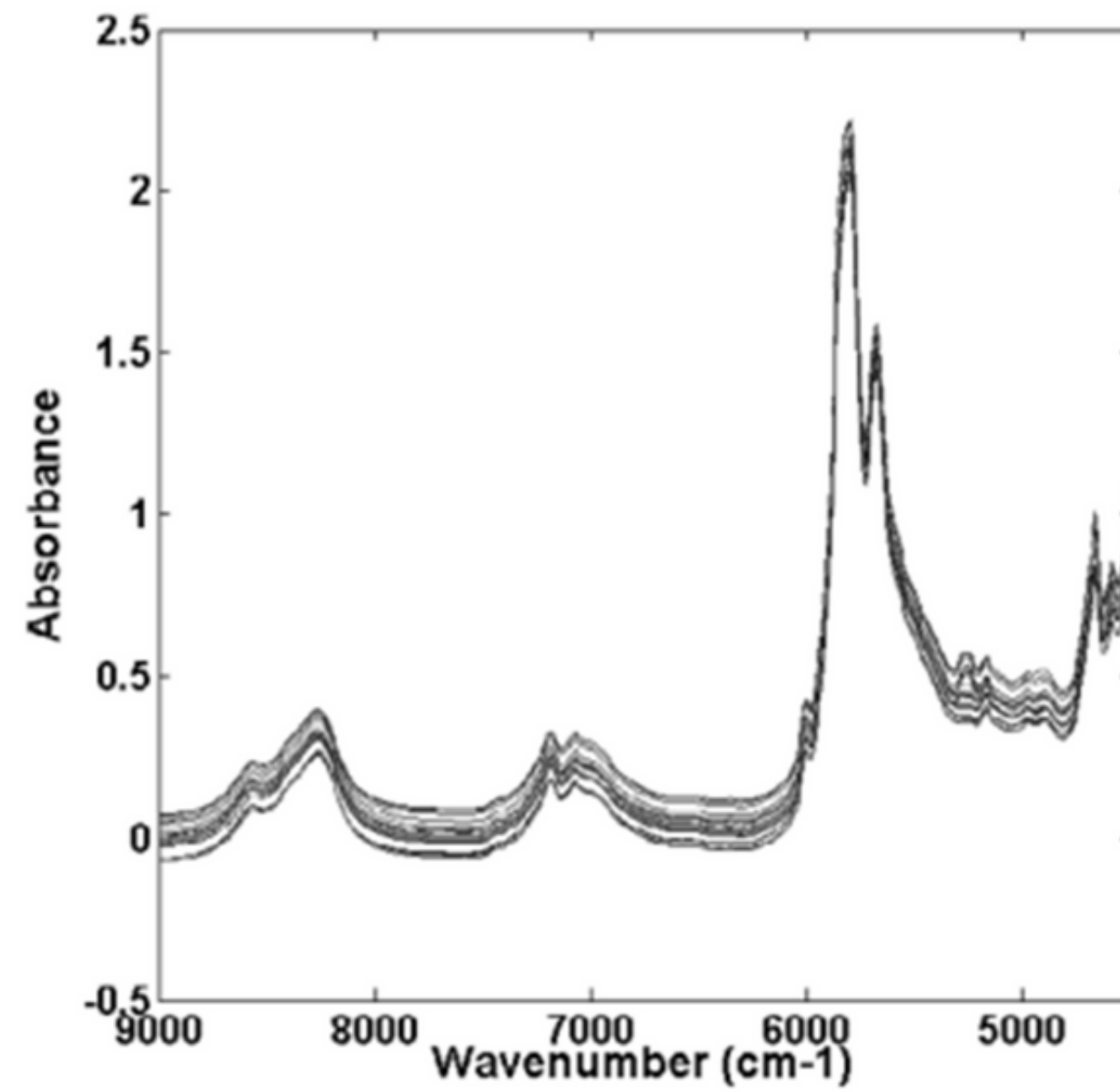
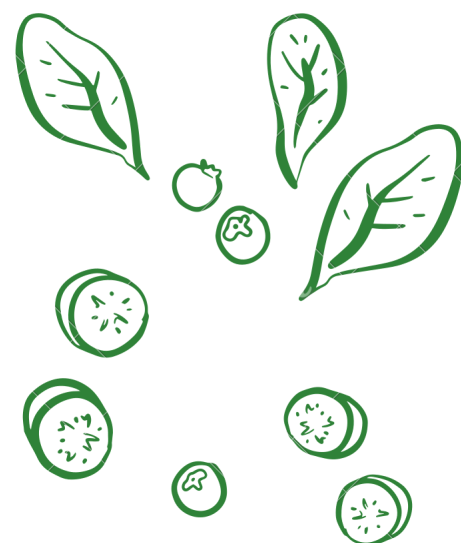
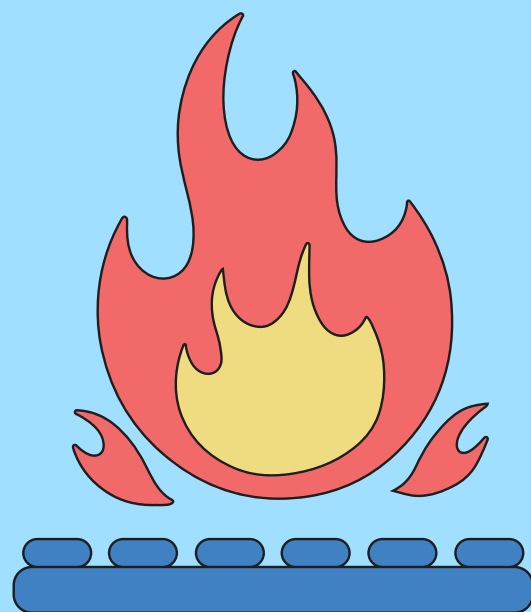
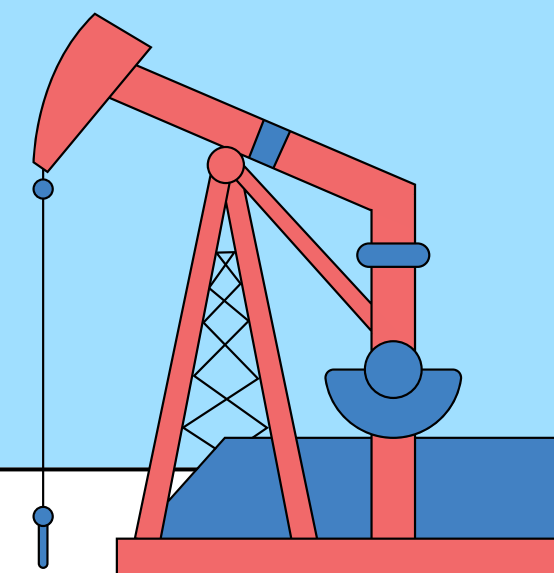


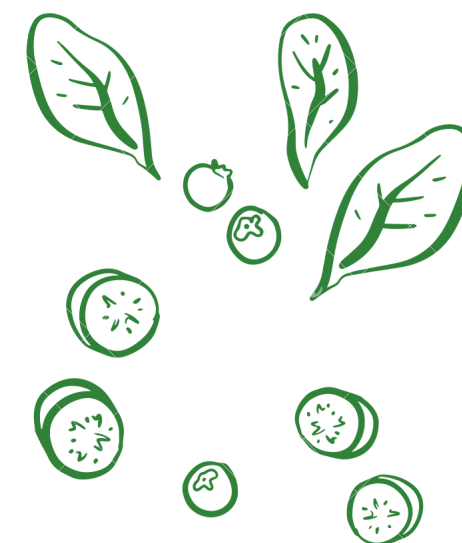
Figure 1. NIR transmittance spectra used for water calibration.



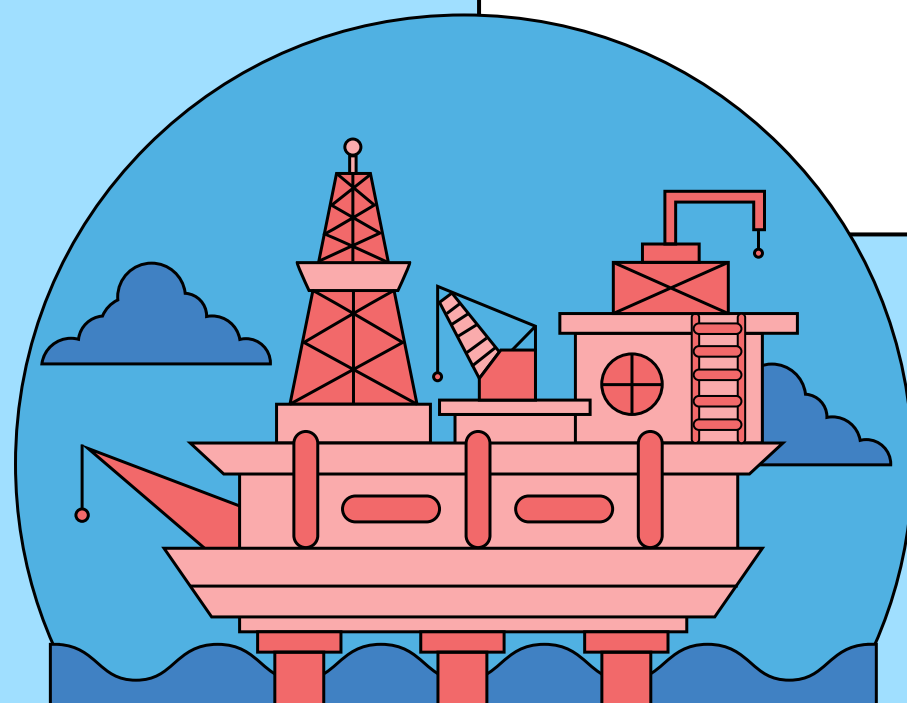
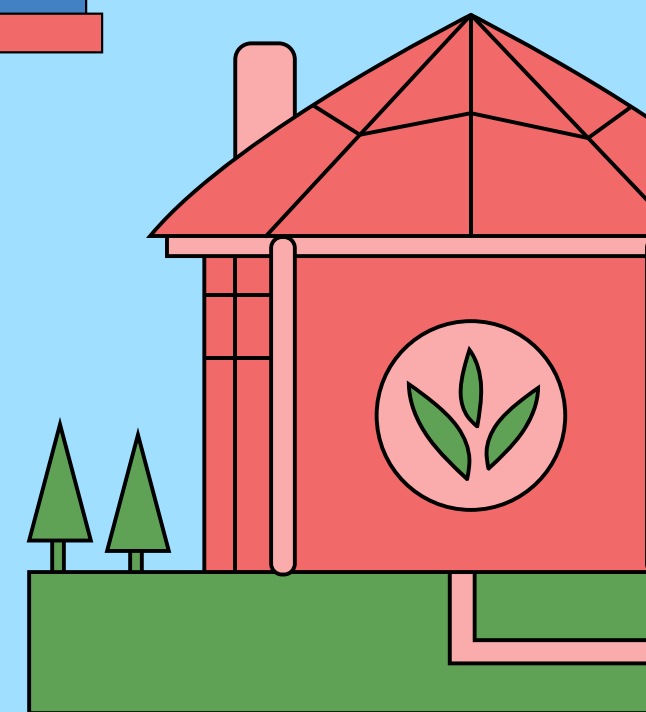
PARTE 3:



