

OBTENÇÃO DE BIODIESEL 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 Farroupilha, 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

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E ESTUDO DIRIGIDO

Neste projeto, você terá a oportunidade de obter biodiesel e caracterizá-lo. Siga as normas de segurança e a orientação do seu professor. Trabalhe na capela. Utilize avental e óculos de segurança.

Atenção: metanol, éter etílico e heptano são líquidos inflamáveis e tóxicos. Ácido sulfúrico, ácido acético glacial, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e iodo são corrosivos.

Junto com o procedimento experimental, você está recebendo um estudo dirigido. Busque a literatura sugerida e discuta as questões propostas com seus colegas. Há informações atualizadas no site da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis que podem ajudá-lo. Bom trabalho!

<http://www.anp.gov.br/?pg=61929&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1350161456419>

Biodiesel

Você sabia?

Biodiesel é um combustível de origem renovável composto por uma mistura de ésteres graxos, utilizado como substituinte parcial ou total ao diesel em motores com ignição por compressão. No Brasil, sua adição ao diesel fóssil tornou-se obrigatória em 2008. Hoje, é usado na proporção de 5% no combustível comercializado no país. 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. 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 tem a tendência de formar cristais a baixas temperaturas.

Saiba mais!

1. O que são biocombustíveis?
2. Quais são os principais biocombustíveis?

3. Qual é a posição do Brasil entre os países produtores de biodiesel?

Onde encontrar:

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.

Triglicerídeos

Você sabia?

O biodiesel é obtido normalmente a partir de triglicerídeos, os quais são os principais constituintes de óleos e gorduras. Estruturalmente, são ésteres do glicerol com ácidos graxos.

Saiba mais!

1. O que são ácidos graxos?
2. Quais são os principais ácidos graxos encontrados esterificados com a glicerina nos óleos e gorduras?
3. O que diferencia óleos e gorduras?
4. Qual a relação entre a insaturação das cadeias e o estado físico dos triglicerídeos?
5. Quais são as principais fontes de óleos e gorduras?
6. No Brasil, quais são as principais fontes de triglicerídeos utilizadas para a obtenção de biodiesel?

Onde encontrar?

Vianni, R.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 400.

Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B.; *Analytica* **2007**, *27*, 60.

Merçon, F.; *Química Nova na Escola* **2010**, *32*, 78.

I. Determinação do índice de acidez (IA) do triglicerídeo

1. Em um erlenmeyer de 250 mL, introduza 150 mL de álcool etílico e 2 gotas de solução de fenolftaleína.
2. Titule o álcool com NaOH aq. 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento da primeira coloração rosa permanente por 30 s.
3. Em um erlenmeyer de 250 mL, pese *ca* 50 g do triglicerídeo escolhido. Utilize a tabela abaixo para anotar os seus dados.
4. A seguir, introduza 50 mL do álcool etílico neutralizado no erlenmeyer.
5. Adicione 1 mL de solução de fenolftaleína.
6. Com agitação magnética, aqueça a mistura a aproximadamente 60 °C.
7. Titule com NaOH 0,1 N até o aparecimento de uma coloração rosa permanente por, ao menos, 30 s. Anote o volume de titulante consumido. Faça a análise em triplicata.

Para discutir

1. Complete a tabela com a massa em g de amostra e o volume em mL de solução do titulante consumido.
2. Em cada titulação, qual foi o número de mols (n) de NaOH consumido?
3. Se no lugar de NaOH, você tivesse utilizado KOH, qual massa de KOH em mg (M_{KOH}) teria sido consumida?
4. O índice de acidez (IA), por definição é a massa de KOH em mg consumida para neutralizar 1 g de amostra. Determine o IA de cada replicata e expresse o resultado como a média das três titulações.

titulação	1	2	3
m (g)			
V (mL)			
n (mol)			
M_{KOH} (mg)			
IA (mg KOH por g de amostra)			

5. Qual é a origem da acidez de sua amostra?

Onde encontrar?

Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
 Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; da Silva, C. F. G.; Fontoura, L. A. M.; *Analytica* **2008**, *33*, 72.
 Tubino, M.; Aricetti, J. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1073.

