

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO COM ÓLEOS UNITÁRIOS E MISTURAS BINÁRIAS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIODIESEL
PRODUCED FROM UNITARY OILS AND BINARY MIXTURES

Mariana

Delgado Gonçalves 

Mestre em Engenharia de
Biosistemas na Universidade
Federal Fluminense (UFF) –
Niterói (RJ), Brasil.

Flávio Castro da Silva 

Professor adjunto do
Departamento de Engenharia
Agrícola e Meio Ambiente na UFF –
Niterói (RJ), Brasil.

Ana Caroline

Lopes Maria 

Engenheira Ambiental pela UFF –
Niterói (RJ), Brasil.

Luan Alves de Souza 

Mestre em Engenharia de
Biosistemas pela UFF –
Niterói (RJ), Brasil.

Pamella Christina

Ortega de Oliveira 

Mestranda do Programa de
Pós-Graduação em Química
da UFF – Niterói (RJ), Brasil.

Endereço para correspondência:

Flavio Castro da Silva – Rua Passos
da Pátria, 156, Bloco E, sala 301 –
São Domingos – Niterói (RJ) Brasil –
E-mail: flaviocastro@id.uff.br

Recebido em: 07/12/2018

Aceito em: 05/11/2019

RESUMO

Neste trabalho, realizaram-se a produção e a caracterização do biodiesel com óleos unitários e misturas binárias. As amostras foram caracterizadas segundo as resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e com base nas técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H) e por cromatografia gasosa (CG). Todos os biodieseis produzidos possuem massa específica e viscosidade cinemática em conformidade com as normas da ANP. Por meio da RMN, foi possível obter o rendimento da reação de cada óleo. O biodiesel produzido com óleo unitário de algodão apresentou o menor rendimento (79,50%), porém a mistura binária de óleo de coco e algodão teve o maior rendimento (93,16%). Verificou-se que a adição de óleo de coco a qualquer mistura binária ocasiona aumento no rendimento da produção de biodiesel. Por intermédio da CG, foi possível observar quais ácidos predominam nos biodieseis produzidos e como essa predominância está relacionada aos óleos utilizados. No biodiesel de palma, constatou-se o predomínio dos ácidos palmítico e oleico. No biodiesel de óleo de coco os ácidos predominantes foram o láurico e o mirístico, e no biodiesel do óleo de coco e algodão os ácidos em maior quantidade foram o láurico e o oleico. No biodiesel de algodão os ácidos principais foram o oleico e o linoleico. Para a mistura soja e algodão foram encontrados os ácidos mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico, e para a mistura soja e coco, em sua maioria, os ácidos láurico, palmítico, oleico e linoleico.

Palavras-chave: eficiência produtiva; óleos vegetais; cromatografia gasosa; ressonância magnética nuclear.

ABSTRACT

In this work the production and characterization of biodiesel from unitary oils and binary mixtures was performed. The samples were characterized according to ANP Resolutions and nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and gas chromatography (GC) techniques. All biodiesel products produced have specific mass and kinematic viscosity in accordance with ANP Standards. By using NMR technique, it was possible to achieve the yield of the reaction of each oil and the biodiesel produced from unitary cotton oil presented the lowest yield (79.50%), but the binary mixture of coconut oil and cotton presented the highest yield (93.16%). It was observed that when the coconut oil was added in any mixture an increase in yield of biodiesel production occurs. From gas chromatography it was possible to observe the predominance of acids in biodiesel and its relation to the oils used. In palm biodiesel, the predominance of palmitic and oleic acids was observed. In coconut oil biodiesel the predominant acids were lauric and myristic acids and in coconut-cotton biodiesel the higher quantity acids were the lauric and the oleic. In cotton biodiesel, the main acids are oleic and linoleic. For the soybean-cotton blend myristic, palmitic, stearic, oleic and linoleic acids were found. For the soy-coconut mixture, mostly lauric, palmitic, oleic and linoleic acids were found.

Keywords: productive efficiency; vegetable oils; gas chromatography; nuclear magnetic resonance.

INTRODUÇÃO

Com o objetivo de reduzir a dependência e o possível esgotamento das fontes não renováveis, como petróleo e carvão, tornou-se importante a elaboração de uma matriz energética sustentável formada por combustíveis alternativos renováveis. Assim, a utilização do biodiesel tem adquirido maior atenção no mundo por ser um combustível produzido de uma matéria-prima de origem vegetal que é biodegradável e por apresentar menor toxicidade e baixas emissões. O biodiesel possui vantagens em relação ao *diesel*, como: polui menos, é renovável, incentiva o desenvolvimento e a economia rural, possui maior ponto de fulgor e maior número de cetano (SHAHIR *et al.*, 2015). O número de cetano é um indicador para o combustível em termos de qualidade. Portanto, quanto maior o número de cetano, melhor a propriedade de ignição do combustível, produzindo menos fumaça preta (ENWEREMADU *et al.*, 2011).

Segundo Sadeq *et al.* (2019), com o uso de combustíveis de alto número de cetano, os motores apresentaram redução de até 47% nas emissões de NO e de 32% nas de material particulado quando comparadas às quantidades emitidas pelo *diesel* convencional. Os autores afirmam ainda que combustíveis com alto teor de oxigênio (misturas de biodiesel) resultam em redução notável nas emissões de CO e HC quando comparados ao *diesel*.

A utilização desse biocombustível é de grande relevância na comparação das emissões gasosas, uma vez que o *diesel* derivado do petróleo tem potencial para emitir gases nocivos à atmosfera, enquanto o biodiesel possui baixo teor aromático e de enxofre, é biodegradável e renovável (MORAIS *et al.*, 2013). A produção de biodiesel é consolidada no mundo, e, no Brasil, esse tema incentiva os pesquisadores a desenvolver novas tecnologias limpas e renováveis (RICO; SAUER, 2015). Atualmente, existem estudos com diversos propósitos: reduzir os custos do processo de produção, elaborar novas metodologias de produção e aperfeiçoar as características físico-químicas (YAAKOB *et al.*, 2014). No caso do aperfeiçoamento das características físico-químicas ou de qualquer outro parâmetro dos biodieséis, é importante ressaltar que essas características e esses parâmetros devem estar em conformidade com as resoluções estabelecidas para que o biodiesel possa ser comercializado e, portanto, usado em motores sem causar danos.

Segundo Rincón *et al.* (2014), o biodiesel é um combustível renovável e biodegradável. Esse biocombustível é composto de uma mistura de alquil ésteres de cadeia linear, gerada por meio da reação de transesterificação. Esse processo ocorre pela reação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador, produzindo o glicerol e o biodiesel. Os álcoois utilizados na reação de transesterificação de óleos e gorduras são metanol e etanol. O metanol é mais empregado na produção de biodiesel em escala comercial, resultando em menor tempo de reação e menor temperatura.

Existem vários parâmetros que devem ser considerados nessa reação: temperatura, razão molar álcool:óleo, quantidade de catalisador e tempo de agitação. Eles são importantes para a eficiência na produção do biodiesel (RINCÓN *et al.*, 2014). A alteração quantitativa e/ou qualitativa desses parâmetros afeta significativamente a eficiência na produção do biodiesel, assim como em toda reação química.

Existem parâmetros do biodiesel que estão associados às estruturas moleculares dos seus alquil ésteres. Entre eles, estão a massa específica e a viscosidade cinemática. De acordo com Lôbo *et al.* (2009), a densidade do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular; quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquil éster, maior é a densidade, no entanto esse parâmetro pode ser reduzido conforme aumenta a presença de insaturações na molécula. De acordo com Aransiola *et al.* (2014), a massa específica de um combustível é uma propriedade essencial a ser avaliada e está diretamente relacionada ao teor energético do combustível.

Segundo Barabas e Todorut (2011), a viscosidade cinemática expressa a resistência de um fluido ao escoamento, sendo considerada uma das mais importantes do combustível, pois pode afetar a qualidade da atomização e o tamanho das gotas de combustível. Oliveira *et al.* (2013) afirmam que a viscosidade cinemática aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica e do grau de saturações. Esse parâmetro é importante para a análise do biodiesel, pois influencia a fluidez e o funcionamento dos injetores de combustível. A análise dessa propriedade pode ser utilizada como um controle da qualidade da reação de transesterificação, comprovando a formação de ésteres de

óleos vegetais por meio da redução da viscosidade da matéria-prima (KNOTHE; RAZON, 2017).