BIODIESEL



CONTROLE DE QUALIDADE

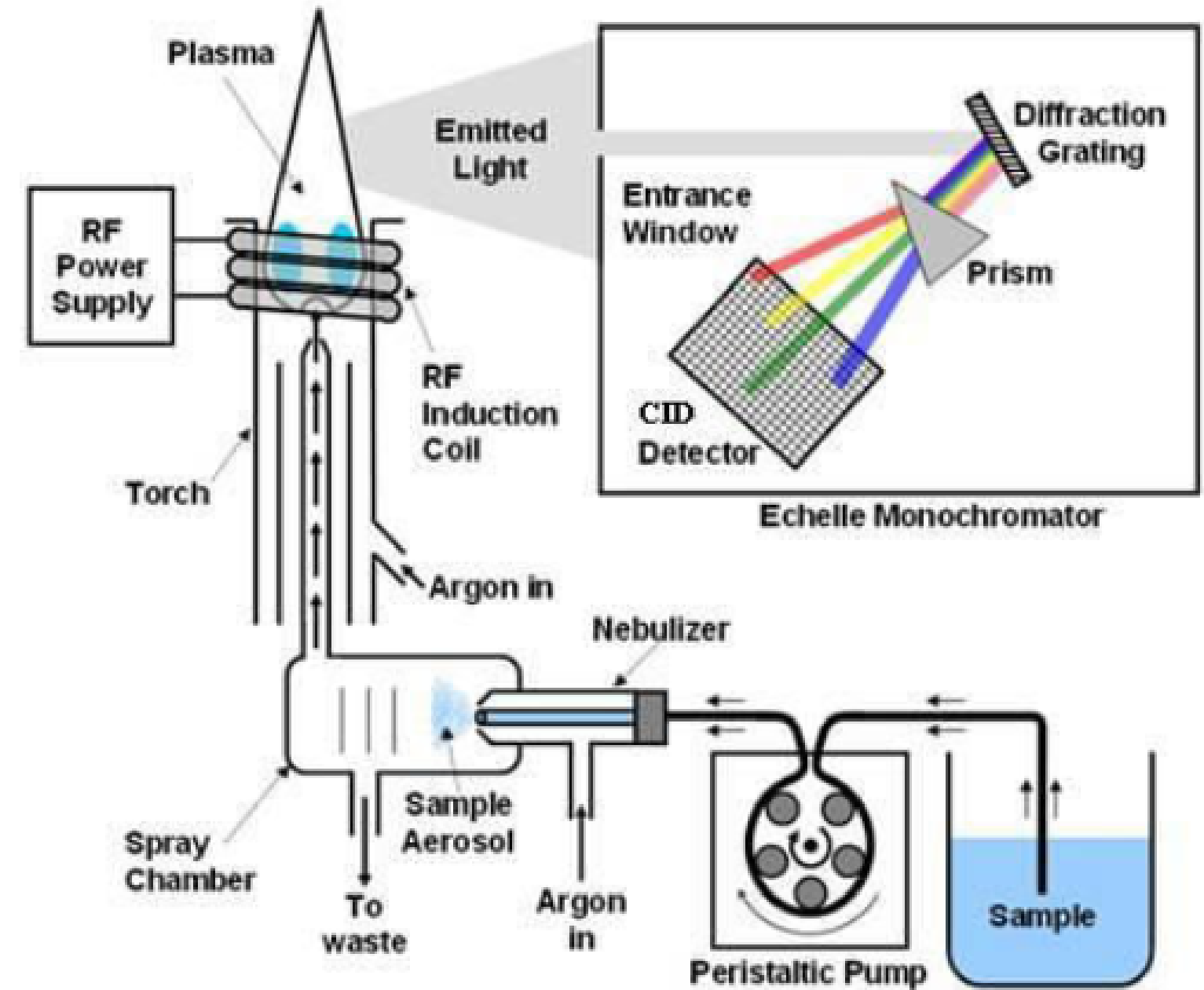


PRESENÇA DE IMPUREZAS

CONTAMINANTES INORGÂNICOS

Contaminantes inorgânicos (**Ca, Na, Cl, K, P, S**) podem ser detectados e quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (**ICP OES**).

O plasma promove a **excitação atômica**, ocorrendo a **emissão de luz** ao retorno para o **estado fundamental**.



Cada elemento possui uma emissão de **comprimento de onda característico**:

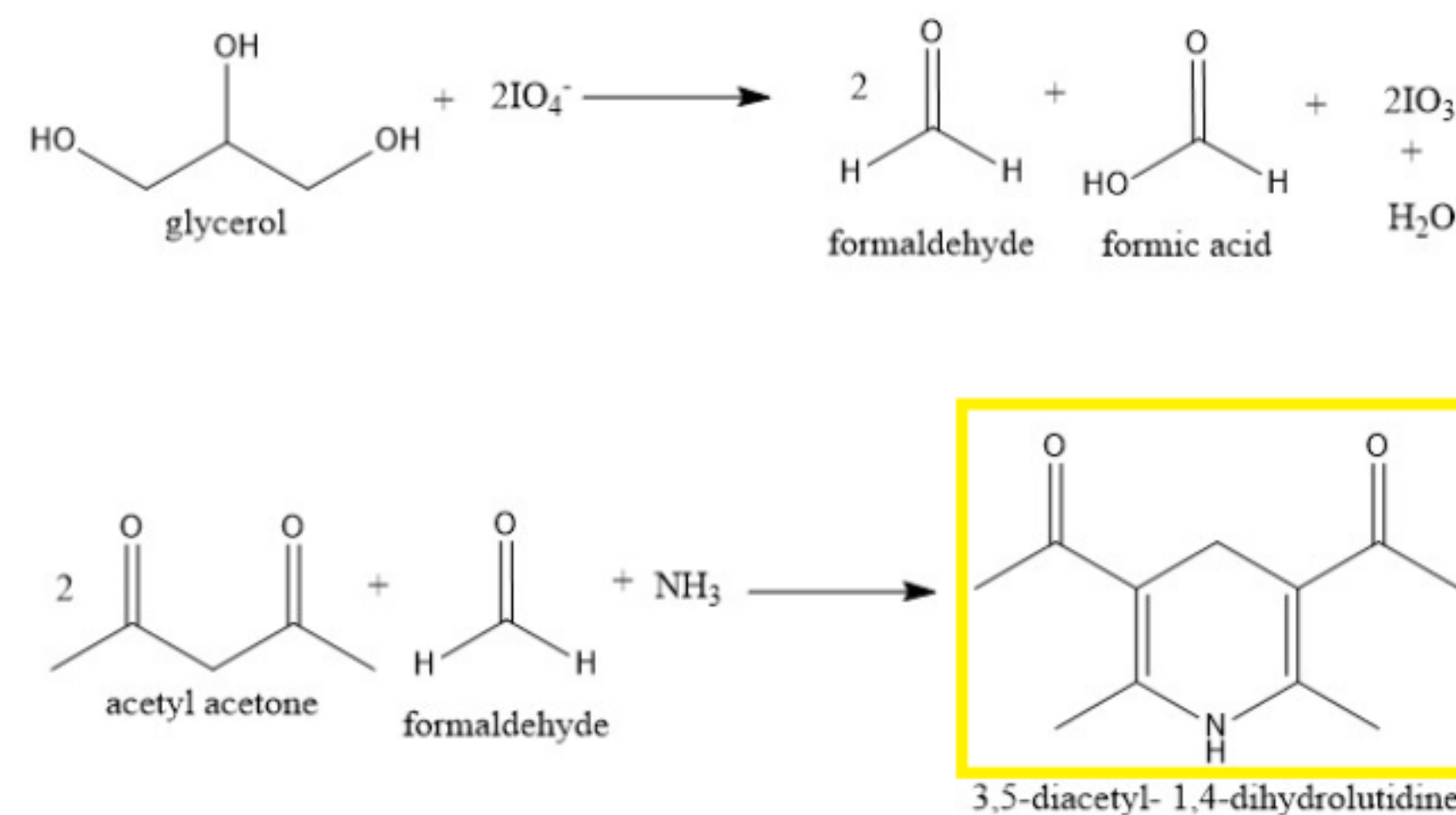
Table 3. Estimated Detection Limits.

Element	Wavelength (nm)	Instrument DL (mg/kg)	Biodiesel DL (mg/kg)
Phosphorus	213.620	0.04	0.4
Sodium	588.993	0.02	0.2
Potassium	766.485	0.08	0.8
Calcium	422.673	0.004	0.04
Magnesium	285.213	0.002	0.02

PRESENÇA DE IMPUREZAS

GLICERINA

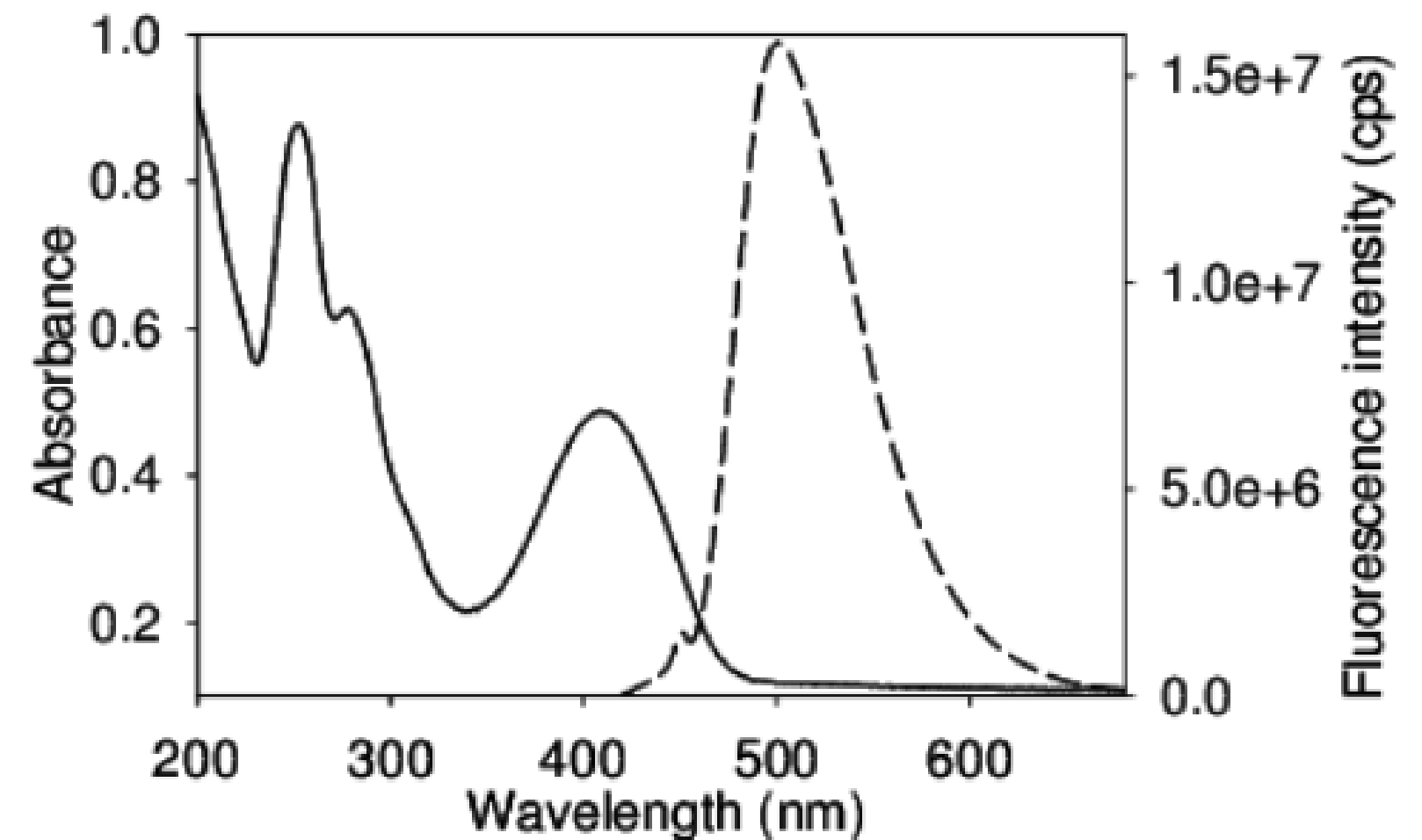
A glicerina pode ser quantificada a partir da **derivatização com periodato de sódio**, levando a aldeído, que pode participar da Reação de Hantzsch juntamente com acetil acetona e amônia, formando um composto amarelo com um **pico absorção em ~410 nm**.



PRESENÇA DE IMPUREZAS

GLICERINA

Pode ser feita uma curva de calibração da absorção em 260, 410 ou emissão em 510 nm em função da concentração do cromóforo e utilizá-la para quantificar indiretamente a glicerina na amostra.



