

OBTENÇÃO DE BODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO EM DOIS ESTÁGIOS E SUA CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA: ÓLEOS E GORDURAS EM LABORATÓRIO DE QUÍMICA ORGÂNICA

Diogo Müller de Oliveira, Diego Paulo Ongaratto, Luiz Antonio Mazzini Fontoura*, Fabrício Fredo Naciuk, Vinícius Oliveira Batista dos Santos, Jéssica Danieli Kunz e Marcelo Volpato Marques

Departamento de Engenharia de Processos, Fundação de Ciência e Tecnologia, Rua Washington Luiz, 675, 90010-460 Porto Alegre – RS / Curso de Química, Universidade Luterana do Brasil, Rua Farrroupilha, 8001, 92425-900 Canoas – RS, Brasil

Alexander Ossanes de Souza e Claudio Martín Pereira de Pereira

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário, Capão do Leão, s/n, 96010-900 Pelotas – RS, Brasil

Dimitrios Samios

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 10/9/12; aceito em 16/11/12; publicado na web em 6/3/13

TRANSESTERIFICATION DOUBLE STEP PROCESS FOR BODIESEL PREPARATION AND ITS CHROMATOGRAPHIC CHARACTERIZATION: OILS AND FATS IN PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY. Methanolic transesterification of oils and fats was carried out in a two steps procedure, under basic and acidic catalysis. Palm, soybean, canola, corn, rice, grapeseed, sunflower, peanut, pequi and olive oils, besides tallow and lard were used as feedstock. Specific gravity, relative viscosity, thin layer chromatography and gas chromatography were used to characterize the biodiesel. Biodiesel was obtained in high yield and purity. Results were used to discuss the following key-concepts: 1 – triglycerides, composition and properties; 2 – nucleophilic acyl substitution under basic and acid conditions, 3 – thin layer chromatography, 4 – gas chromatography and its quantitative methods.

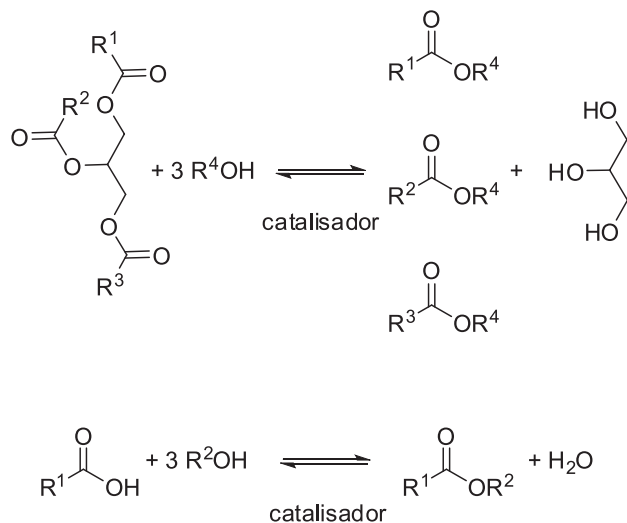
Keywords: biodiesel; chromatography; oils and fats.

INTRODUÇÃO

O biodiesel, hoje, assim como outros biocombustíveis, é uma realidade e sua produção e consumo vem crescendo no mundo inteiro. No Brasil, sua adição ao diesel fóssil tornou-se obrigatória em 2008. Hoje, é usado na proporção de 5% no combustível comercializado no país. Informações sobre este assunto são veiculadas constantemente em todos os meios de comunicação. Como tema de estudo, o biodiesel oferece oportunidade de contextualizar um largo espectro de tópicos em diferentes áreas, incluindo energia, meio ambiente, tecnologia química, análise e síntese orgânica, apenas como exemplos.

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres obtidos por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de triglicérides, Esquema 1. Sua principal aplicação é como combustível, podendo substituir parcial ou totalmente o diesel em motores com ignição por compressão.¹⁻⁷

Como combustível, o biodiesel apresenta diversas características vantajosas quando comparado com o diesel. Do ponto de vista ambiental, é livre de compostos de enxofre e aromáticos, tem uma menor contribuição no efeito estufa, é biodegradável e obtido a partir de fontes renováveis. Com relação aos aspectos econômicos, pode diminuir a dependência dos países importadores de petróleo daqueles que o produzem e estimular a produção agrícola e o desenvolvimento rural. No que diz respeito ao desempenho, o biodiesel apresenta maiores ponto de fulgor, número de cetano e poder lubrificante. Por fim, pode ser usado em motores com ignição por compressão sem que haja a necessidade de modificações mecânicas.¹⁻⁷ Evidentemente, há algumas desvantagens. O poder calorífico, isto é, a quantidade de energia gerada na queima por unidade de massa do combustível, é menor do que no diesel. Além disso, degrada-se por oxidação com facilidade e