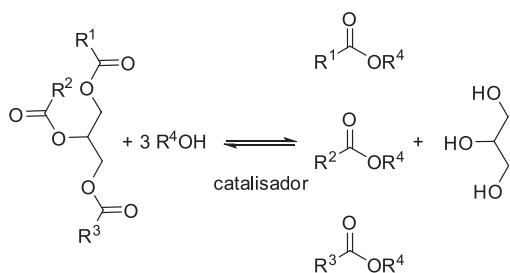
II. Determinação da massa específica do triglicerídeo

1. Tare um balão volumétrico de 10 mL e complete o volume até a marca com o triglicerídeo. Pese e calcule a massa específica (ρ). Faça a análise em triplicata. Anote os seus dados na tabela abaixo.

Óleo vegetal	M_1 (g)	M_2 (g)	M_3 (g)	ρ média (g mL ⁻¹)

A reação de transesterificação*Você sabia?*

Triglicerídeos são ésteres e, como tais, reagem com nucleófilos por mecanismos de substituição nucleofílica acílica. A reação de transesterificação é um exemplo. O éster reage com um álcool gerando um novo éster e um novo álcool. O Esquema 1S apresenta a obtenção de biodiesel por transesterificação de um triglicerídeo.



Esquema 1S. Obtenção de ésteres graxos por transesterificação de triglicerídeos

Ésteres são pouco reativos e a transesterificação, na ausência de um catalisador, é muito lenta. Bases como hidróxidos ou metóxidos de sódio ou potássio, ou, ainda, ácidos como o sulfúrico e o fosfórico podem ser utilizados como catalisadores.

Saiba mais!

1. Por que os ésteres são pouco reativos?

2. Apresente e discuta brevemente o mecanismo de uma transesterificação sob catálise alcalina.
3. Apresente e discuta brevemente o mecanismo de uma transesterificação sob catálise ácida.
4. Para que a transesterificação seja executada com catálise alcalina, é necessário que o índice de acidez seja baixo. Por quê?
5. Que vantagens e desvantagens a literatura apresenta para a obtenção de biodiesel por catálise alcalina ou ácida?
6. Que aplicações a literatura apresenta para a glicerina?

Onde encontrar:

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.
 Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
 de Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A.; *Analytica* **2007**, *26*, 56.
 Mota, C. J. A.; da Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. L.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 639.
 Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; de Lima, D. P.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 306.

III. Obtenção de biodiesel por transesterificação de um triglicerídeo

1. Realize a reação em capela.
2. Prepare um banho-maria em uma chapa de aquecimento provida de agitação magnética a 65-70 °C. Assegure-se que a temperatura esteja estável neste intervalo.
3. Pese *ca* 0,5 g de KOH em um béquer de 50 mL. Anote os seus dados na tabela abaixo.
4. Sobre o sólido, adicione 20 mL de álcool metílico. Agite até a dissolução completa do sólido.
5. Pese *ca* 50 mL de óleo e transfira para um balão de fundo redondo de 125 mL.
6. Adicione a solução alcoólica ao óleo.
7. Conecte um condensador de refluxo ao balão.
8. Aqueça a mistura no banho-maria, agitando-a vigorosamente por um período de 1 h.
9. Passado esse tempo, adicione ao balão, pela parte superior do condensador, uma mistura de 30 mL de álcool metílico e 0,75 mL de H₂SO₄.
10. Prossiga a reação por mais 1 h.
11. Ao final deste tempo, filtre a mistura à pressão reduzida.
12. Transfira o filtrado para um balão de 125 mL. Leve a mistura ao rotavapor para a eliminação do excesso de álcool.
13. Transfira a mistura para um funil de separação de 125 mL.
14. Aguarde 15 min pela separação completa das fases. Separe e pese a fase inferior, a glicerina.
15. Introduza 25 mL de água deionizada a 70 °C. Agite moderada e cuidadosamente a mistura. Não esqueça de aliviar a pressão interna abrindo ligeiramente a torneira durante o procedimento de lavagem.
16. Mantenha a mistura em repouso por 15 min. Separe a fase inferior.
17. Repita as etapas 15 e 16.
18. Transfira o biodiesel para um balão de fundo redondo e leve novamente ao rotavapor para eliminação da umidade.
19. Pese o biodiesel obtido.

triglicerídeo	
M_{KOH} (g)	
$M_{\text{óleo}}$ (g)	
$M_{\text{glicerina}}$ (g)	
$M_{\text{biodiesel}}$ (g)	

Para discutir

1. O álcool e o triglicerídeo são imiscíveis. Da mesma forma, os produtos obtidos também não se misturam. Discuta.
2. O que é o sólido separado por filtração?
3. O álcool utilizado em excesso é recuperado no rotavapor. Por que o álcool é usado em excesso?
4. Qual é a aparência dos produtos obtidos?
5. Por que o biodiesel deve ser lavado?
6. Qual foi a relação percentual em massa entre o biodiesel e o triglicerídeo?