Espectro de absorção e de emissão do 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina

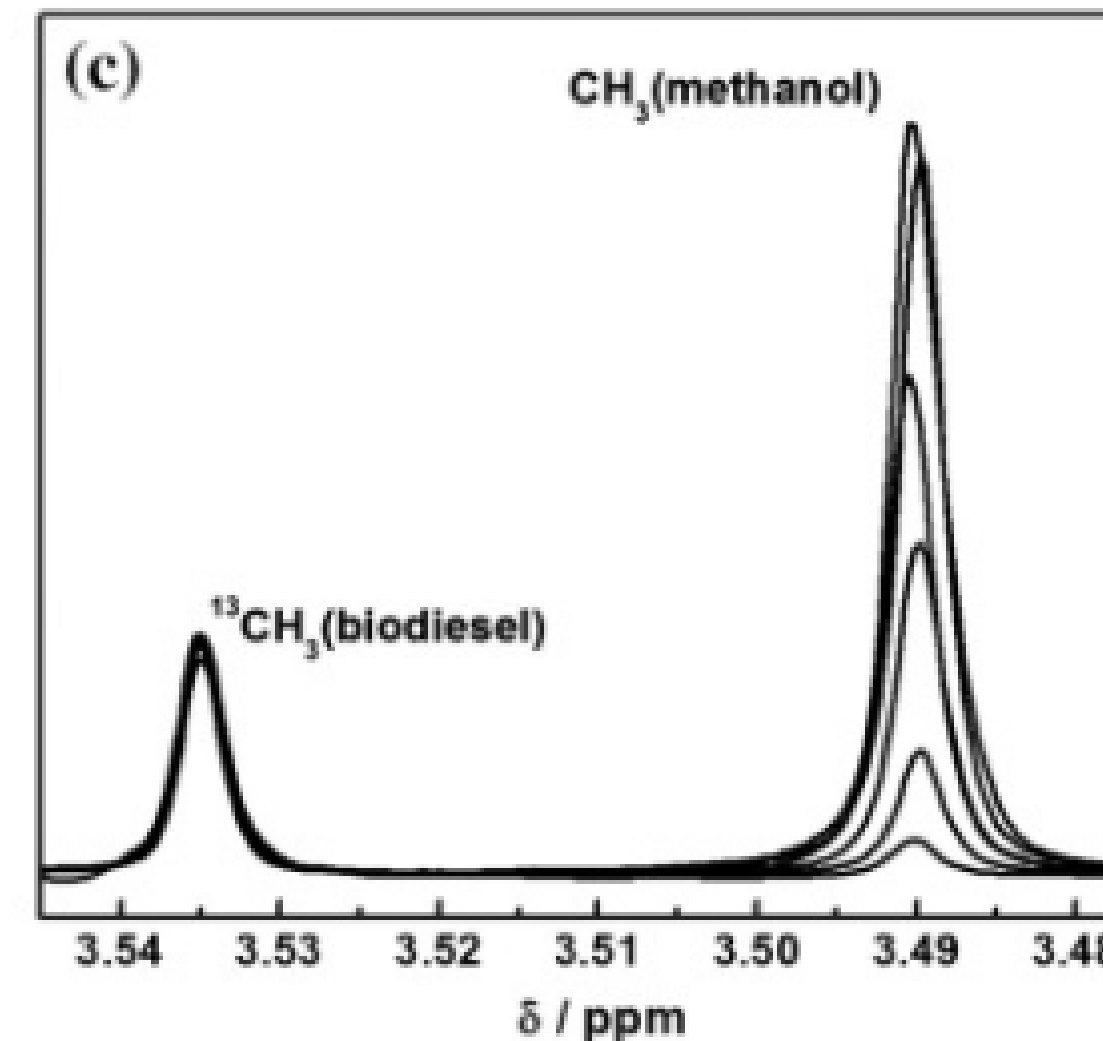
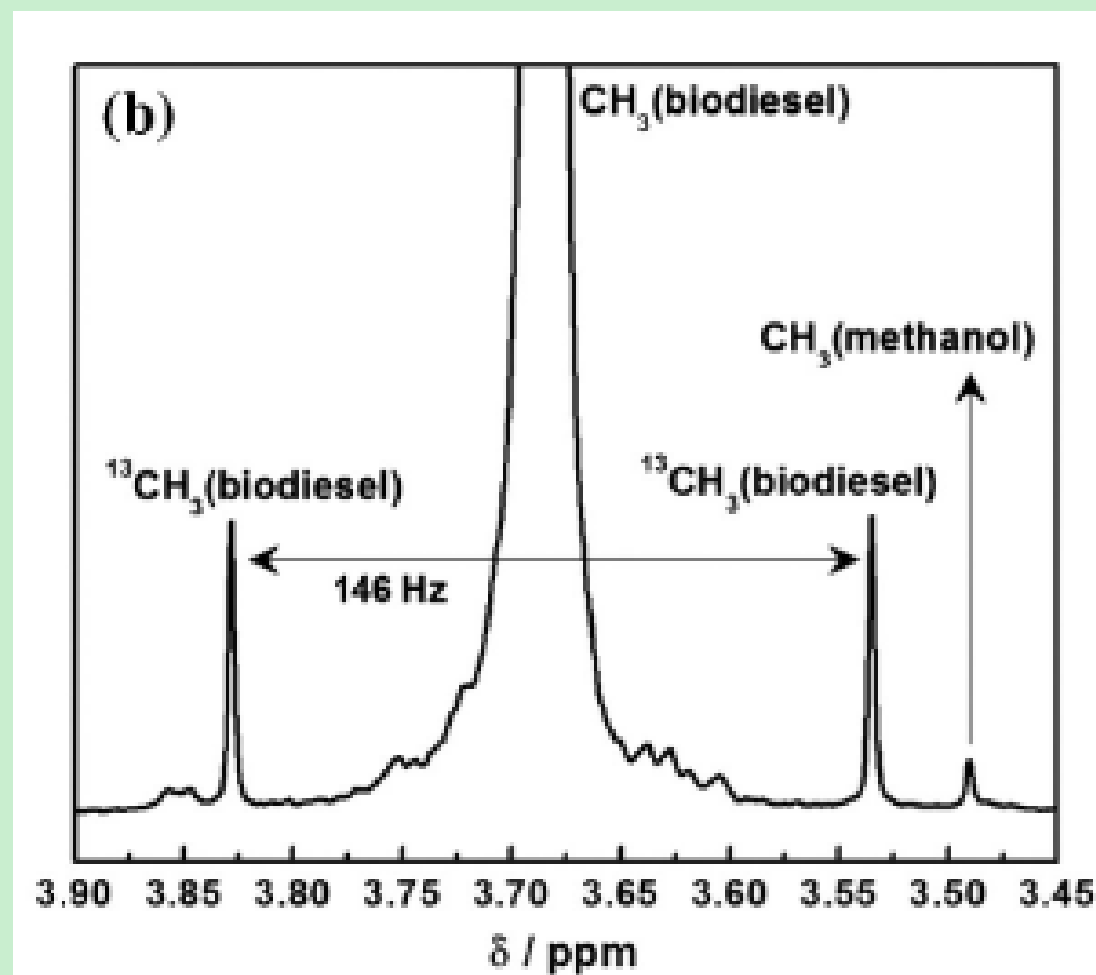


PRESENÇA DE IMPUREZAS

Metanol

O metanol também pode ser detectado por RMN. Parte de um espectro de ^1H e ^{13}C sobrepostos pode ser visto em b.

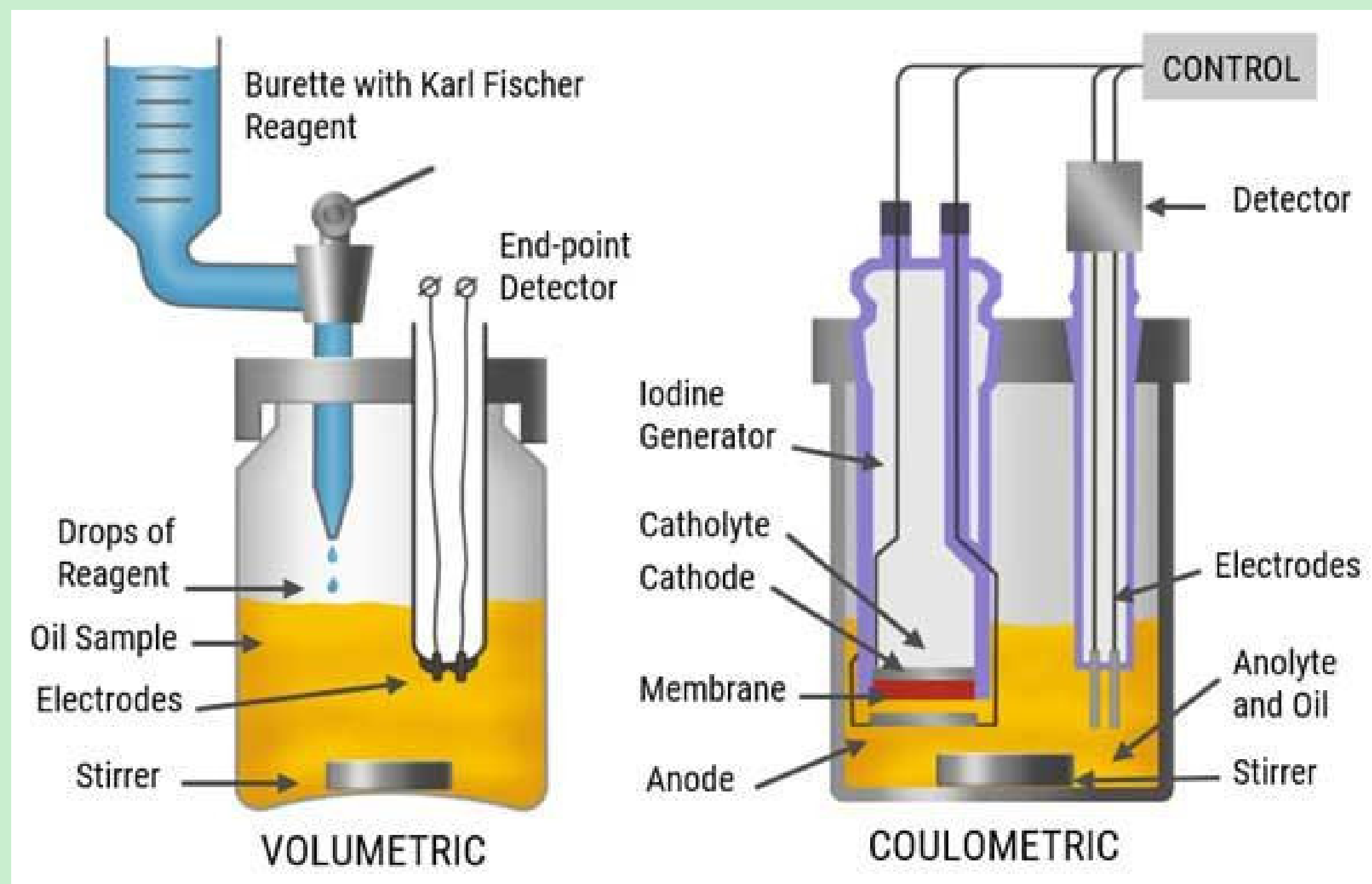
A figura c mostra os picos gerados por **adição de padrão** de metanol, que podem ser usados na **quantificação**.