Conforme Gama *et al.* (2010), entre as diversas fontes de matéria-prima usadas no processo de transesterificação, podem-se apresentar a gordura animal e os óleos vegetais derivados de palma, algodão, mamona, coco, dendê, soja, girassol, além de outros. Essas matérias-primas podem substituir o óleo *diesel*, reduzindo os impactos ambientais e estimulando a economia interna com a agricultura familiar e com o agronegócio.

Na transesterificação é importante monitorar o processo por meio da formação do produto principal, que são os ésteres graxos. Para tanto, são usados métodos de cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa, ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) e cromatografia em camada delgada. Entre essas técnicas, a cromatografia gasosa é considerada a mais eficaz para determinar a quantidade de ésteres de ácidos graxos presentes na composição do biodiesel (MARQUES *et al.*, 2010).

Segundo Islam *et al.* (2014), a combustão completa é obtida com maior mistura de biodiesel ao *diesel* puro. Portanto, a mistura de biodiesel é muito mais ecológica em comparação ao *diesel* convencional, pois produz menos monóxido e dióxido de carbono — CO e CO₂, respectivamente — e quase zero emissão de enxofre. Além disso, o maior número de cetano do biodiesel também leva à menor emissão de fumaça preta. Isso é explicado pela natureza oxigenada do biodiesel.

Miranda *et al.* (2013), avaliando as emissões de gases de emissão de motor *diesel* operando com *diesel* puro e com diferentes misturas de biodiesel, concluíram que a adição de biodiesel ao *diesel* resulta na diminuição da concentração dos gases CO e SO₂ emitidos pelo motor.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivos a produção e a caracterização de diferentes biodieséis oriundos de óleos unitários e de misturas binárias, bem como a quantificação dos ácidos graxos presentes em cada um deles, por meio de cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear de próton.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção do biodiesel

O biodiesel unitário foi produzido em bancada com quatro repetições com base nas matérias-primas óleo de algodão, óleo de soja e óleo de coco, todos refinados na proporção de 1 mol de óleo para 6 mols de álcool metílico P.A. 99,7%, conforme metodologia proposta por Tomasevic e Marinkovic (2003).

Na produção do biodiesel de óleo de palma, utilizou-se óleo industrializado com densidade de 0,9 g.mL⁻¹ e molaridade de 32 g.mol⁻¹. Para esse óleo, foram usadas as razões molares de 1 mol de óleo para cada 3 e 6 mols de álcool metílico P.A. 99,7%.

O biodiesel foi produzido por meio do processo de transesterificação alcalina. Inicialmente, realizou-se a pesagem do metanol (CH₃OH), do hidróxido de sódio (NaOH) e do óleo. Essa metodologia foi empregada em razão do afirmado por Vieira *et al.* (2018), que apontam a transesterificação como o método mais utilizado nas indústrias para a produção de biodiesel quando se deseja usar catalisador alcalino. Tebas *et al.* (2017) explicam que os principais reagentes que fornecem melhores resultados para conversão são o álcool metílico e o catalisador alcalino.

Em um balão volumétrico, pesou-se a quantidade requerida de metanol e de hidróxido de sódio em uma balança de precisão de quatro casas decimais. A quantidade de óleo e de álcool pesada está relacionada à razão molar adotada e à massa molar de cada um. No caso do NaOH, foi adotado 1% da proporção. Em um frasco de Erlenmeyer de 500 mL foram adicionados o NaOH e o CH₃OH com o uso do agitador magnético à temperatura de 45°C, gerando o metóxido de sódio. Para a reação de transesterificação, foi utilizado o tempo de 60 minutos. Após essa fase, a mistura foi transferida para um funil de separação e ficou em repouso por 24 horas com o objetivo de promover a separação do glicerol do biodiesel, conforme metodologia proposta por Tomasevic e Marinkovic (2003).

O biodiesel proveniente da mistura binária de óleos foi produzido por meio de bateladas contendo a combinação de duas fontes triglicerídeas diferentes em proporções molares idênticas, portanto, obtendo-se misturas de óleos com 0,5 mol de cada óleo unitário. Foram mantidos os mesmos fatores para a reação de transesterificação utilizando misturas binárias que

aqueles empregados para os unitários. O período de repouso em funil de separação também foi de 24 ho-

Purificação do biodiesel

Passadas as 24 horas no funil de separação, a glicerina foi retirada, e coletou-se apenas o biodiesel para lavagem. O biodiesel apresentou impurezas em sua composição, e para removê-las foi necessário realizar o processo de lavagem, que consistiu em adicionar água destilada a temperatura de 50°C e duas gotas de ácido clorídrico (HCl), sendo esse processo repetido por três vezes até que o biodiesel estivesse completa-

mente limpo. Após o processo de lavagem, o biodiesel foi seco em estufa à temperatura de 105°C ± 3°C por 2 horas para remover resquícios de água presentes. Em seguida, foi submetido ao processo de filtração e posteriormente pesado, determinando-se, assim, a massa de biodiesel sem impurezas. Ambos os processos foram aplicados seguindo a metodologia proposta por Tomasevic e Marinkovic (2003).

Caracterização do biodiesel por ressonância magnética nuclear de hidrogênio

A caracterização por espectrometria de RMN ¹H das amostras produzidas de biodiesel foi realizada no Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear, da Universidade Federal Fluminense. As amostras foram

diluídas em clorofórmio deuterado (CDCl₃) e analisadas em um espectrômetro Varian VNMRS de 300 MHz. Utilizou-se o tetrametilsilano (TMS) como referência, seguindo metodologia proposta por Fagundes (2011).

Cromatografia gasosa

As amostras foram analisadas de forma qualitativa no cromatógrafo a gás acoplado à espectrometria de massa (CG-EM) GCMS-QP2010 (Shimadzu, Tóquio, Japão) utilizando as seguintes condições: injeção com divisão de fluxo na razão de 1:20; coluna DB5-MS (30 m × 0,25 mm D.I. e 1 µm de 5% fenil-polidimetilsiloxano); gás de arraste He (99,999% de pureza) sob fluxo constante de 3,0 mL min⁻¹; programação de temperatura do forno de 50–180°C, com taxa de aquecimento de 8°C min⁻¹, 180–230°C, com taxa

de aquecimento de 5°C min⁻¹, 230–310°C, com taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, seguido de isoterma por 15 minutos. Os perfis cromatográficos foram feitos por meio de comparação com a biblioteca National Institute of Standards and Technology 147 (Nist 147), assinalando a presença de alguns ésteres metílicos nas amostras. A distribuição das substâncias observadas foi determinada por meio da normalização da área de cada pico presente, ou seja, em porcentagem de área cromatográfica relativa.

Caracterização físico-química

Para o procedimento de determinar a massa específica, utilizou-se o método da picnometria, por meio de banho termostático, a fim de estabilizar a temperatura da massa de biodiesel presente no picnômetro, calibrado por meio da aferição da massa específica da água destilada a 20°C, segundo a Norma Brasileira (NBR) 7148, citada na resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 45, de 2014 (BRASIL, 2014). Após aferição do peso do picnômetro sem e com biodiesel, utilizou-se a Equação 1 para calcular a massa específica de cada biodiesel.

$$\rho = \frac{P_b - P_b}{V_b} \times 1.000 \quad (1)$$

Em que:

ρ = massa específica do biodiesel (kg m⁻³);

P_b = peso do conjunto picnômetro/biodiesel (g);

P_b = peso do picnômetro (g);

V_b = volume do picnômetro (mL).