IV. Determinação da massa específica do Biodiesel

1. Tare um balão volumétrico de 10 mL e complete o volume até a marca com o seu biodiesel. Pese e calcule a massa específica (ρ). Faça a análise em triplicata. Anote os seus dados na tabela abaixo.

Biodiesel	M_1 (g)	M_2 (g)	M_3 (g)	ρ média (g mL ⁻¹)

Para discutir

1. Que fatores afetam a massa específica do biodiesel?
2. Compare as massas específicas do biodiesel e do triglicerídeo utilizado. A que você atribui a diferença?
3. Qual é a faixa de massa específica aceita para o biodiesel? O valor que você encontrou está dentro desta faixa? Baseado nestas informações, você pode afirmar que teve sucesso em sua reação?

Onde encontrar:

Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1596.
Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; da Silva, C. F. G.; Fontoura, L. A. M.; *Analytica* **2008**, 33, 72.

V. Determinação da viscosidade relativa do Biodiesel

1. Com uma caneta marcador, trace uma linha horizontal próximo à ponta inferior de uma pipeta volumétrica de 5 mL.
2. Com o auxílio de uma pera de sucção, introduza o óleo na pipeta até acima da marca de volume.
3. Prenda a pipeta na posição vertical a um suporte para buretas.
4. Desconecte a pera da pipeta de modo a permitir o escoamento do líquido.
5. Acione o cronômetro no momento em que o líquido atravessar a marca superior da pipeta. Desligue o cronômetro quando o menisco atingir a marca inferior.
6. Anote o tempo na tabela abaixo.
7. Execute a medida em triplicata.
8. Lave a pipeta com pequena quantidade de heptano.
9. Aguarde a pipeta secar.
10. Repita o procedimento com uma amostra do seu biodiesel.
11. Expresse a viscosidade relativa (η_{REL}) como a razão entre os tempos médios de escoamento do óleo e do biodiesel.

t (s)	óleo	biodiesel
t_1		
t_2		
t_3		
$t_{médio}$		
η_{REL}		

Para discutir

1. Que fatores afetam a viscosidade do biodiesel?
2. Compare os tempos de escoamento do biodiesel e do triglicerídeo utilizado. A que você atribui a diferença?

Onde encontrar:

Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1596.
Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; da Silva, C. F. G.; Fontoura, L. A. M.; *Analytica* **2008**, 33, 72.

A cromatografia*Você sabia?*

Cromatografia corresponde a uma família de técnicas que tem por objetivo primário a separação dos componentes de uma mistura. O processo de separação baseia-se na disputa de duas fases chamadas de estacionária e móvel por cada um dos componentes da mistura. A cromatografia pode ser usada para análise quali e quantitativa.

Saiba mais!

1. O que é a cromatografia da camada delgada?
2. Qual o cuidado que se deve ter ao aplicar a amostra sobre a cromatoplaça?
3. Como se determina o fator de retenção?
4. Quais são as formas mais comuns de revelação da placa?
5. Quais são os principais componentes de um cromatógrafo gasoso?
6. Quais são as principais características das colunas capilares?
7. Quais são os principais detectores em cromatografia gasosa?
8. Quais são os gases de arraste normalmente utilizados?

Onde encontrar:

Degani, A. L. G.; Cass, Q. B. Vieira, P. C.; *Química Nova na Escola* **1998**, nº 7, 21.

VI. Cromatografia de camada delgada do biodiesel (CCD)

1. Prepare o eluente misturando 8 mL de heptano, 2 mL de éter etílico e 1 gota de ácido acético glacial.
2. Prepare a cuba para a CCD.
3. Em um tubo de ensaio, adicione 1 mL de heptano seguido por 1 gota do biodiesel.
4. Utilize o mesmo procedimento para preparar uma amostra da matéria-prima utilizada.
5. Aplique, com o auxílio de capilares, lado a lado em uma cromatoplaça, as amostras de triglicerídeo e de biodiesel.
6. Elua a placa.
7. Revele em câmara de iodo.
8. Represente abaixo a sua cromatoplaça após a revelação.
9. Determine os fatores de retenção (R_F) para matéria-prima e produto.