PRESENÇA DE IMPUREZAS

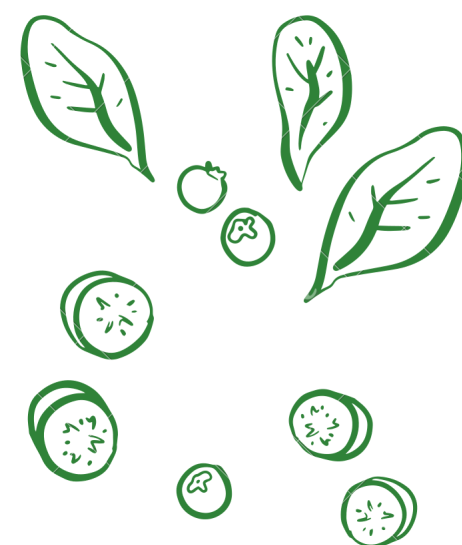
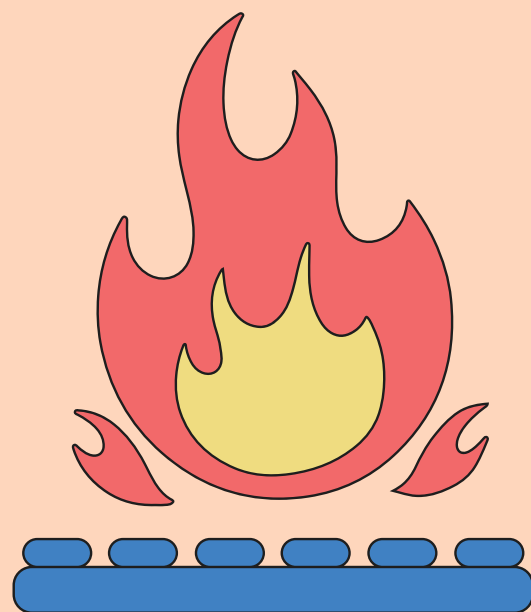
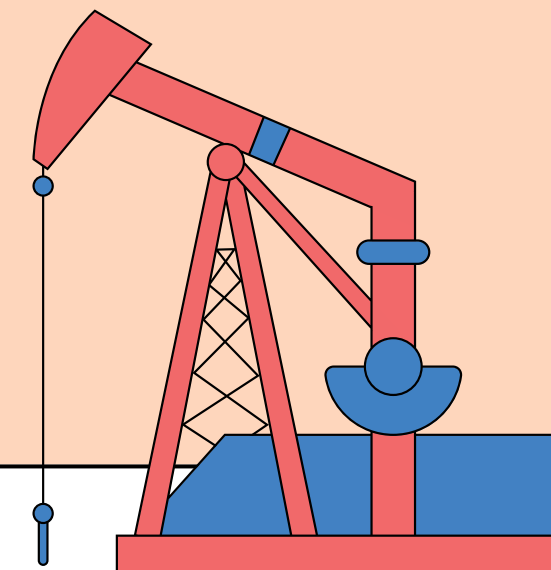
Água

A presença de água no biodiesel pode ser quantificada através da **titulação de Karl Fischer volumétrica** (aplicação do reagente de Karl Fischer) ou **coulométrica** (geração de iodo a partir de iodeto) com determinação do ponto final por **amperometria**.

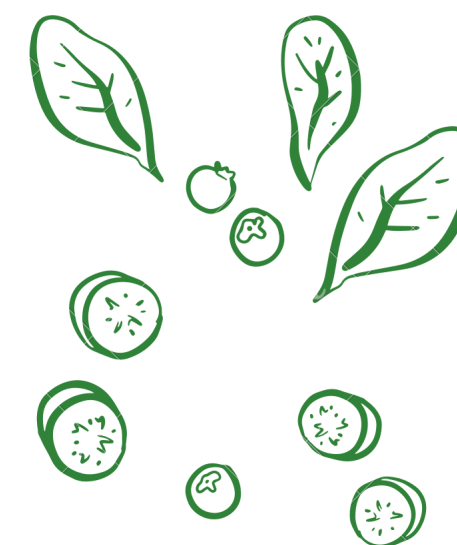




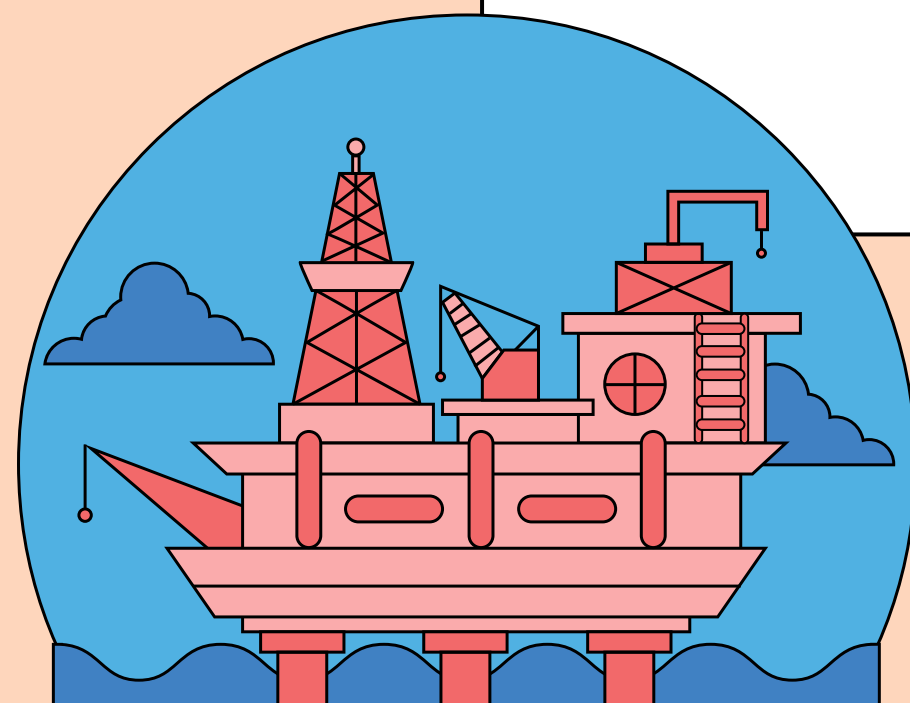
PARTE 4:



BIODIESEL



DESEMPENHO DO BIODIESEL NO MOTOR





PROPRIEDADES FÍSICAS DO BIODIESEL



DENSIDADE

- Depende da estrutura molecular da substância
- Aumenta de acordo com o tamanho da cadeia carbônica e decresce com o número de insaturações.¹⁰
- A variação de densidade interfere na massa de combustível que chega no motor¹¹

1

Se alta: levam a mistura de ar/combustível implicando em maior emissão de poluentes.¹²

2

Se baixa: mistura pobre de ar/combustível, levando a perda de potência no motor e aumento no consumo de combustível.¹³

[10] LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009

[11] GÜLÜM; BILGIN, 2017; SCHAFFNER et al., 2019

[12] FOLQUENIN, 2008

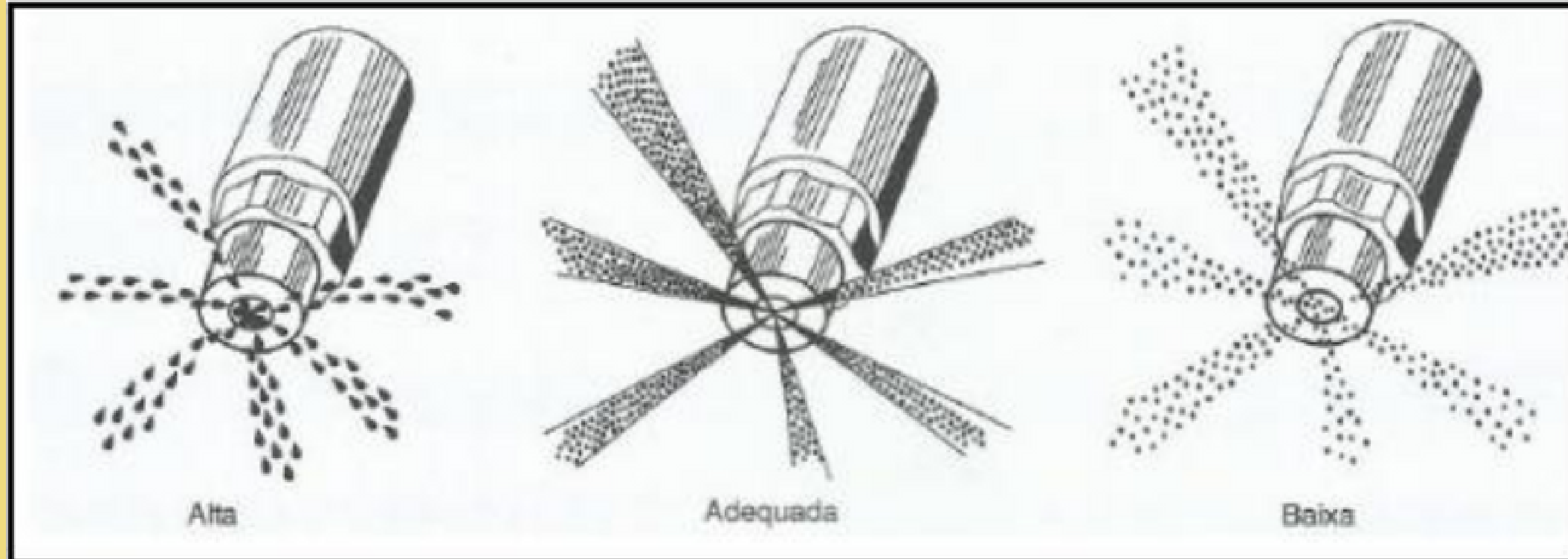
VISCOSIDADE

1

Se alta: nebulização pobre do spray nos injetores.

2

Se baixa: dispersão excessiva e inadequada; problemas na lubrificação.



DETERMINANDO DENSIDADE

Picnômetro e balança



- Dificuldade com medida em temperaturas diferentes da ambiente
- 5mL
- 100mL

Densímetro digital portátil

- Usa do método de oscilação de tubo-U
- Termômetro embutido
- Pode medir direto do banho termostático



<https://www.youtube.com/watch?v=gbPh07Xh0iw>

VISCOSÍMETROS

CANNON-FENSK ROUTINE



Size	Approximate constant mm ² /s ²	Kinematic Viscosity Range mm ² /s (cSt)	
25	0.002	0.5 to	2
50	0.004	0.8 to	4
75	0.008	1.6 to	8
100	0.015	3 to	15
150	0.035	7 to	35
200	0.1	20 to	100
300	0.25	50 to	250
350	0.5	100 to	500
400	1.2	240 to	1200
450	2.5	500 to	2500
500	8	1600 to	8000
600	20	4000 to	20000
650	45	9000 to	45000
700	100	20000 to	100000

- Do tipo tubo em U
- Cada vidraria US\$161,27

GARDCO

Mini Ford Dip Viscosity Cups

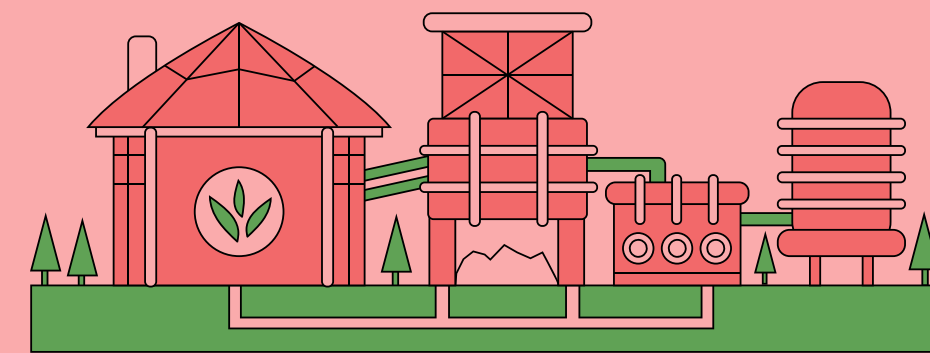


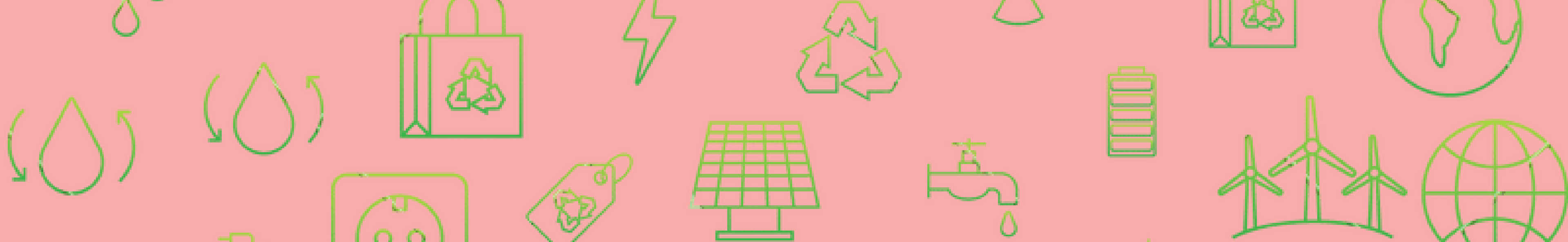
Cup number	Range (cSt)
0	2 to 14
1	12 to 40
2	25 to 120
3	29 to 273
4	53 to 441
5	215 to 1413