A determinação de viscosidade cinemática a 40°C foi realizada por meio de viscosímetro capilar, conforme a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) D-445, citada na resolução ANP nº 45, de 2014 (BRASIL, 2014). O procedimento foi performedo com o auxílio de viscosímetros do tipo Cannon-Fenske, calibrados mediante a aferição da viscosidade cinemática

da água destilada a 40°C e de um conjunto contendo um banho termostático da marca Nova Ética, modelo N480, associado a um termostato transparente da marca Schott, modelo CT 52, que possibilitou a estabilização da temperatura do biodiesel em 40°C e, posteriormente, a visualização do escoamento do biodiesel no viscosímetro capilar. Para calcular a viscosidade cinemática de cada biodiesel, foi adotada a Equação 2.

$$\nu = t * c \quad (2)$$

Em que:

ν = viscosidade cinemática do biodiesel ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$);

t = tempo gasto para o biodiesel escoar entre as marcas do viscosímetro capilar (s);

c = constante do viscosímetro capilar ($\text{mm}^2.\text{s}^{-2}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de ressonância magnética nuclear de próton

Por meio da técnica de RMN ^1H é possível determinar se a reação de transesterificação de triglicerídeos em monoésteres ocorreu de modo direto. Os resultados obtidos na RMN ^1H foram similares tanto para os óleos vegetais quanto para os biodieseis produzidos. Como ilustrado na Tabela 1, tem-se o espectro de RMN ^1H dos óleos vegetais, em que se pode observar a presença de sinal multiplete na região de 4,0–4,4 ppm. Essa região mostra a presença de hidrogênios característicos de triglicerídeos.

Após a reação de transesterificação, o espectro de RMN ^1H do biodiesel formado (Tabela 1) não possui sinal da região característica de triglicerídeos, 4,0–4,4 ppm. Além disso, também é possível constatar que nesse espectro, diferentemente das amostras dos óleos vegetais, há um singleto na região de 3,4–3,7 ppm. Esse sinal é atribuído aos hidrogênios do grupamento (OCH_3), presente nos metilestéres formados.

Além disso, verifica-se que o sinal da região de 2,1–2,4 ppm foi destacado, pois pode ser encontrado tanto nas amostras do material de origem (óleos vegetais) quanto nas amostras de biodiesel. Essa região é atribuída ao hidrogênio do grupo adjacente à carbonila ($\alpha\text{-CH}_2$). Somado à informação química que esse sinal fornece, ele também é utilizado para estipular o grau de conversão do processo de transesterificação.

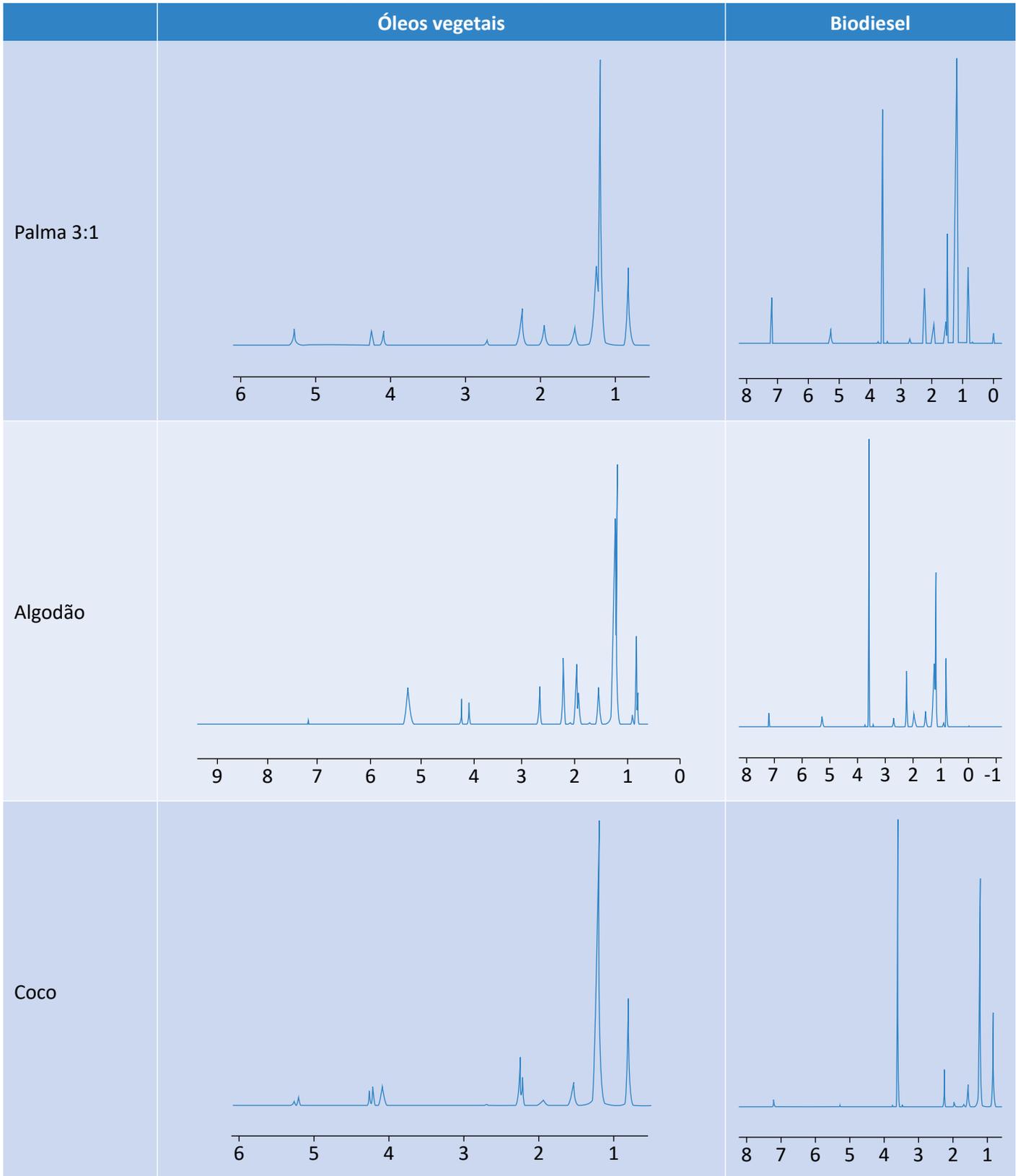
Os principais deslocamentos químicos (ppm) observados nos espectros dos biodieseis produzidos estão apresentados na Tabela 2.

Analisando o espectro de RMN ^1H do biodiesel de coco, vê-se um tripleto com integração de aproximadamente 3 H na faixa de deslocamento de 0,78–0,85 ppm em relação ao TMS. Na faixa de deslocamento de

1,14–1,20 ppm, observa-se um singleto com integração de aproximadamente 11 H. Um quarteto é percebido na faixa de deslocamento de 1,50–1,59 ppm, com integração de cerca de 2 H. Na faixa de deslocamento de 2,20–2,25 ppm, há um tripleto com integração de mais ou menos 2H. Na faixa de deslocamento de 3,58–3,6 ppm, tem-se um singleto com integração de aproximadamente 3 H, e na faixa de deslocamento de 5,22–5,31 ppm, um multiplete com integração de aproximadamente 1 H.

Na região de 5,2–5,5 ppm, todos os biodieseis apresentam um multiplete com integração de cerca de 1 H, com exceção dos biodieseis de algodão e soja e algodão, que apresentam um multiplete com integração de perto de 3 H. Na região de 3,4–3,7 ppm, são observados singletos com integração de aproximadamente 3 H em todos os biodieseis, caracterizando os hidrogênios do grupamento (OCH_3) presentes nos metil ésteres formados. Na região de 2,0–2,4 ppm, região característica dos hidrogênios do grupo adjacente à carbonila ($\alpha\text{-CH}_2$), todos os biodieseis possuem um tripleto com integração de aproximadamente 2 H. Na região de 1,5–1,7 ppm, constata-se que os biodieseis de algodão e coco e soja e algodão apresentam um multiplete com integração de aproximadamente 3 H, enquanto o de algodão apresenta um tripleto com integração de aproximadamente 3 H, e os biodieseis de coco, palma 3:1, palma 6:1 e soja e coco apresentam, nesta ordem, um quarteto, um singleto, um tripleto e outro tripleto, todos com integração de aproximadamente 2 H. Na região de 1,1–1,4 ppm, os biodieseis de coco, algodão e coco, palma 3:1, algodão, palma 6:1 e soja e algodão possuem um singleto com integrações de aproximadamente 11 H, 8 H, 13 H, 4 H, 10 H e 10 H, respectivamente, exceto para o biodiesel de soja e algodão, que

Tabela 1 – Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da fonte de triglicerídeos e do biodiesel formado.