Esquema 1. Obtenção de ésteres graxos por transesterificação de triglicérides (superior) e por esterificação de ácidos graxos (inferior)

tem a tendência de formar cristais a baixas temperaturas.⁸⁻¹⁰

A reação de transesterificação é uma substituição nucleofílica acílica^{1,3,4} e pode ocorrer sob condições ácidas ou alcalinas. Vários óleos e gorduras podem ser usados como matérias-primas.¹⁻⁶

Diversas atividades de laboratório para o ensino de graduação têm sido propostas na literatura incluindo a obtenção e caracterização do biodiesel. Óleos de soja,¹¹⁻¹⁴ girassol,¹¹ milho,^{11,15} amendoim,¹⁶ oliva,¹⁷ pinhão-manso,¹⁸ canola¹⁹ e residual^{13,15,20} têm sido empregados. Álcool metílico tem sido o mais usado,^{11-13,16-21} embora alcoóis etílico¹⁴ e *n*-propílico¹⁵ tenham também sido sugeridos. Catalises alcalina com NaOH,^{11,14,16,21} KOH^{12,13,19,20} e K₂CO₃,¹⁸ e ácida com H₂SO₄¹⁵ foram

*e-mail: lmazzini@uol.com.br

reportadas. Além disso, a combinação dos dois processos usando H_2SO_4 seguido de CH_3ONa também foi descrita.¹⁷ Além do aquecimento convencional, a técnica de micro-ondas foi ainda sugerida.¹⁹ Nestas propostas, o biodiesel foi caracterizado por RMN- 1H ,^{11-13,15,19} IV,^{11,18} calor de combustão e ponto de névoa,¹⁶ glicerina livre e total,¹⁷ ponto de fulgor,²⁰ densidade,^{12,20} e, ainda, cromatografia de camada delgada^{12,13} e viscosidade relativa.^{11,14,15,18} Entretanto, apesar desta larga aplicação da reação de obtenção de biodiesel em aulas experimentais da graduação, as avaliações da pureza e da composição jamais foram exploradas.

Neste trabalho, são apresentadas propostas de aulas experimentais em que os alunos obtêm biodiesel metílico a partir de diversas matérias-primas e também determinam a sua composição e pureza por cromatografia em fase gasosa. Além disso, a conversão dos triglicerídeos em ésteres graxos pode, ainda, ser facilmente confirmada por cromatografia de camada delgada, massa específica e viscosidade relativa.

A literatura é bastante rica e materiais bibliográficos são facilmente encontrados, facilitando ao professor a introdução do tópico e sua contextualização e auxiliando aos estudantes na compreensão do experimento e na elaboração de relatórios. São inúmeros os artigos, as revisões e as notas técnicas compreendendo temas como energia,^{22,23} óleos e gorduras,²⁴⁻²⁶ biodiesel,^{1-7,27-29} transesterificação,^{1-5,27-29} catálise,^{2,30} história,^{5,28} propriedades, métodos analíticos e especificações,^{4,8-10,31,32} cromatografia³³⁻³⁸ e glicerol,³⁹⁻⁴¹ apenas como alguns exemplos.

O procedimento experimental envolve um grande número de operações incluindo refluxo, evaporação à pressão reduzida, filtração, lavagem, titulação e cromatografia de camada delgada, entre outras.

No laboratório, os estudantes sintetizaram e caracterizaram biodieséis de óleos de palma, soja, canola, milho, arroz, uva, amendoim, girassol, pequi e oliva, além de sebo e banha. As transesterificações foram conduzidas em duas etapas consecutivas, usando KOH seguido de H_2SO_4 como catalisadores. Os procedimentos e resultados permitiram a discussão dos seguintes tópicos: óleos e gorduras, fontes, composição e propriedades; substituições nucleofílicas acílicas sob condições alcalinas e ácidas; cromatografia de camada delgada e sua aplicação no acompanhamento de reações; e cromatografia gasosa e seus métodos quantitativos (normalização de áreas e padronização interna).