- Do tipo copo Ford Dip
- Cada copo US\$360-580

REFERÊNCIAS

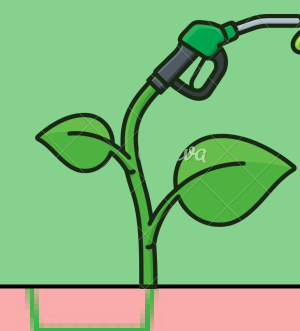
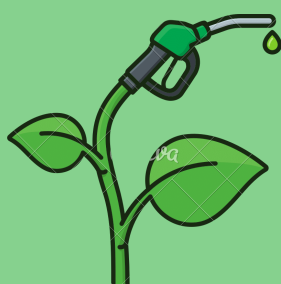
- [1] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, “Synthesis of biodiesel via acid catalysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 5353–5363, 2005, doi: 10.1021/ie049157g.
- [2] P. V. Abdelnur et al., “Blends of soybean biodiesel with petrodiesel: Direct Quantitation via mass spectrometry,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 946–952, 2013, doi: 10.5935/0103-5053.20130120.
- [3] G. Knothe, “Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 76, no. 7, pp. 795–800, Jul. 1999, doi: 10.1007/s11746-999-0068-5.
- [4] A. J. A. de Paula, M. Krügel, J. P. Miranda, L. F. dos S. Rossi, and P. R. da Costa Neto, “Utilização de argilas para purificação de biodiesel,” *Quim. Nova*, vol. 34, no. 1, pp. 91–95, 2011, doi: 10.1590/s0100-40422011000100018.
- [5] M. H. Ng and C. L. Yung, “Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterisation of palm biodiesel and its blends,” *Fuel*, vol. 257, no. July, p. 116008, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116008.
- [6] W. B. Zhang, “Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 6048–6058, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.07.003.
- [7] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, and S. N. Naik, “Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 10, no. 3, pp. 248–268, 2006, doi: 10.1016/j.rser.2004.09.002.
- [8] I. P. Lobo, S. L. C. Ferreira, and R. S. Da Cruz, “Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos,” *Quim. Nova*, vol. 32, no. 6, pp. 1596–1608, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000600044.
- [9] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Prusko, D. Clements, and G. Knothe, “Biodiesel Analytical Methods August 2002 - January 2004,” *Nrel/Sr-510-36240*, no. July 2004, p. 100, 2004.
- [10] LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.
- [11] SCHAFFNER, R. D. A.; JÚNIOR, E. S.; MARCOS, D.; POZZ, D.; SANTOS, R. F.; NEVES, 56 A. C. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 8, n. 4, p. 623–628, 2019
- [12] FOLQUENIN, E. K. F. Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas diesel-biodiesel. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais), Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- [13] Miyasaki, F. V. (2021). Determinação experimental da densidade e viscosidade de misturas BX a partir de biodiesel produzido do óleo de pinhão manso.
- [14] Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods Khalid I. Doudin.
- [15] Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik*.
- [16] Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy.
- [17] <https://pim-resources.coleparmer.com/instruction-manual/25750-31-31-manual.pdf>
- [18] https://www.mt.com/us/en/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/Density/density-measurement.html
- [19] https://archive-resources.coleparmer.com/Manual_pdfs/98934-50%20though%20-63.pdf
- [20] https://archive-resources.coleparmer.com/Manual_pdfs/08700-xx%20series.pdf
- [21] <https://www.coleparmer.com/p/mettler-toledo-density2go-density-meters/72757>
- [22] <https://www.fishersci.co.uk/shop/products/blaubrand-borosilicate-glass-calibrated-density-bottles/p-8000978#?keyword=>
- [23] <https://www.fishersci.co.uk/shop/products/gay-lussac-calibrated-density-bottle/10221981#?keyword=>





MUITO OBRIGADO!

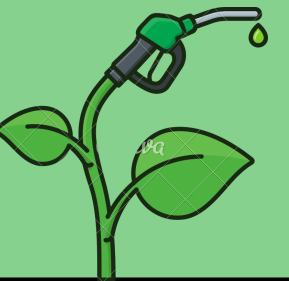
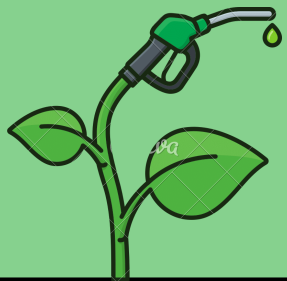
ALGUMA PERGUNTA?





SLIDES DE SUPORTE

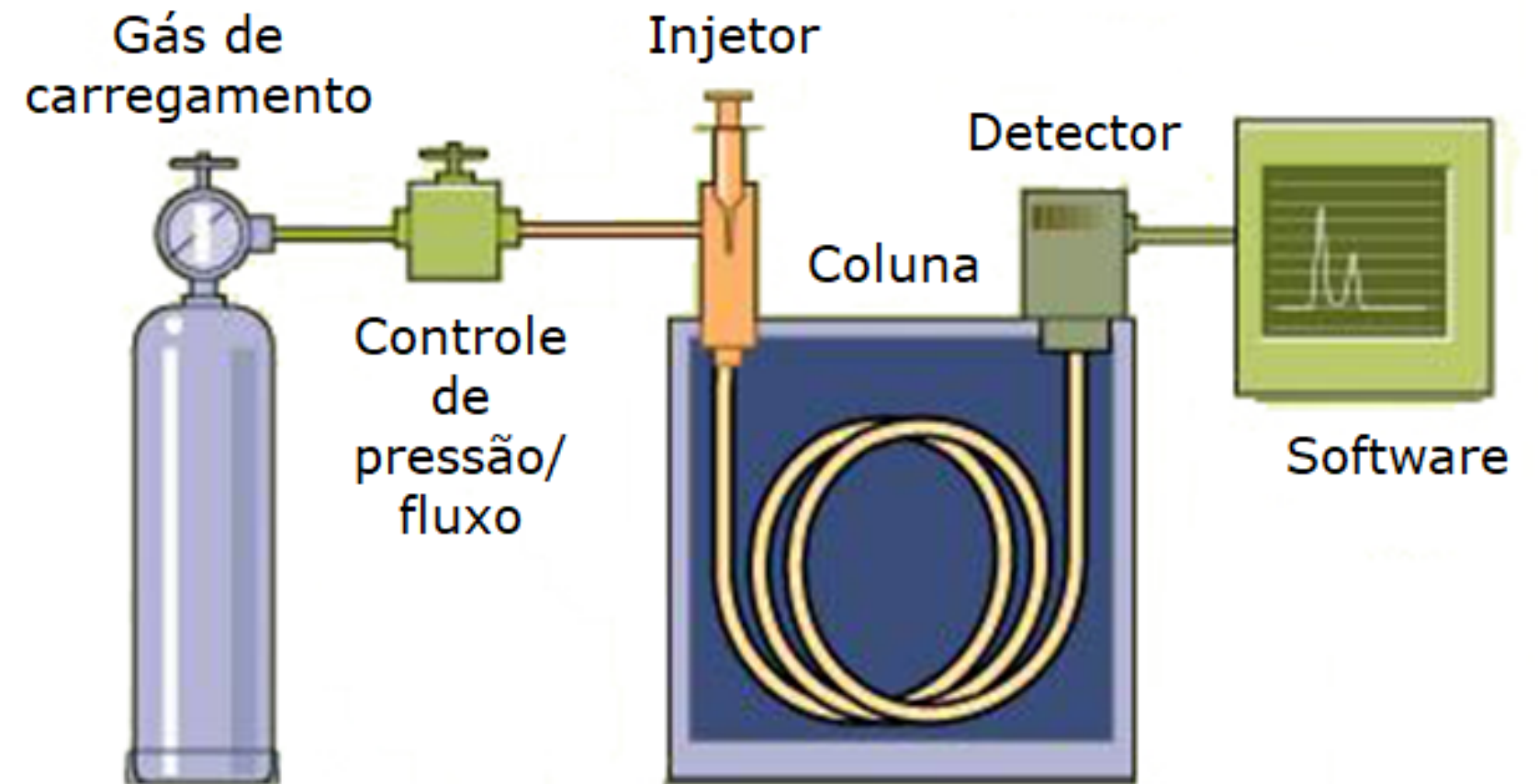
Informações extra que podem ser necessárias na arguição



PRESENÇA DE IMPUREZAS

GLICERINA + GLICERÍDEOS

O teor de glicerina e glicerídeos no biodiesel pode ser determinados juntos por técnicas cromatográficas. Um tipo de cromatografia usual é a Cromatografia Gasosa.