Continua...

Tabela 1 – Continuação.

	Óleos vegetais	Biodiesel
Palma 6:1		
Soja e coco	 Soja Coco	
Algodão e coco	 Algodão Coco	

Continua...

Tabela 1 – Continuação.

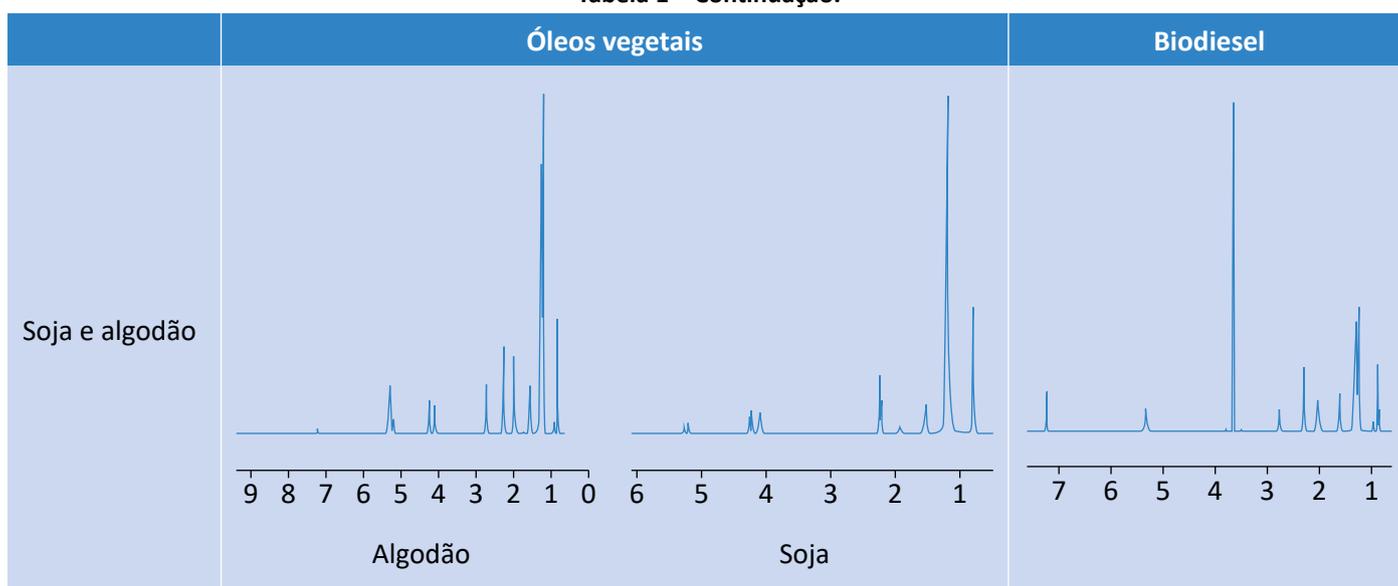


Tabela 2 – Deslocamento químico das amostras de biodiesel.

Material de origem do biodiesel	Deslocamento Químico (δ)
Coco	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Hz): 5,31–5,22 (m, 1H); 3,61–3,58 (s, 3H); 2,25–2,20 (t, 2H); 1,59–1,50 (q, 2H); 1,20–1,14 (s, 11H); 0,85–0,78 (t, 3H)
Algodão e coco	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Hz): 5,34–5,22 (m, 1H); 3,61–3,58 (s, 3H); 2,25–2,20 (t, 2H); 1,59–1,50 (m, 3H); 1,20–1,14 (s, 8H); 0,82–0,78 (t, 2H)
Palma 3:1	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Hz): 5,42–5,29 (m, 1H); 3,69–3,65 (s, 3H); 2,32–2,28 (t, 2H); 1,59–1,56 (s, 2H); 1,27–1,21 (s, 13H); 0,92–0,84 (t, 3H)
Algodão	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Hz): 5,41–5,29 (m, 3H); 3,68–3,64 (s, 3H); 2,32–2,27 (t, 2H); 1,66–1,57 (t, 3H); 1,26–1,21 (s, 4H); 0,91–0,85 (m, 3H)
Palma 6:1	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Hz): 5,35–5,29 (m, 1H); 3,66–3,62 (s, 3H); 2,31–2,25 (t, 2H); 1,64–1,56 (t, 2H); 1,24–1,21 (s, 10H); 0,89–0,83 (t, 3H)
Soja e algodão	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Hz): 5,40–5,26 (m, 3H); 3,66–3,61 (s, 3H); 2,30–2,25 (t, 2H); 1,65–1,53 (m, 3H); 1,31–1,26 (s, 10H); 0,89–0,83 (m, 3H)
Soja e coco	RMN ^1H (CDCl_3 , 300 Hz): 5,40–5,26 (m, 1H); 3,66–3,62 (s, 3H); 2,31–2,24 (t, 2H); 1,64–1,57 (t, 2H); 1,38–1,26 (m, 9H); 0,89–0,83 (t, 3H)

apresenta um multipletto com integração de mais ou menos 9 H. Na região de 0,7–1,0 ppm, todos os biodieseis apresentaram um triplete com integração de aproximadamente 3 H, com exceção dos biodieseis de

algodão e coco, algodão e soja e algodão, que exibiram um triplete com integração de aproximadamente 2 H para o primeiro e um multipletto com integração de cerca de 3 H para os dois últimos.

A análise dos dados do espectro de RMN ^1H do produto obtido, biodiesel, comprovou que a reação de transesterificação de fato ocorreu, dado o desaparecimento dos sinais da região de 4,0–4,4 ppm, indicando o desaparecimento dos hidrogênios atribuídos aos

Grau de conversão da transesterificação

As amostras das reações de transesterificação foram caracterizadas pelo espectro de RMN ^1H , e as conversões dos óleos em biodiesel, calculadas de acordo com a Equação 3, conforme metodologia proposta por Ruschel *et al.* (2016). Por meio dessa equação, determinou-se o cálculo da conversão da reação, pela relação dos valores de integração dos sinais de RMN ^1H das amostras de biodiesel obtidas. Os valores das integrais de cada espectro foram gerados por meio do *software* MestreNova v. 12.0.

$$C_T = \frac{I_{\text{CH}_3}/3}{I_{\text{CH}_2}/2} \times 100 \quad (3)$$

O C_T é a taxa de conversão do processo de transesterificação, e I_{CH_2} e I_{CH_3} são as integrais dos sinais atribuídos aos hidrogênios do grupo metileno adjacente à carbonila e aos hidrogênios do éster metílico, respectivamente. Como já mencionado, o sinal do grupo metileno adjacente à carbonila (2,1–2,4 ppm) é usado no

triglicerídeos e o surgimento do singleto na região de 3,5–3,7 ppm, que é atribuído aos hidrogênios do éster formado. Quando possível, os dados conseguidos para deslocamento químico e rendimento foram comparados a dados já descritos na literatura.

parâmetro do cálculo da conversão, pois esse sinal está presente em todos os derivados de triglicerídeos.

De acordo com as conversões dos óleos mostradas na Tabela 3, obtidas por meio do RMN ^1H , o rendimento da reação de transesterificação está associado principalmente à presença/ausência de sinal na região de 4,0–4,4 ppm atribuído ao H de triglicerídeos. Com isso, observa-se o maior rendimento unitário para o óleo de coco, seguido do óleo de palma, que por sua vez possui maior razão molar (6:1), o que acarreta aumento do rendimento da reação. Quando se trata dos rendimentos das misturas dos óleos, comprova-se que a junção do óleo coco e algodão se aproxima de 93,0%. O intuito de utilizar mistura de óleos vegetais é aumentar o rendimento da reação, o que de fato ocorreu na maioria das amostras.

É importante ressaltar que, quanto maior a conversão do biodiesel, menor será a quantidade de glicerina produzida. Logo, verifica-se que a mistura algodão e coco apresenta quantidade menor de glicerina em relação aos outros óleos.

Tabela 3 – Valores de taxa de conversão de biodiesel.