PARTE EXPERIMENTAL

O procedimento experimental foi testado em cinco turmas de Análise e Síntese Orgânica do curso de Química (ULBRA, Canoas) e em atividades de extensão em diversas ocasiões. As atividades foram

realizadas individualmente ou em grupos de dois ou três estudantes em duas aulas práticas de 3 h. Os dados foram tratados e discutidos em uma aula adicional. Cada grupo utilizou uma matéria-prima diferente. Na 1ª aula, a transesterificação foi conduzida. O metanol e o triglicerídeo foram aquecidos a 65 °C na presença de KOH por 1 h. Na sequência, uma solução de H_2SO_4 em metanol foi adicionada sobre a mistura reacional, a qual foi mantida no aquecimento por 1 h adicional, segundo o protocolo original de Samios e colaboradores.⁴² Durante o período de refluxo, os estudantes determinaram o índice de acidez dos triglicerídeos. Aqueles grupos que utilizaram óleos ainda estimaram sua massa específica. Na segunda aula, as demais atividades foram realizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O procedimento de transesterificação é simples e não ofereceu dificuldade aos estudantes. A metodologia associa a rapidez da catálise alcalina com a alta conversão da catálise ácida. A inversão de pH permite a esterificação dos sabões eventualmente formados na primeira etapa e torna a separação do biodiesel e da glicerina mais fácil.

A análise por cromatografia de camada delgada (CCD) evidencia a conversão da matéria-prima no produto desejado. Soluções de biodiesel e triglicerídeo foram separadamente preparadas e aplicadas lado a lado na cromatoplaça de silicagel, a qual foi eluída com uma mistura de hexano, éter etílico e HOAc (80:19:1) e revelada sob vapor de I_2 .⁴³ Nestas condições, biodiesel e triglicerídeo apresentaram fatores de retenção (R_f) de 0,8 e 0,7, respectivamente. Em todos os casos não se observou a presença da matéria-prima no produto, o que indica alta conversão e pureza elevada.

Valores típicos dos resultados experimentais obtidos pelos estudantes são apresentados na Tabela 1. As propriedades foram determinadas em triplicata e expressas com intervalos de confiança de 95%.

O índice de acidez (IA) é a quantidade de base, expressa como miligramas de KOH por grama de amostra, necessária para titular o triglicerídeo e está relacionado com a presença de ácidos graxos livres no óleo ou na gordura.⁴⁴ O índice de acidez deve ser suficientemente baixo para que não haja o consumo do catalisador na etapa alcalina da transesterificação promovendo a formação de sabão.² Em alguns casos, os estudantes tiveram dificuldade na visualização do ponto final da titulação, já que a amostra apresenta cor e a neutralização ocorre em sistema bifásico.

As massas específicas do óleo e do biodiesel foram estimadas em balões volumétricos de 10 mL. Os valores encontrados são semelhantes aos relatados na literatura,³² 915 e 870 kg m⁻³, respectivamente. A

Tabela 1. Resultados experimentais: índice de acidez da matéria-prima (IA_{TG}), massa específica da matéria-prima (ρ_{TG}) e do biodiesel (ρ_{BD}), viscosidade relativa (η_{REL}), pureza do biodiesel (P) e rendimento da reação (R)

Materia-prima	IA_{TG} / (mg KOH g ⁻¹)	ρ_{TG} / (kg m ⁻³)	ρ_{BD} / (kg m ⁻³)	η_{REL}	P / (%)	R / (%)
uva	0,20 ± 0,01	917 ± 3	882 ± 2	9,0 ± 0,4	96,3 ± 0,5	93,1
soja	0,069 ± 0,008	915 ± 1	879 ± 2	9,0 ± 0,6	100,9 ± 0,9	94,4
arroz	0,5 ± 0,2	917 ± 1	876 ± 5	9,4 ± 0,4	95,0 ± 2,6	90,5
canola	0,08 ± 0,02	915 ± 3	877 ± 2	9,3 ± 0,4	94,2 ± 2,9	85,3
milho	0,09 ± 0,04	917 ± 3	876 ± 2	8,9 ± 0,4	100,1 ± 1,4	89,4
girassol	0,0896 ± 0,0003	918 ± 8	875 ± 7	7,1 ± 0,3	87,8 ± 1,2	86,7
amendoim	0,08 ± 0,01	911 ± 3	865 ± 7	9,8 ± 0,4	96,9 ± 2,8	95,7
oliva	0,05 ± 0,02	910 ± 1	874 ± 4	7 ± 1	96,3 ± 1,6	90,0
palma	11,6 ± 0,2	-	871 ± 5	-	95,2 ± 4,6	91,3
pequi	2,2 ± 0,1	911 ± 1	971 ± 1	-	86,5 ± 3,0	90,9
banha	2,1 ± 0,1	-	871 ± 3	-	97,0 ± 3,1	95,4
sebo	2,56 ± 0,09	-	867 ± 1	-	97,6 ± 2,2	96,3

Resultados expressos em intervalos de confiança de 95%.