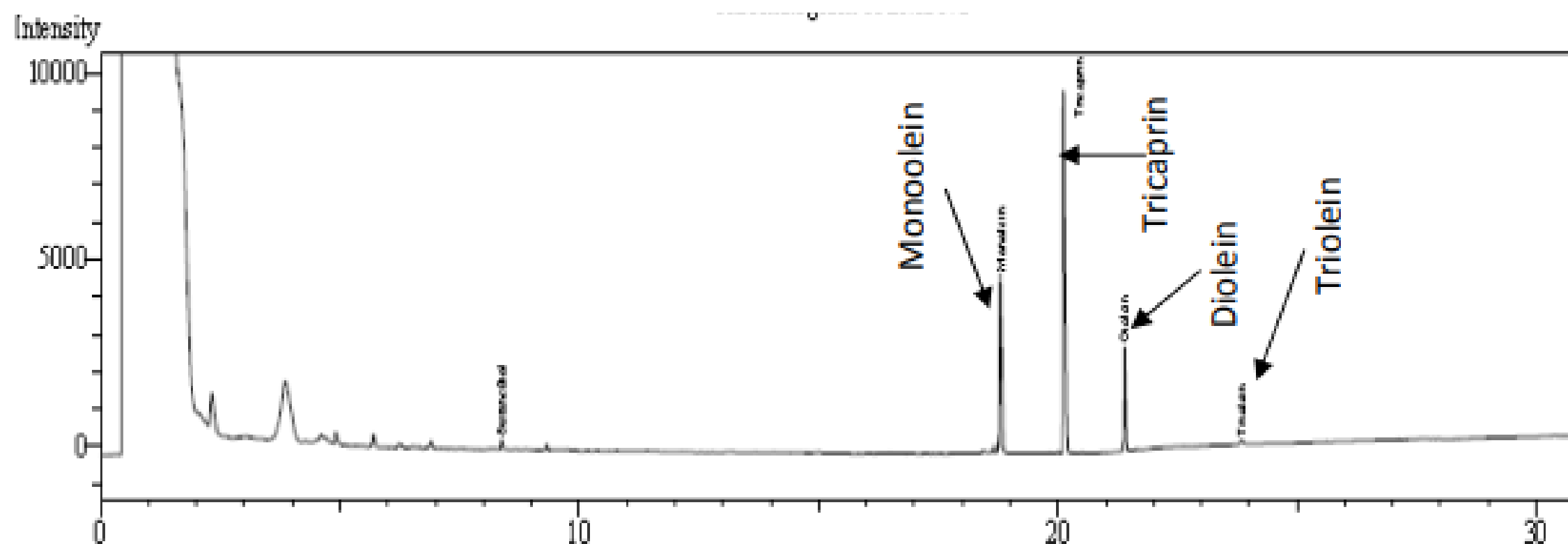


Figure 1 Chromatogram of monoolein, diolein and triolein standards

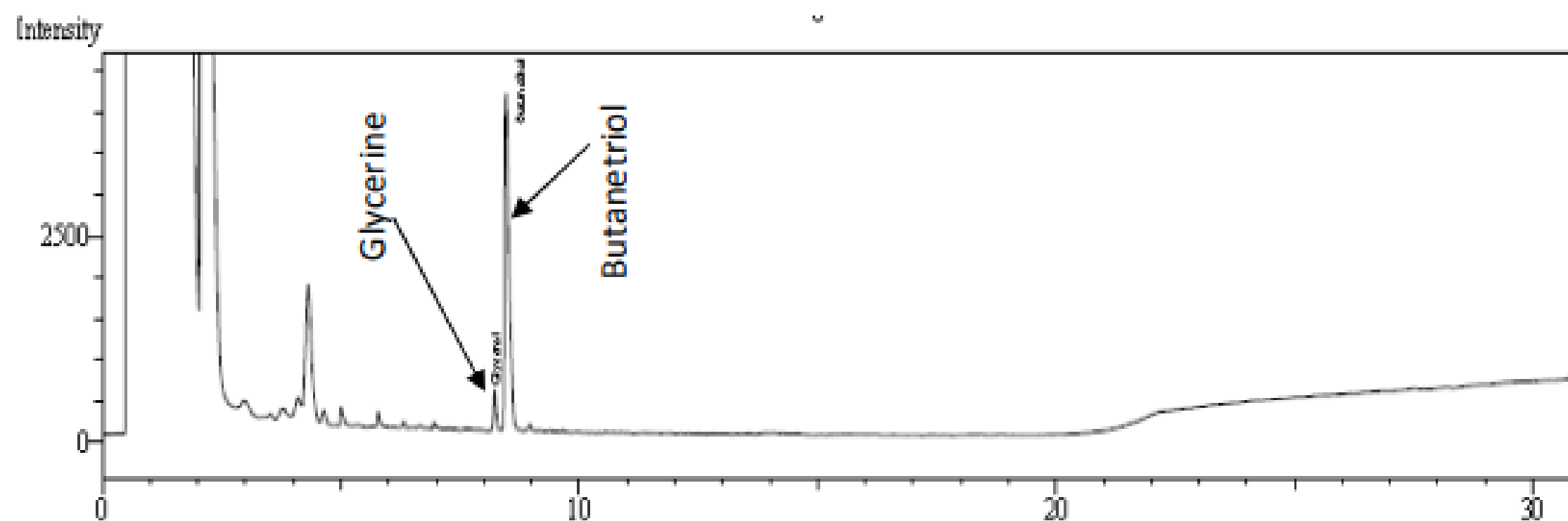


Figure 2 Chromatograms for Glycerine and 1, 2, 3-butanetriol

GLICERINA + GLICERÍDEOS

Cromatograma de padrões de glicerina e glicerídeos

GLICERINA + GLICERÍDEOS

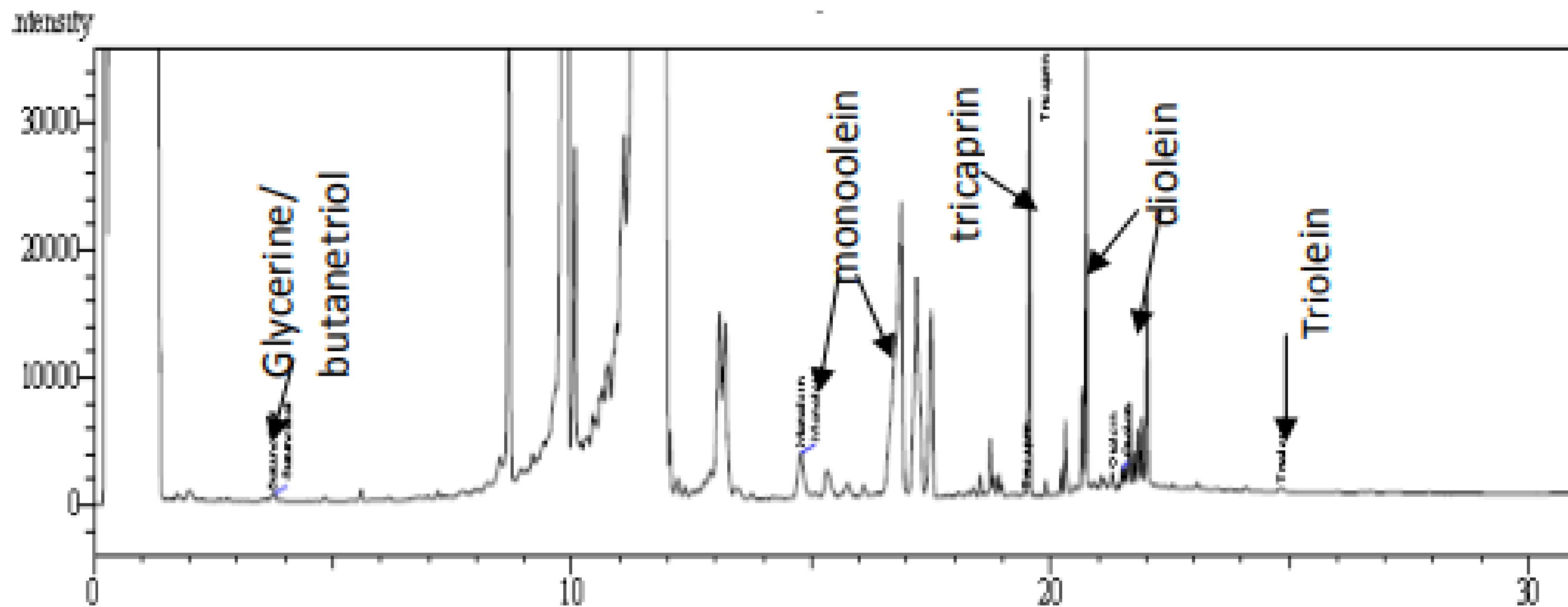


Figure 4 Chromatograms for CME

Cromatograma de uma amostra de biodiesel

PRESENÇA DE IMPUREZAS

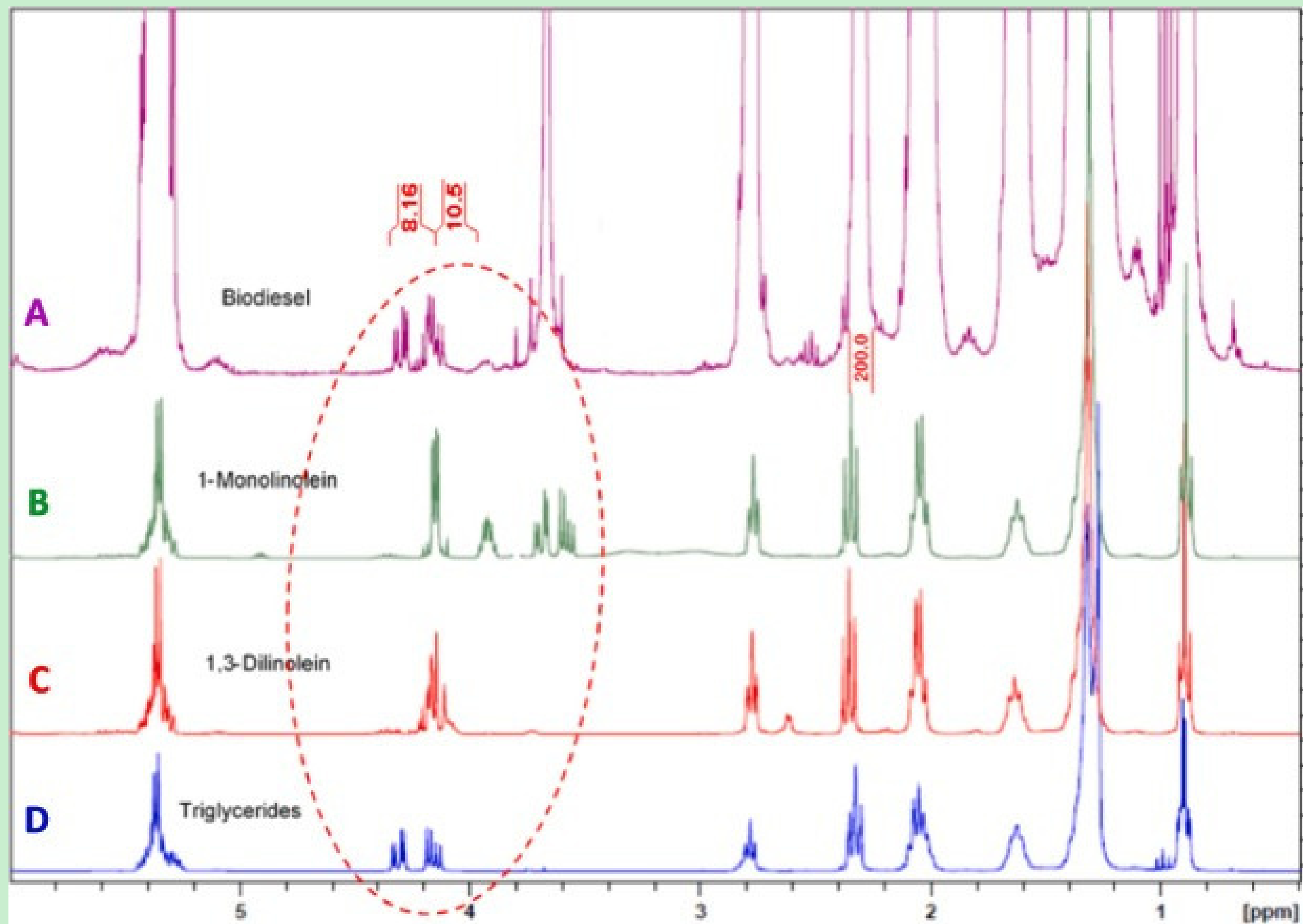
GLICERINA + GLICERÍDEOS

Outra maneira de determinar a glicerina e glicerídeos residuais no metanol é por Ressonância Magnética Nuclear



GLICERINA + GLICERÍDEOS

Espectro de RMN para amostras de biodiesel e glicerídeos





PROPRIEDADES FÍSICAS DO BIODIESEL



VISCOSIDADE

Caracterizada pela resistência do fluido ao escoamento, isto é, a resistência que este apresenta à deformação por cisalhamento.¹³ É dependente da temperatura e pode ser expressa de duas formas:

VISCOSIDADE DINÂMICA

Determina a fricção interna de um fluido, a qual é avaliada quando a camada do fluido é forçada a se mover em relação a outra camada.

VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Corresponde a viscosidade dinâmica dividida pela densidade do fluido. É expressa por centistoke ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$).

VISCOSIDADE

Em geral, o **petrodiesel**
apresenta **maior**
viscosidade
cinemática que o
biodiesel

Tabela 2 - Viscosidade cinemática de diferentes biodieseis avaliada na literatura

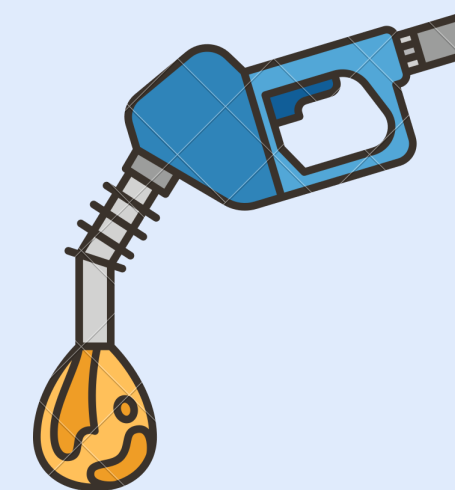
Matéria-prima do biodiesel produzido	Viscosidade (mm²/s)	Referência
<i>Jatropha Curcas L.</i>	4,4810	(KANAVELI; ATZEMI; LOIS, 2017b)
Macaúba	13,900	
Macaúba	13,500	(FARIA; PINTO; VALLE, 2010)
Soja	5,6000	
Avelã	4,6830	(GÜLÜM; BILGIN, 2017)
Milho	4,0694	(AYDIN et al., 2011)
Soja	4,2100	(AZEVEDO, 2013)
Óleo de Palma	4,7100	(BENJUMEA; AGUDELO; AGUDELO, 2008)

Tabela 3 - Viscosidade cinemática de óleo diesel avaliada na literatura

Viscosidade (mm ² /s)	Referência
2,8821	
3,6864	(KANAVELI; ATZEMI; LOIS, 2017b)
2,7559	
2,7000	(GÜLÜM; BILGIN, 2017)
4,3300	(BENJUMEA; AGUDELO; AGUDELO, 2008)