Para discutir

1. Há triglicerídeo residual no seu biodiesel?
2. O que ocorreria com os fatores de retenção do triglicerídeo e do biodiesel se a proporção de éter etílico fosse aumentada no eluente?

Onde encontrar:

Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 19.
Froehner, S.; Leithold, J.; Lima Júnior, L. F.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 2016.

VII. Determinação da pureza do biodiesel

Preparação da solução de heptadecanoato de metila ca 10 mg mL⁻¹ (padrão interno)

1. Pese com exatidão, diretamente para um balão volumétrico de 25 mL, uma massa de ca 250 mg de heptadecanoato de metila.
2. A seguir, adicione heptano ao balão até a marca. Homogeneíze a mistura.

Preparação da amostra

1. Pese com exatidão, diretamente para um frasco de 10 mL, uma massa de *ca* 250 mg de amostra.
2. A seguir, sobre a amostra, adicione 5 mL de solução padrão.
3. Homogeneíze.
4. Prepare a amostra em triplicata.

Análise cromatográfica

1. Obtenha com o seu professor as condições de análise cromatográfica.
2. Injete 3 vezes cada replicata.

Cromatógrafo/Detector	
Temperatura do injetor (°C)	
Coluna	
Vazão (mL min ⁻¹)	
Temperatura inicial - T _i (°C)	
Tempo na T _i (min)	
Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	
Temperatura final - T _f (°C)	
Tempo na T _f (min)	
Gás de arraste	
Temperatura do detector (°C)	
Split	
Volume injetado (μL)	

Expressão do resultado

1. Determine a pureza do biodiesel, expressa como teor de ésteres graxos metílicos, pela Equação 3,

$$\text{Teor de ésteres graxos(\%)} = \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI} \times V_{PI}}{M} \times 100 \quad (3)$$

na qual, *A* é a área total integrada entre os picos identificados como C14:0 e C24:1; *A_{PI}* é a área do pico identificado como padrão interno; *C_{PI}* é a concentração da solução de padrão interno em mg mL⁻¹; *V_{PI}* é o volume usado da solução de padrão interno no preparo da amostra em mL; *M* é a massa de amostra em mg.

Utilize *A* e *A_{PI}* como a média de três injeções.

2. Expresse o resultado com uma casa decimal.

Replicata	1	2	3
t _R (min) PI			
A ₁ ^{1ª injeção}			
A ₂ ^{2ª injeção}			
A ₃ ^{3ª injeção}			
A			
A _{PI1} ^{1ª injeção}			
A _{PI2} ^{2ª injeção}			
A _{PI3} ^{3ª injeção}			
A _{PI}			
C _{PI} (mg mL ⁻¹)			
V _{PI} (mL)			
M (mg)			
Teor de ésteres graxos (%)			

Para discutir

1. Quais são os principais contaminantes do biodiesel?
2. Que características deve apresentar um padrão interno?
3. Por que o heptadecanoato de metila é usado como padrão interno na determinação da pureza do biodiesel?
4. Qual é a pureza mínima aceitável para o biodiesel?

5. O que ocorreria com os tempos de retenção dos diversos ésteres graxos se a temperatura de forno fosse aumentada? E se fosse aumentada a vazão do gás de arraste?

Onde encontrar:

Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; Mello, A. M. S.; Seibel, N. M.; Fontoura, L. A. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 978.
Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; da Silva, C. F. G.; Fontoura, L. A. M.; *Analytica* **2008**, *33*, 72.