Tabela 2. Teor de ésteres graxos no biodiesel (%)

biodiesel	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros
uva	0,0	7,1	0,1	0,0	3,4	20,9	66,0	0,6	2,0
soja	0,1	10,5	0,1	0,0	2,0	24,9	53,4	4,6	4,6
arroz	0,2	21,3	0,1	0,0	1,2	36,7	37,2	1,2	2,1
canola	0,1	4,8	0,2	0,0	1,3	64,5	20,9	5,2	3,0
milho	0,0	11,9	0,1	0,0	1,2	35,9	49,3	0,0	1,6
palma	0,9	41,6	0,1	0,1	3,2	41,5	12,0	0,2	0,5
girassol	0,1	6,6	0,1	0,0	2,9	33,8	55,0	0,2	1,4
amendoim	0,1	8,3	0,0	0,0	0,5	62,4	21,9	0,7	6,1
oliva	0,4	18,4	4,8	0,0	4,8	34,4	31,7	3,8	1,8
pequi	0,1	37,1	1,4	0,0	0,7	57,8	1,7	0,2	1,0
banha	1,3	22,6	3,5	0,5	9,2	41,8	17,4	0,5	3,2
sebo	3,2	25,2	3,6	1,2	15,7	42,0	0,8	0,6	7,6

viscosidade relativa (η_{REL}) foi determinada como a razão dos tempos de escoamento do óleo e do biodiesel medidos em pipetas volumétricas de 5 mL.^{11,14,15} A viscosidade do óleo, como esperado, é cerca de 10 vezes superior à do biodiesel. Ambas as propriedades não se mostraram influenciadas pela natureza da matéria-prima.

A pureza (P) do biodiesel foi estimada como o teor de ésteres graxos por cromatografia gasosa com padronização interna e calibração por um ponto.⁴⁵ Os estudantes prepararam suas amostras, as quais foram encaminhadas para análise fora do período de aula. No encontro seguinte, em aula teórica, os cromatogramas foram devolvidos e os dados foram tratados e discutidos. Purezas superiores a 90% são normalmente observadas pelos estudantes. O rendimento (R) foi estimado como o produto da razão das massas de biodiesel e triglicerídeo com a pureza.

A composição do biodiesel foi determinada por normalização das áreas dos picos. Os picos foram identificados pelos tempos de retenção (t_R) por comparação com aqueles obtidos para padrões comerciais. Resultados típicos são apresentados na Tabela 2.

Os ácidos graxos ocorrem como ésteres da glicerina nos triglicerídeos e a composição não deve sofrer alteração durante a transesterificação. Assim, o teor de cadeias insaturadas no biodiesel pode ser utilizado para discutir a diferença de estado físico entre os óleos e as gorduras.^{4,24,25} Sebo e banha, por exemplo, sólidos à temperatura ambiente, apresentam cadeias insaturadas até 63%. Nos óleos, por outro lado, o teor destas cadeias sobe para a faixa de 75% no óleo de arroz e no azeite de oliva, chegando até 91% no óleo de canola. A composição foi também utilizada para a discussão do efeito do teor de cadeias insaturadas no ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade oxidativa.

O protocolo original de transesterificação foi recentemente otimizado pelos seus autores⁴⁶ e estendido à rota etílica.⁴⁷ As modificações, entretanto, não foram ainda testadas na disciplina.

O material suplementar apresenta o procedimento experimental detalhado e é acompanhado por um estudo dirigido no qual os seguintes temas foram introduzidos: o biodiesel, os triglicerídeos, a reação de transesterificação e técnicas cromatográficas. Ao final de cada experimento, são apresentadas questões para discussão de resultados. Há recomendação de literatura de fáceis acesso e compreensão.