Óleo vegetal de origem	Conversão (%)
Óleo de algodão	79,50
Óleo de palma 3:1	79,50
Óleo de soja e algodão	88,05
Óleo de soja e coco	88,54
Óleo de palma 6:1	88,58
Óleo de coco	91,92
Óleo de algodão e coco	93,16

Caracterização físico-química

A resolução ANP nº 45, de 2014, estabelece um intervalo aceitável de viscosidade dos biodieseis de 3,0 a 6,0 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ (BRASIL, 2014). Na análise experimental, verificou-se que todos os combustíveis testados estavam de acordo com essa resolução.

Conforme a Tabela 4, é possível observar que a viscosidade do óleo de palma 6:1 é superior à dos demais óleos (coco, algodão, algodão e coco, soja e coco e soja e algodão) em razão do tamanho da cadeia carbônica (ácido oleico — C18:1 e ácido palmítico — C16:0) e da presença de apenas uma insaturação no ácido oleico, que é um dos ácidos majoritários desse óleo. A mistura soja e algodão apresentou viscosidade inferior à do óleo de palma, pois este possui em sua composição, majoritariamente, os ácidos linoleicos, com duas insaturações, e o oleico, com uma insaturação, justificando

a redução da viscosidade. A viscosidade do biodiesel de coco atingiu o menor valor, pois sua cadeia carbônica é menor do que a dos demais biodieseis.

Com relação à massa específica, a resolução ANP nº 45, de 2014, determina que o biodiesel deve apresentar valores entre 850 e 900 $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ (BRASIL, 2014). No presente trabalho, utilizando a metodologia citada, verificou-se que todos os combustíveis avaliados estavam de acordo com essa normativa.

Segundo a Tabela 5, é possível verificar que o biodiesel produzido por meio da mistura algodão e soja apresentou a maior massa específica, 883,11 $\text{kg}.\text{m}^{-3}$, justificada pela estrutura da molécula, pois, quanto maior a cadeia carbônica (ácido linoleico — C18:2 e ácido oleico — C18:1), maior é sua massa específica.

Tabela 4 – Resultado da análise da viscosidade cinemática dos biodieseis.

Biodiesel	Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)
Coco	3,1217
Algodão	4,2198
Algodão e coco	3,4844
Soja e coco	3,4644
Soja e algodão	4,3248
Palma 3:1	4,8967
Palma 6:1	5,3942

Tabela 5 – Massa específica dos biodieseis.

Biodiesel	Massa específica ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
Coco	872,01
Algodão	882,92
Algodão e coco	878,05
Soja e algodão	883,11
Soja e coco	877,31
Palma 3:1	861,54
Palma 6:1	861,82

Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas: biodiesel de óleo de algodão

A amostra do biodiesel proveniente do óleo de algodão utilizada nesta pesquisa apresenta elevados teores de ácidos graxos insaturados. No perfil cromatográfico da amostra, os sinais de interesse estão compreendidos no intervalo de 13 a 23 minutos de retenção. De acordo com a Tabela 6 e com a Figura 1, os ácidos que mais

contribuíram foram os ácidos linoleico e oleico, como os de maior área, e esse resultado coincide com a composição química do óleo de algodão, conforme a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 482, de 23 de setembro de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) (BRASIL, 1999).

Tabela 6 – Ácidos graxos do biodiesel de óleo de algodão.

Ácido graxo	Nomenclatura	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Anvisa (g/100 g) (BRASIL, 1999)
C12:0	Láurico	13,7	1,76	< 0,1
C14:0	Mirístico	16,5	1,41	0,4–2,0
C16:0	Palmítico	19,2	14,25	17,0–31,0
C18:1	Oleico	21,6	32,09	13,0–44,0
C18:2	Linoleico	21,7	32,96	33,0–59,0
C18:3	Linolênico	21,8	5,64	0,1–2,1
C18:0	Esteárico	22,1	10,88	1,0–4,0

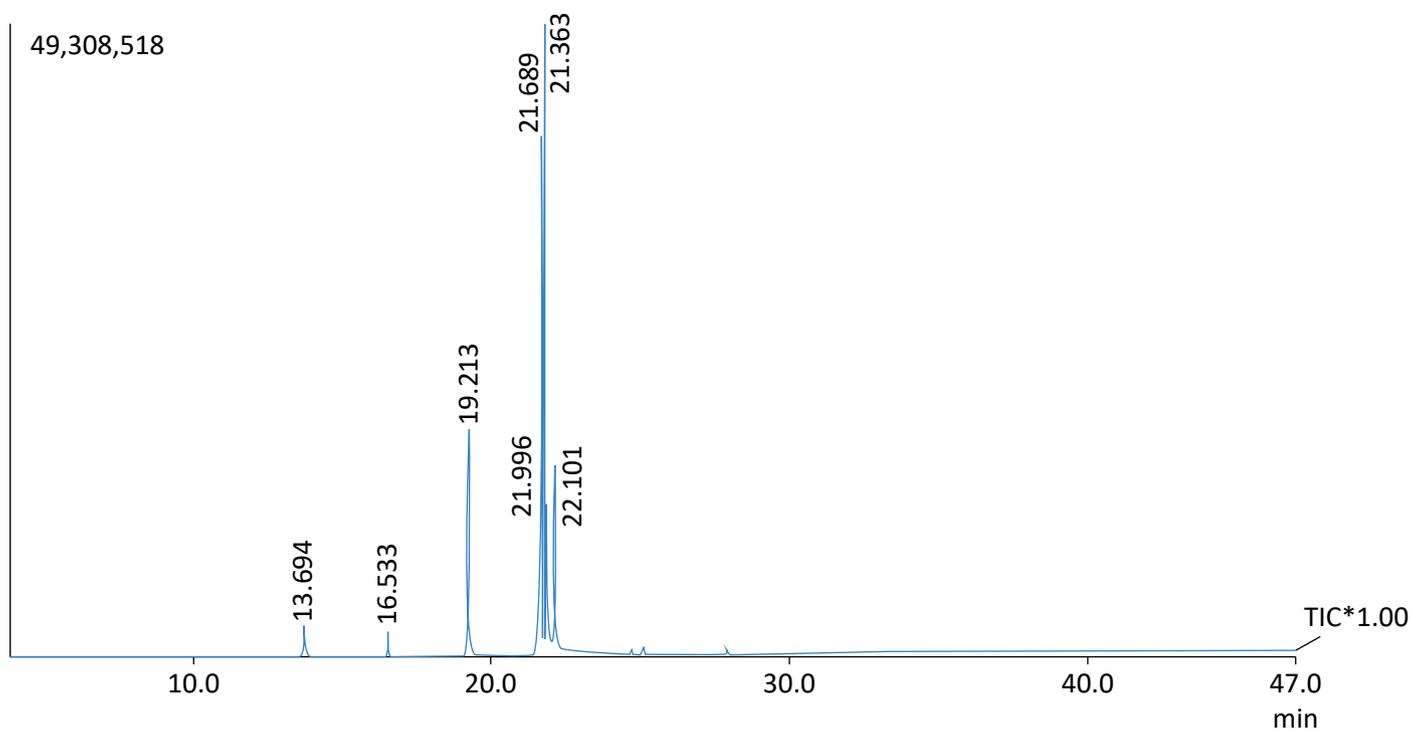


Figura 1 – Cromatograma do biodiesel metílico de óleo de algodão.

Biodiesel de óleo de coco

O cromatograma de uma amostra de biodiesel metílico de óleo de coco apresenta, no intervalo compreendido entre 7 e 23 minutos, os tempos de retenção dos ésteres graxos que mais contribuíram para a composição do biodiesel de óleo de coco (Figura 2). Diante desses resultados, apresentados na Tabela 7, pode-se verificar que o biodiesel de coco possui os ácidos láurico e

mirístico como os de maior área, correspondendo às expectativas experimentais.

Na Tabela 7 é possível observar que os ácidos obtidos por meio da cromatografia gasosa (Figura 2) são semelhantes à composição do óleo de coco estabelecida pela resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999, da Anvisa (BRASIL, 1999).