DENSIDADE



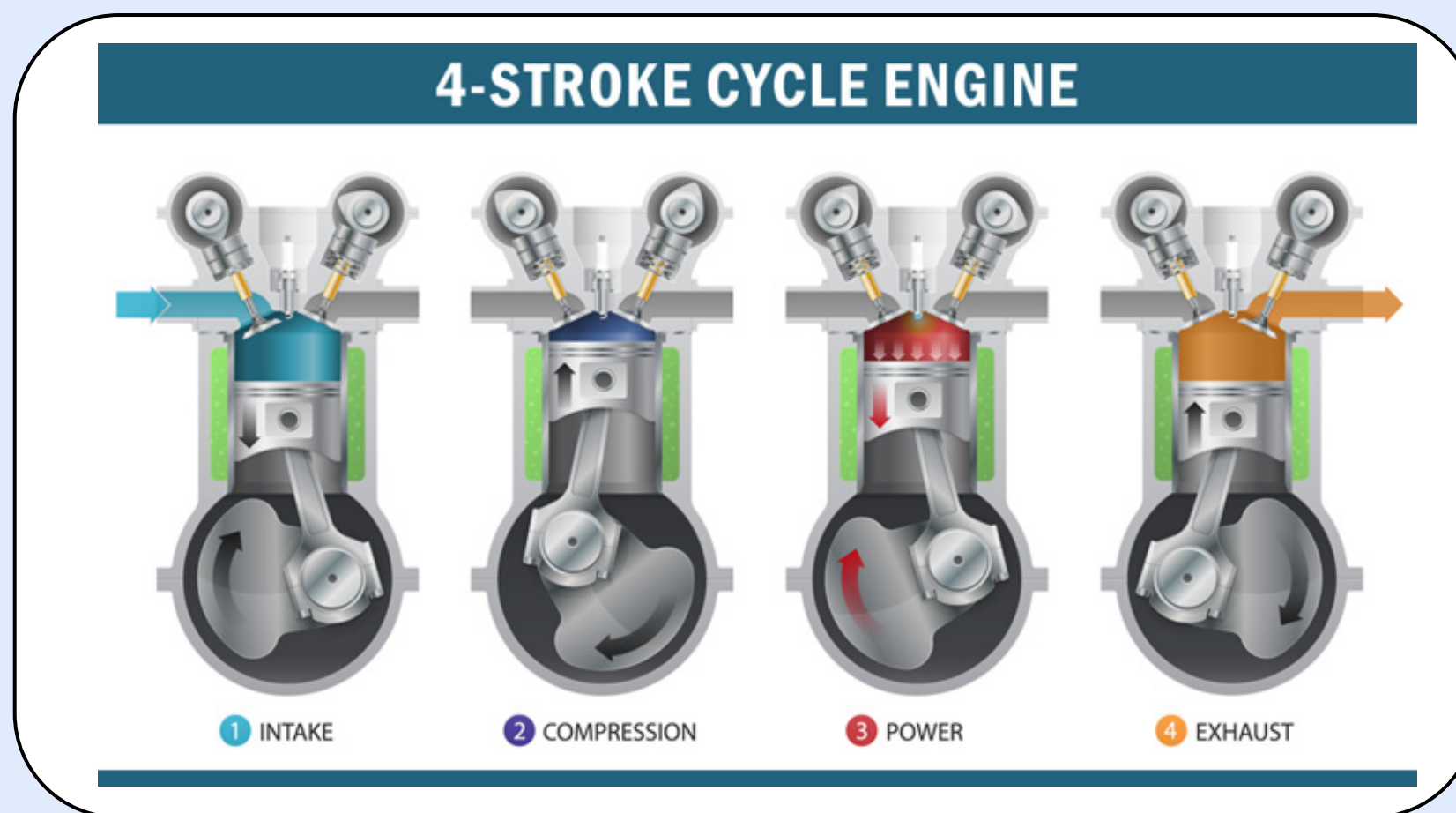
DENSIDADE



CALOR
LIBERADO



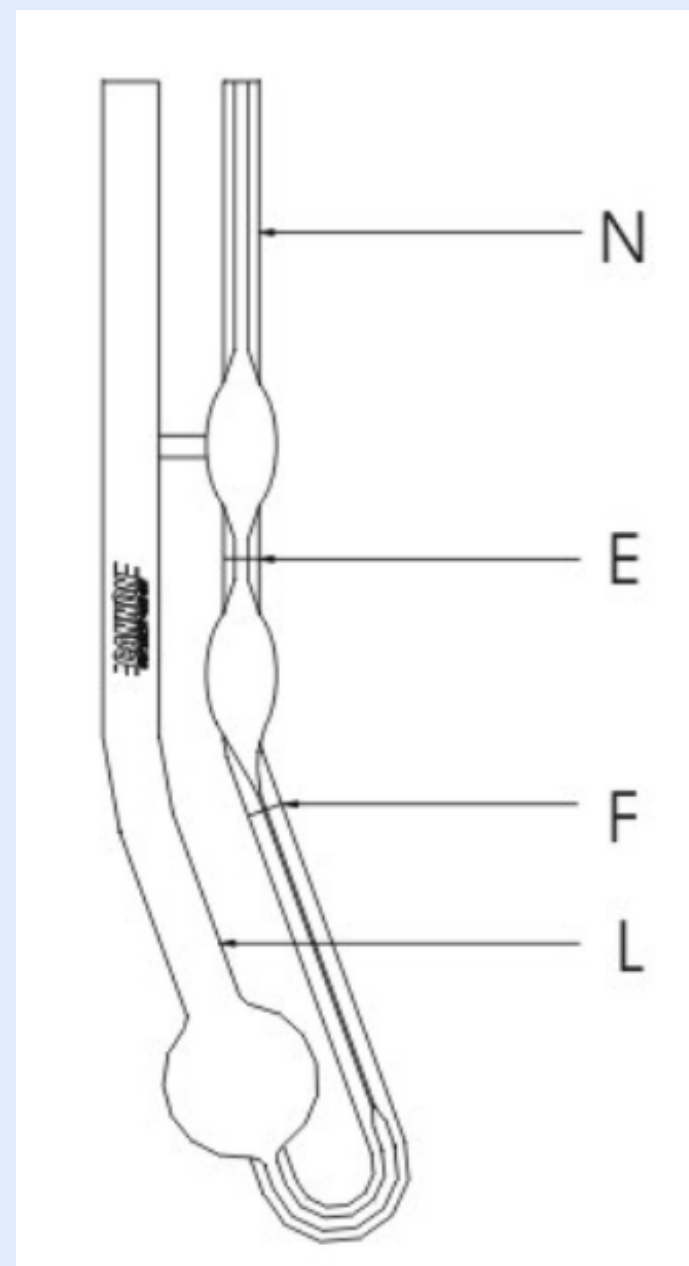
POTENCIAL
DO MOTOR



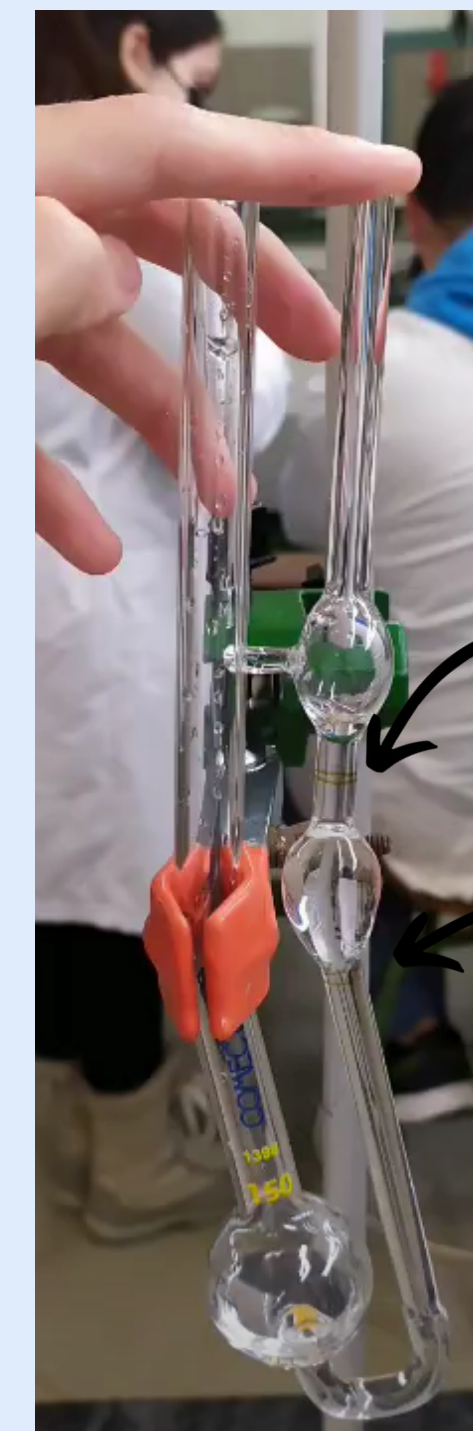
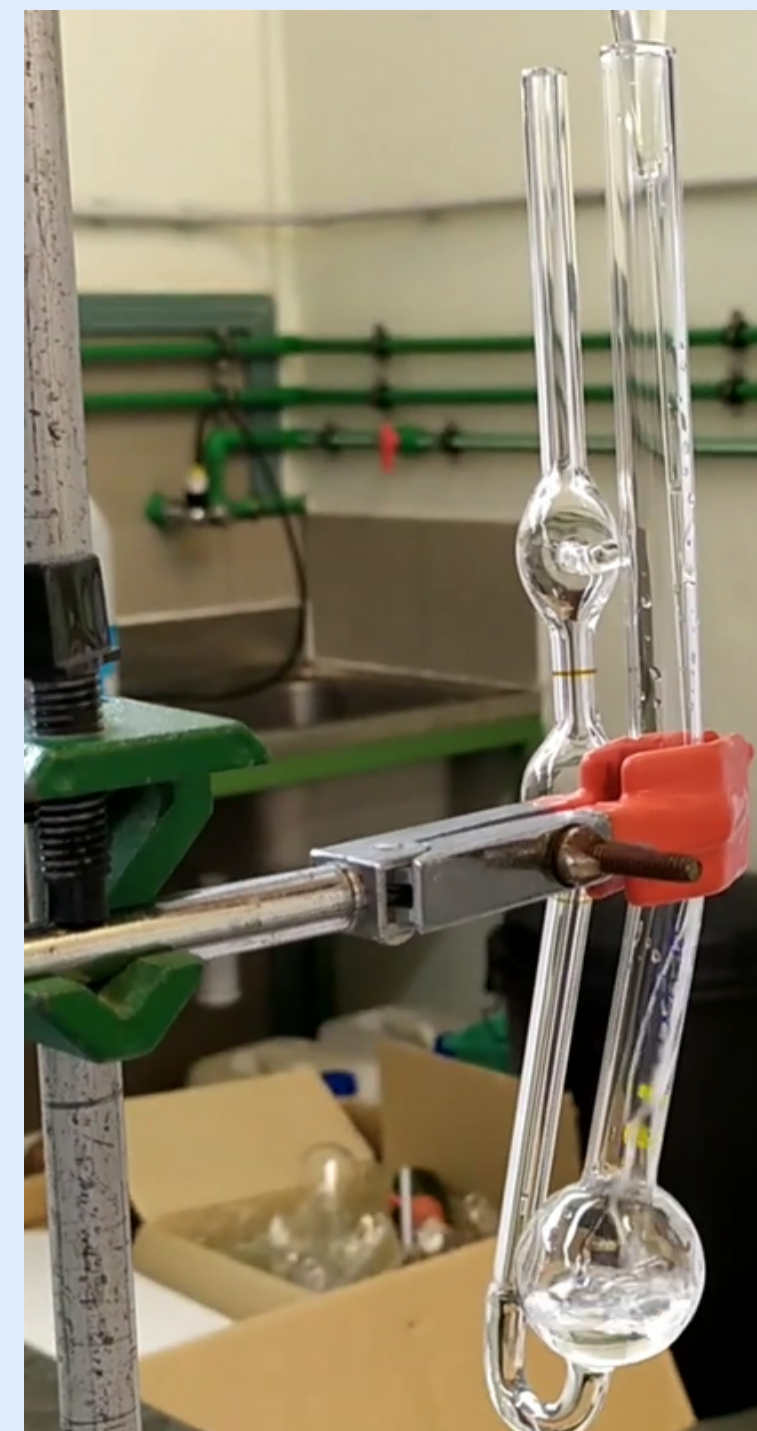
Medida utilizando do tubo em U

Materiais adicionais:

- Suporte universal
- Garra
- Suporte para garra
- Capela
- Banho termostático
- Termômetro
- Peras / Seringas compatíveis
- Béquer



https://archive-resources.coleparmer.com/Manual_pdfs/98934-50%20though%20-63.pdf



<https://www.youtube.com/watch?v=tQdx8Ze4a1o>

Video explicativo viscosímetro de capilar /U tube:
Após 2:35 - https://www.youtube.com/watch?v=37hXlwsI_ml

Para diesel ($2,88-4,33 \text{ mm}^2/\text{s}$)

usar tamanho de 50 ou 75

Para biodiesel de soja ($4,21-5,6 \text{ mm}^2/\text{s}$)

usar tamanho de 75 ou 100

Utilizando tubo tamanho 75 para
diesel e biodiesel de soja

Para 20C

Constante de viscosidade tubo tamanho 75: $X = 0,008 \text{ mm}^2/\text{s}^2$

viscosidade estática: $v = X \cdot t \text{ [mm}^2/\text{s]}$

viscosidade dinâmica: $\eta = X \cdot t \cdot \rho \text{ [mPa} \cdot \text{s]}$

$$v = \frac{\eta}{\rho}$$

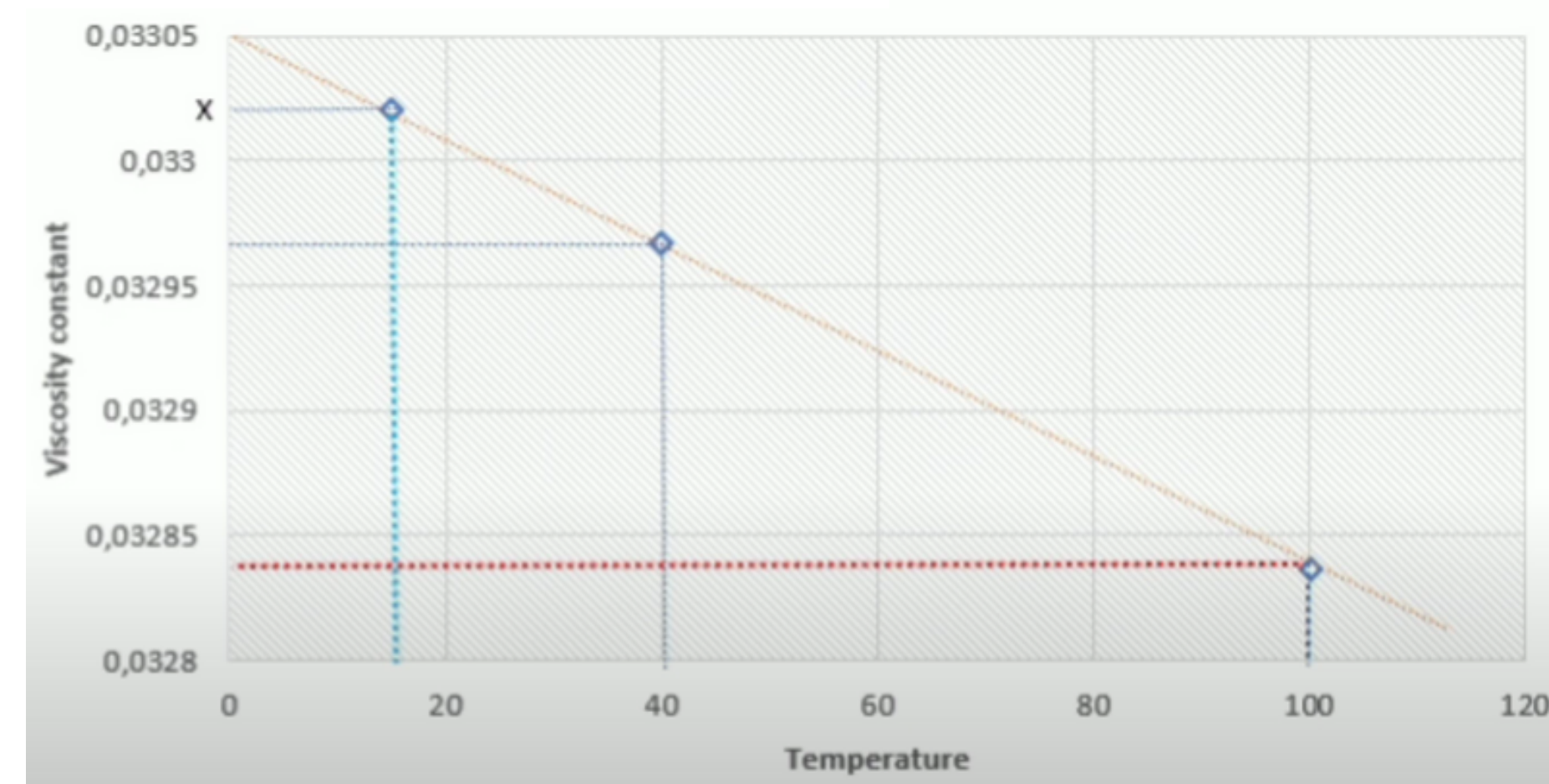
- Na versão calibrada é incluso constantes de viscosidade a 40C e 100C
- Disso pode-se fazer uma linearização com os pontos e tirar uma constante especifica para cada temperatura

Calibração para somente tamanho 150

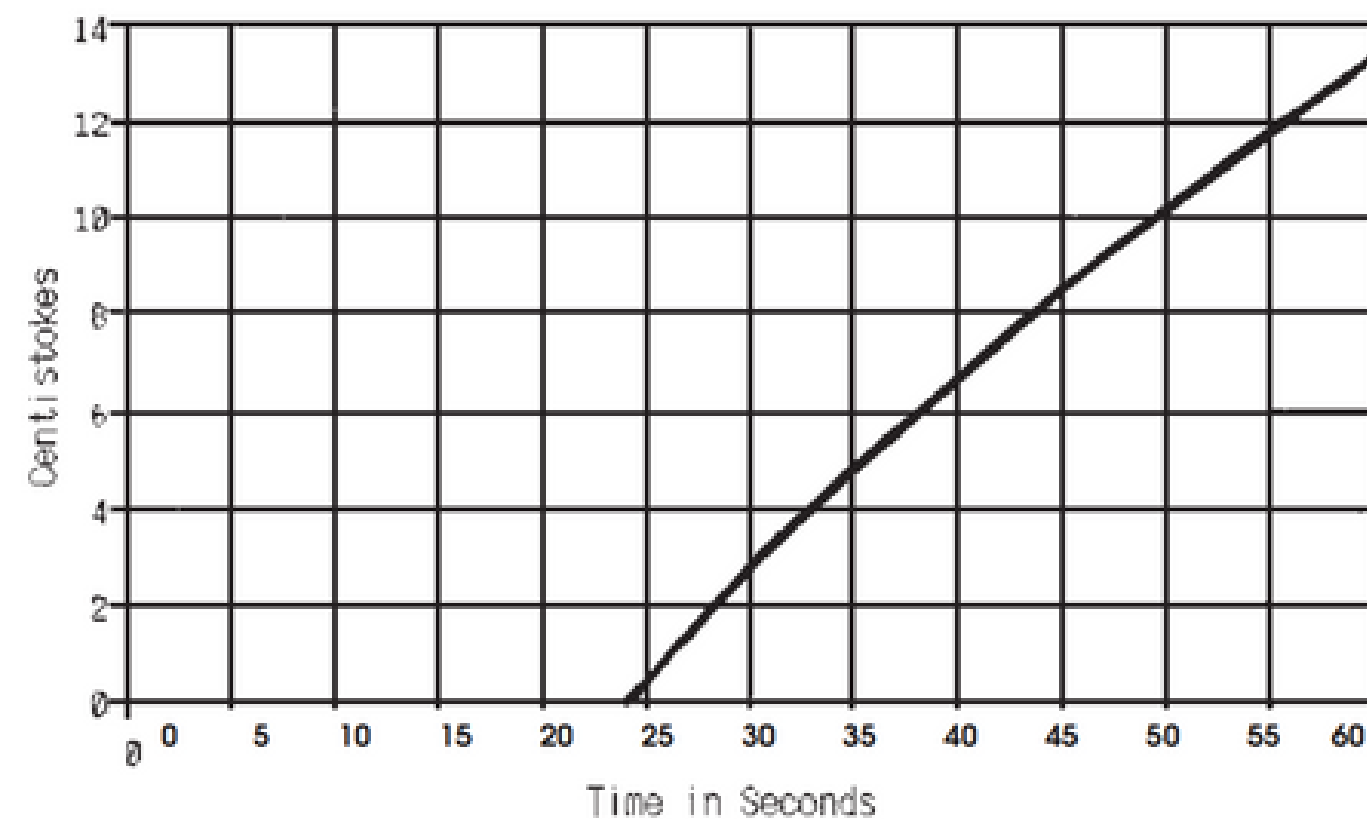
constante de viscosidade a 40°C: 0,032967

constante de viscosidade a 100°C: 0,032837

$$\frac{100 - T_x}{40 - T_x} = \frac{X - 0,032837}{X - 0,032967} \rightarrow X =$$



#0 MINI FORD DIP CUPS



GARDCO MINI FORD DIP CUP #0

Centistokes, $V = 0.266T - 157 \div T$

Where T is in tenths of Seconds

or

Seconds, $T = (V + \sqrt{V^2 + 167}) \div 0.532$

Where V is in Centistokes

Video explicativo viscosímetro de copo Zahn:
 Após 2:35 - https://www.youtube.com/watch?v=_ngGy4Ra02Q
 Após 3:00 - <https://www.youtube.com/watch?v=6PbHjD79Uhc&t=189s>

10/95

(Accurate for True Liquids Only)

SECONDS

0.0

0.1

0.2

0.3

0.4

0.5

0.6

0.7

0.8

0.9

VISCOSITY IN CENTISTOKES

	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
28	1.86	1.91	1.95	2.00	2.04	2.09	2.14	2.18	2.23	2.27
29	2.32	2.36	2.41	2.45	2.50	2.54	2.59	2.63	2.68	2.72
30	2.76	2.81	2.85	2.89	2.94	2.98	3.03	3.07	3.11	3.15
31	3.20	3.24	3.28	3.33	3.37	3.41	3.45	3.50	3.54	3.58
32	3.62	3.66	3.70	3.75	3.79	3.83	3.87	3.91	3.95	3.99
33	4.04	4.08	4.12	4.16	4.20	4.24	4.28	4.32	4.36	4.40
34	4.44	4.48	4.52	4.56	4.60	4.64	4.68	4.72	4.76	4.80
35	4.84	4.88	4.92	4.96	5.00	5.03	5.07	5.11	5.15	5.19
36	5.23	5.27	5.31	5.34	5.38	5.42	5.46	5.50	5.54	5.57
37	5.61	5.65	5.69	5.73	5.76	5.80	5.84	5.88	5.91	5.95
38	5.99	6.03	6.06	6.10	6.14	6.18	6.21	6.25	6.29	6.32
39	6.36	6.40	6.43	6.47	6.51	6.54	6.58	6.62	6.65	6.69
40	6.73	6.76	6.80	6.84	6.87	6.91	6.94	6.98	7.02	7.05
41	7.09	7.12	7.16	7.20	7.23	7.27	7.30	7.34	7.37	7.41
42	7.45	7.48	7.52	7.55	7.59	7.62	7.66	7.69	7.73	7.76
43	7.80	7.83	7.87	7.90	7.94	7.97	8.01	8.04	8.08	8.11
44	8.15	8.18	8.22	8.25	8.29	8.32	8.35	8.39	8.42	8.46
45	8.49	8.53	8.56	8.60	8.63	8.66	8.70	8.73	8.77	8.80
46	8.83	8.87	8.90	8.94	8.97	9.00	9.04	9.07	9.10	9.14
47	9.17	9.21	9.24	9.27	9.31	9.34	9.37	9.41	9.44	9.47
48	9.51	9.54	9.57	9.61	9.64	9.67	9.71	9.74	9.77	9.81
49	9.84	9.87	9.91	9.94	9.97	10.01	10.04	10.07	10.10	10.14
50	10.17	10.20	10.24	10.27	10.30	10.33	10.37	10.40	10.43	10.46

Para diesel (2,88-4,33mm²/s)
 deve-se usar copo #0

Para biodiesel de soja(4,21-5,6 mm²/s)
 deve-se também usar o copo #0