CONCLUSÕES

O conjunto de atividades que compõe o experimento pode ser desenvolvido em duas aulas de laboratório, ficando parte das

discussões e a conclusão do projeto para uma aula teórica adicional. Os estudantes prepararam e caracterizaram biodieséis metílicos a partir de doze fontes de triglicerídeos. As diferenças de propriedades entre a matéria-prima e os ésteres graxos foram discutidas e utilizadas como evidências da transesterificação. Cromatografia gasosa foi utilizada na determinação da pureza e da composição dos biodieséis e, por consequência, também de suas matérias-primas. Os materiais utilizados, exceto na análise por cromatografia gasosa, são baratos e facilmente adquiridos. Aspectos como a natureza dos óleos e gorduras, a reação de transesterificação e a aplicação da cromatografia gasosa como técnica de análise quantitativa foram discutidos. Além disso, o experimento também oportuniza o debate sobre temas atuais como energia, sustentabilidade, meio ambiente e produção agrícola, entre outros.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os procedimentos experimentais e observações ao professor podem ser obtidos como material suplementar em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf e com acesso livre.

AGRADECIMENTO

À FAPERGS pela bolsa de iniciação tecnológica de D. M. de Oliveira e à PROPESQ/ULBRA pela bolsa de IC de V. O. B. dos Santos.

REFERÊNCIAS

- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
- Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
- Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 667.
- Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; da Silva, C. F. G.; Fontoura, L. A. M.; *Analytica* **2008**, *33*, 72.
- Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; dos Santos, W. L. P.; *Química Nova na Escola* **2008**, *28*, 3.
- Demirbas, A.; *Energy Conv. Manag.* **2008**, *49*, 2106.
- King, A. G.; Wright, M. W.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 202.
- Knothe, G.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1059.

9. Knothe, G.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 669.
10. Knothe, G.; *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1358.
11. Clarke, N. R.; Casey, J. P.; Brown, E. D.; Oneyrna, E.; Donaghy, K. J.; *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 257.
12. Géris, R.; dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1369.
13. Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1374.
14. Santos, A. P. B.; Pinto, A. C.; *Química Nova na Escola* **2009**, *31*, 58.
15. Bladt, D.; Murray, S.; Gitch, B.; Trout, H.; Liberko, C.; *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 201.
16. Akers, S. M.; Conkle, J. L.; Thomas, S. N.; Rider, K. B.; *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 260.
17. Bucholtz, E. C.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 296.
18. Behnia, M. S.; Emerson, D. W.; Steinberg, S. M.; Alwis, R. M.; Dueñas, J. A.; Serafino, J. O.; *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1290.
19. Miller, T. A.; Leadbeater, N. E.; *Chem. Educator* **2009**, *14*, 98.
20. Hoffman, A. R.; Britton, S. L.; Cadwell, K. D.; Waltz, K. A.; *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 197.
21. Meyer, S. A.; Morgenstern, M. A.; *Chem. Educator* **2005**, *10*, 130.
22. Goldenberg, J.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 582.
23. Vichi, F. M.; Mansor, M. T. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 757.
24. Vianni, R.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 400.
25. Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B.; *Analytica* **2007**, *27*, 60.
26. Merçon, F.; *Química Nova na Escola* **2010**, *32*, 78.
27. Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 531.
28. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2068.
29. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 768.
30. Cordeiro, C. S.; da Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 477.
31. Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
32. Canakci, M.; Sanli, H.; *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 431.
33. Faria, R. C. M.; Rezende, M. J. C.; Rezende, C. M.; Pinto, A. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1900.
34. Urioste, D.; Castro, M. B. A.; Biaggio, F. C.; de Castro, H. F.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 407.
35. Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; Mello, A. M. S.; Seibel, N. M.; Fontoura, L. A. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 978.
36. Visentainer, J. V.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 274.
37. Carvalho, M. S.; Mendonça, M. A.; Pinho, D. M. M.; Resck, I. S.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 763.
38. Froehner, S.; Leithold, J.; Lima Júnior, L. F.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2016.
39. de Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A.; *Analytica* **2007**, *26*, 56.
40. Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. L.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 639.
41. Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; de Lima, D. P.; *Quim. Nova*, **2011**, *34*, 306.
42. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 599.
43. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19.
44. Tubino, M.; Aricetti, J. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1073.
45. EN14103:2003; *Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents*, European Committee for Standardization: Brussels, 2003.
46. Guzzato, R.; de Martini, T. L.; Samios, D.; *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 2083.
47. Guzzato, R.; Defferrari, D.; Reznautt, Q. B.; Cadore, I. R.; Samios, D.; *Fuel* **2012**, *92*, 197.