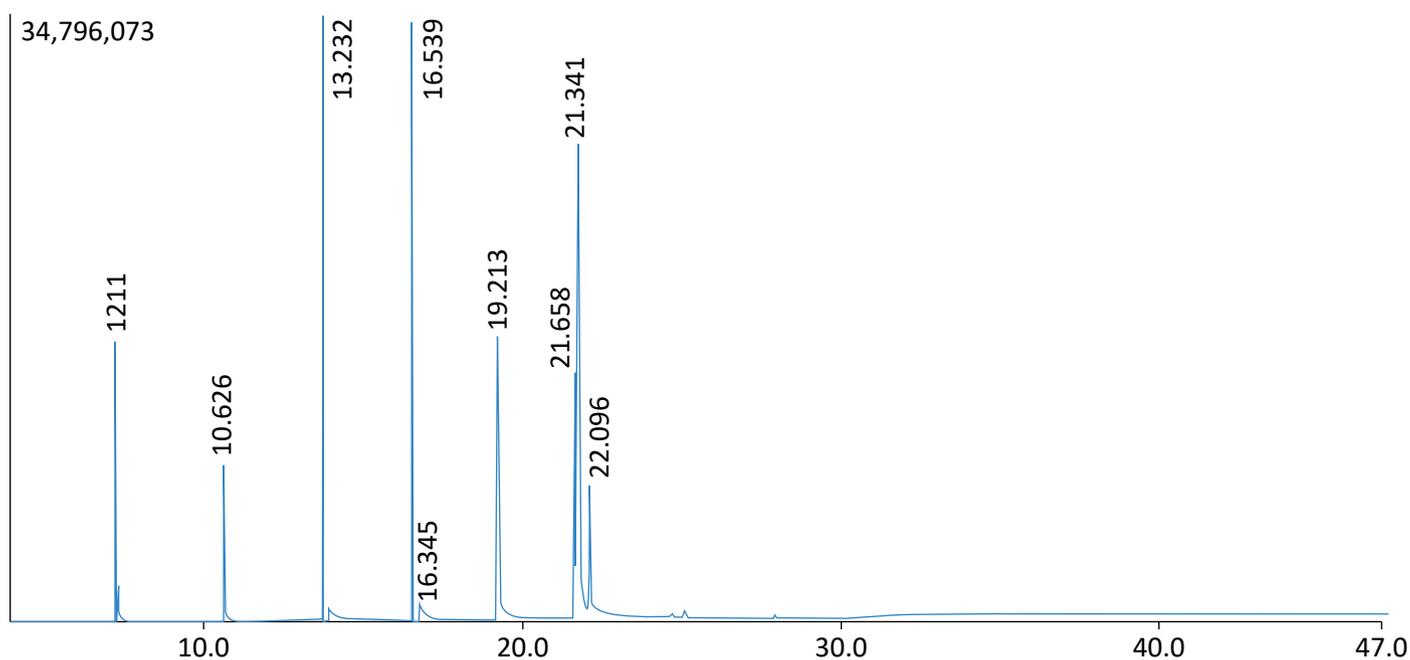


Figura 2 – Cromatograma do biodiesel metílico de óleo de coco.

Tabela 7 – Ácidos graxos do biodiesel de óleo de coco.

Ácidos graxos	Nomenclatura	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Anvisa (g/100 g) (BRASIL, 1999)
C8:0	Caprílico	7,2	10,85	5–10,0
C10:0	Cáprico	10,6	7,52	4,5–8,0
C12:0	Láurico	13,7	16,59	43,0–51,0
C14:0	Mirístico	16,5	16,34	16,0–21,0
C16:0	Palmítico	19,2	15,45	7,5–10,0
C18:0	Estearíco	21,6	6,43	2,0–4,0
C18:1	Oleico	21,7	9,03	5,0–10,0
C18:2	Linoleico	22,1	2,05	-

Biodiesel de óleo de algodão e coco

No perfil cromatográfico da amostra, os sinais de interesse estão compreendidos no intervalo de 7 a 23 minutos de retenção (Figura 3). Diante desses dados, pode-se verificar que a mistura algodão e coco possui os ácidos láurico e oleico, característicos do óleo de al-

godão e de coco, respectivamente, como os de maior área, correspondendo às expectativas experimentais. Na Tabela 8 e na Figura 3, é possível observar que os ácidos obtidos por meio da cromatografia gasosa são semelhantes à composição do óleo de algodão e coco.

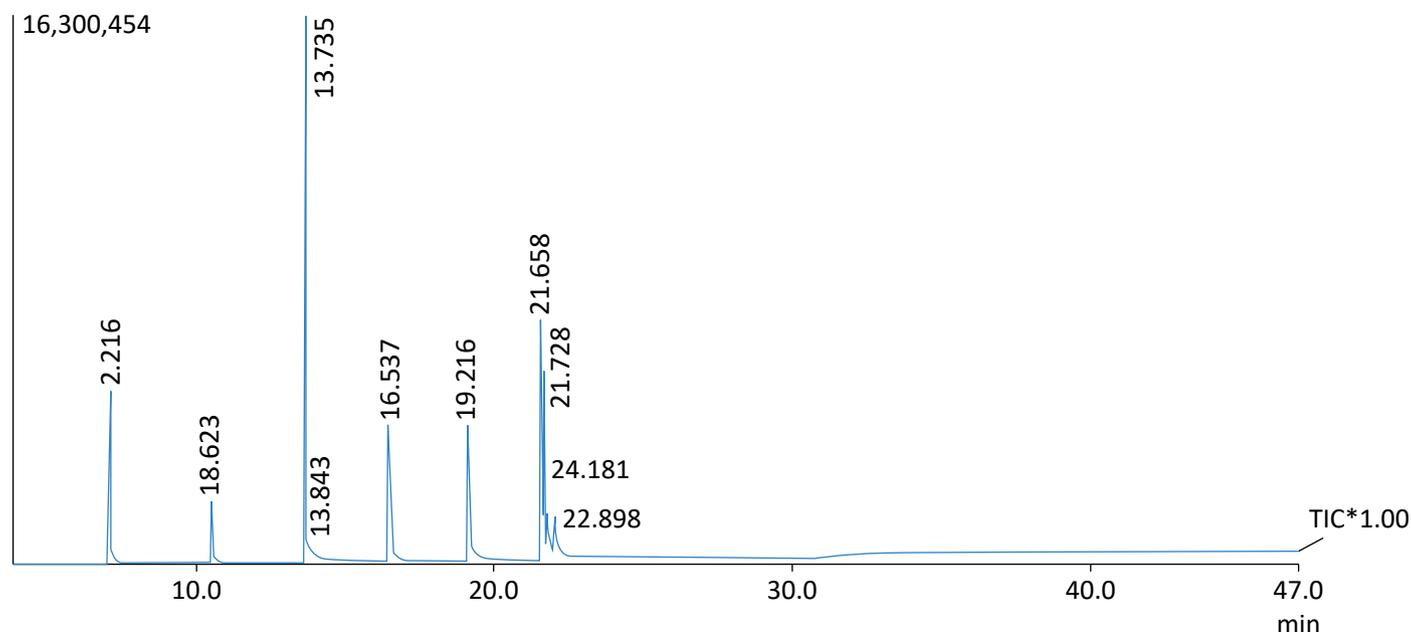


Figura 3 – Cromatograma do biodiesel metílico de óleo de algodão e coco.

Tabela 8 – Ácidos graxos do biodiesel de óleo de algodão e coco.

Ácido graxo	Nomenclatura	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Anvisa (g/100 g) (Coco) (BRASIL, 1999)	Anvisa (g/100 g) (Algodão) (BRASIL, 1999)
C08:0	Caprílico	7,216	10,26	5,0–10,0	1,0–4,0
C10:0	Cáprico	10,627	4,25	4,5–8,0	-
C12:0	Láurico	13,735	34,45	43,0–51,0	-
C14:0	Mirístico	16,537	13,26	16,0–21,0	0,4–2,0
C16:0	Palmítico	19,216	12,94	7,5–10,0	17,0–31,0
C18:0	Esteárico	21,658	2,17	2,0–4,0	1,0–4,0
C18:1	Oleico	21,728	14,47	5,0–10,0	13,0–44,0
C18:2	Linoleico	21,775	7,20	1,0–2,5	33,0–59,0
C18:3	Linolênico	22,098	1,00	-	0,1–2,1

Biodiesel de óleo de palma

No cromatograma correspondente à amostra de biodiesel metílico de óleo de palma (Figura 4), pode-se observar que no intervalo entre 16 e 22 minutos se encontram os sinais relacionados aos ésteres graxos que mais contribuem para a composição do biodiesel de

óleo de palma. Comparando os dados experimentais com os dados da Anvisa (BRASIL, 1999), existe concordância em relação às maiores composições, que foram os ácidos oleico e palmítico, como os de maior área, presentes na amostra (Tabela 9).

Biodiesel de óleo de soja e algodão

No perfil cromatográfico do biodiesel produzido por meio da mistura de óleo de soja e óleo de algodão, os

sinais de interesse estão compreendidos no intervalo de 15 a 20 minutos de retenção (Figura 5). Diante des-

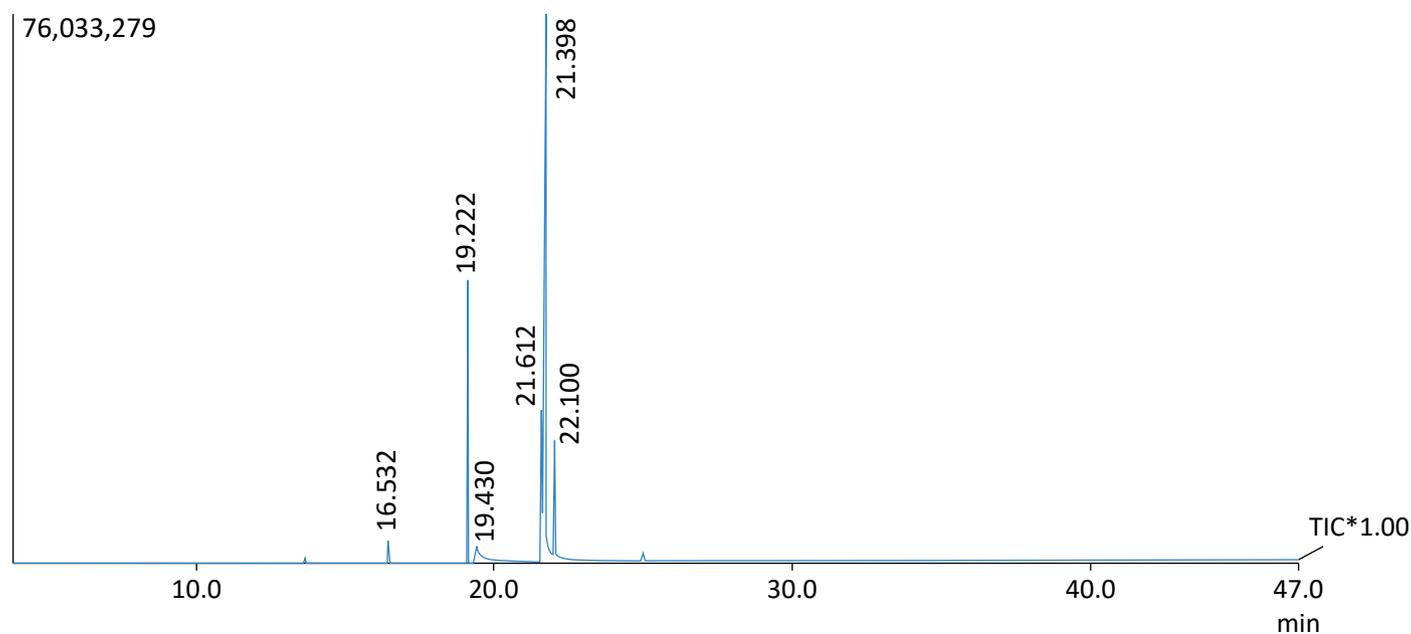


Figura 4 – Cromatograma de biodiesel metílico de óleo de palma.

Tabela 9 – Ácidos graxos do biodiesel de óleo de palma.

Ácido graxo	Nomenclatura	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Anvisa (g/100 g) (BRASIL, 1999)
C14:0	Mirístico	16,532	0,82	0,5–2
C16:0	Palmítico	19,222	16,72	35–47
C18:0	Estearico	22,100	8,23	3,5–6,5
C18:1	Oleico	21,798	64,39	36–47
C18:2	Linoleico	21,672	9,34	6,5–15

ses dados, pode-se verificar que a mistura soja e algodão apresenta os ácidos mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico, característicos dos óleos de soja e algodão, como os de maior área, correspondendo às

expectativas experimentais. Na Tabela 10 e na Figura 5, é possível observar que os ácidos obtidos por meio da cromatografia gasosa são semelhantes à composição do óleo de soja e algodão.

Biodiesel de óleo de soja-coco

No perfil cromatográfico do biodiesel produzido por meio da mistura de óleo de soja e óleo de coco, os sinais de interesse estão compreendidos no intervalo de 7 a 20 minutos de retenção (Figura 6), com predominância no intervalo entre 12 e 19 minutos. Diante desses dados, pode-se verificar que a mistura soja e coco

possui, em sua maioria, os ácidos láurico, palmítico, oleico e linoleico, característicos dos óleos de soja e coco, correspondendo às expectativas experimentais. Na Tabela 11 e na Figura 6, é possível observar que os ácidos obtidos por intermédio da cromatografia gasosa são semelhantes à composição do óleo de soja e coco.

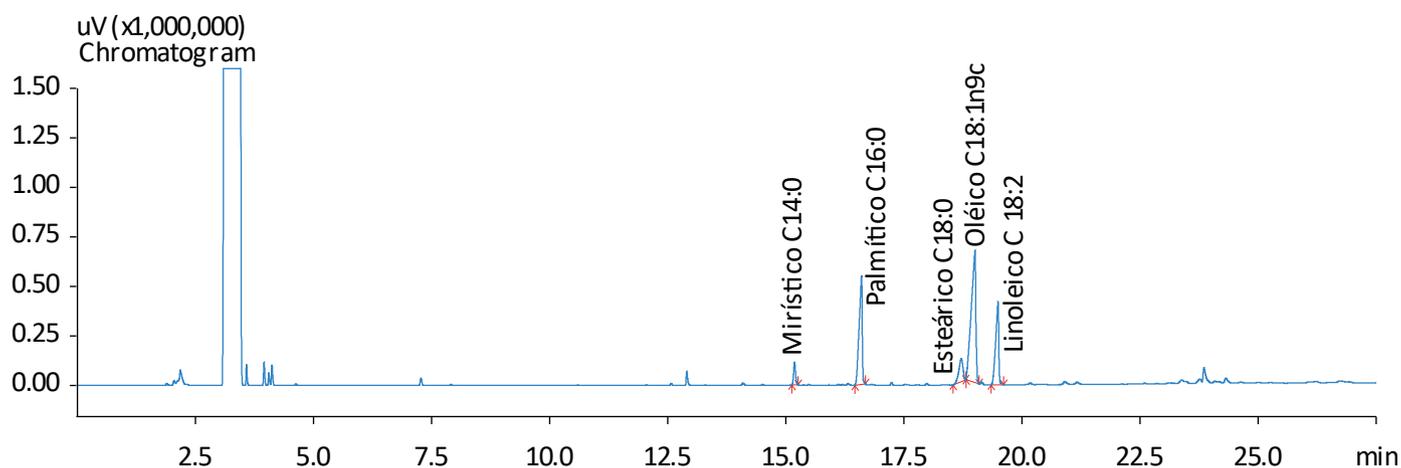


Figura 5 – Cromatograma de biodiesel metílico de óleo de soja e algodão.

Tabela 10 – Ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja e algodão.

Ácido graxo	Nomenclatura	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Anvisa (g/100 g) (Soja) (BRASIL, 1999)	Anvisa (g/100 g) (Algodão) (BRASIL, 1999)
C14:0	Mirístico	15,189	3,31	0,5	0,4–2,0
C16:0	Palmítico	16,607	24,93	7,0–14,0	17,0–31,0
C18:0	Esteárico	18,720	7,19	1,4–5,5	1,0–4,0
C18:1	Oleico	19,009	45,52	19,0–30,0	13,0–44,0
C18:2	Linoleico	19,497	19,03	44,0–62,0	33,0–59,0

Anvisa: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que, em relação à caracterização físico-química, há viabilidade de produção de todos os biodieseis estudados, visto que todos eles apresentaram características em conformidade com as necessidades mínimas presentes na resolução ANP nº 45, de 2014. Em relação à caracterização do biodiesel, por meio da técnica de RMN H^1 , foi possível obter os rendimentos de reação de transesterificação de cada matéria-prima. Os valores encontrados foram: para o óleo de coco, 91,92%; no óleo de algodão, 79,50%; no algodão e coco, 93,16%; no óleo de soja e algodão, 88,05%; no óleo soja e coco, 88,54%; para o

óleo de palma 3:1, 79,50%; e para o óleo de palma 6:1, 88,58%. Na cromatografia gasosa, verificaram-se os ácidos graxos presentes em cada biodiesel produzido por diferentes matérias-primas. Os resultados cromatográficos mostram que, no biodiesel de óleo de palma, os ácidos predominantes foram o palmítico e o oleico. No óleo de coco, o ácido em maior quantidade foi o láurico. Já no óleo de algodão, os principais ácidos obtidos foram o linoleico e o oleico. Por fim, para o óleo de algodão e coco, os ácidos principais foram o láurico e o oleico. Esses resultados apresentam concordância com a resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014.

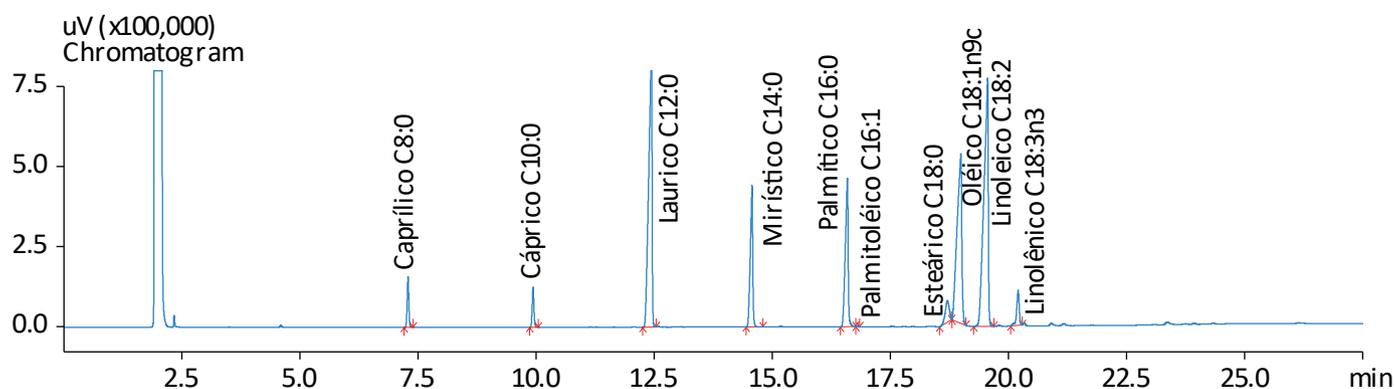


Figura 6 – Cromatograma de biodiesel metílico de óleo de soja e coco.

Tabela 11 – Ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja e coco.

Ácido graxo	Nomenclatura	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Anvisa (g/100 g) (Soja) (BRASIL, 1999)	Anvisa (g/100 g) (Coco) (BRASIL, 1999)
C08:0	Caprílico	7,285	2,20	-	5,0–10,0
C10:0	Cáprico	9,935	1,88	-	4,5–8,0
C12:0	Láurico	12,443	24,02	-	43,0–51,0
C14:0	Mirístico	14,573	8,85	0,5	16,0–21,0
C16:0	Palmítico	16,594	10,68	7,0–14,0	7,5–10,0
C18:0	Estearíco	18,714	2,19	1,4–5,5	2,0–4,0
C18:1	Oleico	18,998	20,39	19,0–30,0	5,0–10,0
C18:2	Linoleico	19,565	27,43	44,0–62,0	1,0–2,5
C18:3	Linoléico	20,212	2,30	4,0–11,0	

Anvisa: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

REFERÊNCIAS

- ARANSIOLA, E.F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKHU-OMOREGBE. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276-297, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
- BARABAS, I.; TODORUT, I.A. Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel-diesel-bioethanol blends. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 12, p. 5767-5774, 2011. <https://doi.org/10.1021/ef2007936>
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Dispõe sobre regulamento técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. *Diário Oficial da União*, 1999.
- _____. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. *Diário Oficial da União*, 2014.
- ENWEREMADU, C.C.; RUTTO, H.L.; PELEOWO, N. Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of shea butter. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 79, p. 142-146, 2011.
- FAGUNDES, C.A.M. *Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja*. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Porto Alegre, 2011.
- GAMA, P.E.; SAN GIL, R.A.S.; LACHTER, E.R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. *Química Nova*, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000900007>
- ISLAM, S.; AHMED, A.S.; ISLAM, A.; AZIZ, S.A.; XIAN, L.C.; MRIDHA, M. Study on emission and performance of diesel engine using castor biodiesel. *Journal of Chemistry*, v. 2014, 2014. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/451526>
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36-59, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- 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.
- MARQUES, M.V.; NACIUK, F.F.; MELLO, A.M.S.; SEIBEL, N.M.; FONTOURA, L.A.M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400039>
- MIRANDA, G.R.; LISBOA, H.M.; MEIER, H.F.; VIEIRA, M. M.; HARTMANN, E.M. Avaliação das emissões de CO, NO, NO_x, e SO₂ provenientes da combustão, em motor cilíndrico, de misturas de diesel e biodiesel de óleo de fritura. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, v. 7, n. 2, p. 33-43, 2014. <http://dx.doi.org/10.18316/1180>
- MORAIS, F.R.; LOPES, C.S.; LIMA NETO, E.G.; RAMOS, A.L.D; SILVA, G. Influência da Temperatura e Razão Molar na Produção Contínua de Biodiesel. *Scientia Plena*, v. 9, n. 10, 2013.
- OLIVEIRA, D.M.; ONGARATTO, D.P.; FONTOURA, L.A.M.; NACIUK, F.F.; SANTOS, V.O.B.; KUNZ, J.D.; MARQUES, M.V.; SOUZA, A.O.; PEREIRA, C.M.P.; SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Química Nova*, v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000500021>

RICO, J.A.P.; SAUER, I.L. A review of Brazilian biodiesel experiences. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 513-529, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.028>

RINCÓN, L.E.; JARAMILLO, J.J.; CARDONA, C.A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy*, v. 69, p. 479-487, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.058>

RUSCHEL, C.F.C.; FERRÃO, M.F.; SANTOS, F.P.; SAMIOS, D. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental Doehlert. *Química Nova*, São Paulo, v. 39, n. 3, p. 267-272, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160018>

SADEQ, A.M.; BASSIONY, M.A.; ELBASHIR, A.M.; AHMED, S.F.; KHRAISHEH, M. Combustion and emissions of a diesel engine utilizing novel intake manifold designs and running on alternative fuels. *Fuel*, v. 255, p. 115769, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115769>

SHAHIR, V.K.; JAWAHAR, C.P.; SURESH, P.R. Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 686-697, 2015.

TEBAS, S.O.G.; PEREIRA, A.F.; SILVA, P.H.A.; PINHEIRO, P.F.; PINHEIRO, C.A.; BARAÑANO, A.G. Obtenção de biodiesel. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 4, n. 1, p. 100-104, 2017. <http://dx.doi.org/10.5151/SEQUFES2016-023>

TOMASEVIC, A.V.; MARINKOVIC, S.S. Methanolysis of used frying oils. *Fuel Processing Technology*, v. 81, n. 1, p. 1-6, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00096-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00096-6)

VIEIRA, J.S.C.; SOUSA, T.L.; ROSAS, L.S.; LIMA, A.L.; RONCONI, C.M.; MOTA, C.J.A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; SURYA UNNI, K.; MOHAMMED AKBAR, P. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 136-153, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>