VIII. Determinação da composição do biodiesel

1. Examine o cromatograma de sua amostra e identifique os principais picos pelos tempos de retenção (t_R) dos padrões injetados previamente. Consulte seu professor.
2. Complete a tabela com os tempos de retenção (t_R) e as áreas relativas de cada pico e calcule o teor de cada éster graxo pela Equação 4, na qual *A* é a área total menos a área do padrão interno e *A_i* a área relativa de cada pico.

$$\text{Teor de ésteres graxos(\%)} = \frac{100 \times A_i}{A} \quad (4)$$

	miristato (C14:0)	palmitato (16:0)	estearato (18:0)	oleato (18:1)	linoleato (18:2)	linolenato (C18:3)
t _R (min)						
A _i						
% RCOOMe						

Para discutir

1. Compare a composição do seu biodiesel com o de seus colegas.
2. Qual é o teor aproximado de ésteres graxos saturados no seu biodiesel?
3. Qual é o teor aproximado de ésteres graxos poliinsaturados no seu biodiesel?
4. O que é o ponto de entupimento de filtro a frio? De que forma a composição afeta esta propriedade?
5. O que é a estabilidade à oxidação? Que fatores afetam esta propriedade?
6. Qual é a relação entre a composição do biodiesel e sua estabilidade à oxidação?

Onde encontrar:

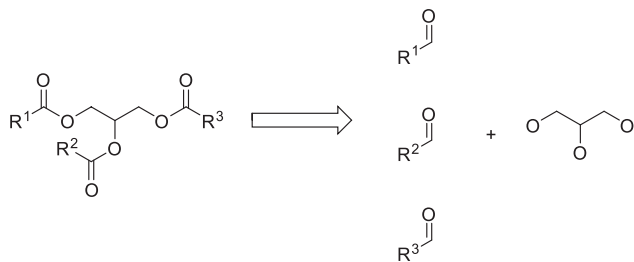
Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
Marques, M. V.; Naciuk, F. F.; da Silva, C. F. G.; Fontoura, L. A. M.; *Analytica* **2008**, *33*, 72.

IX. Cálculo da massa molar média (MMM_{TG}) do triglicerídeo

1. Os grupos acila (R-C=O) encontrados nos triglicerídeos são derivados dos mais variados ácidos graxos e em diferentes proporções. Assim, na matéria-prima que você utilizou não há um único triglicerídeo, mas uma mistura deles, contendo quaisquer dos resíduos de ácidos graxos, em qualquer ordem e proporção. Não há, portanto, uma massa molar do triglicerídeo, mas uma massa molar média, que é obtida a partir do percentual de cada ácido graxo presente.
2. Você já calculou a composição do seu biodiesel (% RCOOH). Transporte os valores para a tabela a seguir.
3. Calcule a massa molar dos resíduos de glicerina (C₃H₅O₃) e dos diversos grupos acila (RCO).
4. A contribuição de cada resíduo na formação média do triglicerídeo corresponde ao % RCOOH multiplicado por sua massa (M_{RCO}).
5. A massa molar média do seu triglicerídeo é obtida pelo somatório

do resíduo de glicerina adicionado do triplo da massa molar média dos grupos acila.

6. Utilize a tabela abaixo para realizar seus cálculos.



Resíduo AG	Fórmula	M _{R_{CO}} (g mol ⁻¹)	% RCOOH	Contri- buição (g mol ⁻¹)
Resíduo de glicerol	C ₃ H ₅ O ₃		-	
Mirístico (C14:0)	C ₁₄ H ₂₇ O			
Palmítico(16:0)	C ₁₆ H ₃₁ O			
Estearíco(18:0)	C ₁₈ H ₃₅ O			
Oleico(18:1)	C ₁₈ H ₃₃ O			
Linoleico(18:2)	C ₁₈ H ₃₁ O			
Linolênico (C18:3)	C ₁₈ H ₂₉ O			
Massa molar média do triglicerídeo (g mol ⁻¹)				

Notas ao professor

1. Lista de materiais

I. Determinação do índice de acidez (IA) do triglicerídeo

Bureta 10 mL; Erlenmeyer 250 mL – 4 unidades; etanol PA 150 mL; solução de fenolftaleína; NaOH aq. 0,1 mol L⁻¹ padronizado – 50 mL; suporte universal e suporte para bureta; agitador magnético com chapa de aquecimento; magneto – 3 unidades; proveta de 50 mL.

II. Determinação da massa específica do triglicerídeo

Balão volumétrico 10 mL – 3 unidades e pipeta Pasteur.

III. Obtenção de biodiesel por transesterificação de um óleo: rota metílica

Pyrex para banho-maria; suporte universal e garra para aparelhagem de refluxo; agitador magnético com chapa de aquecimento; magneto; termômetro (até 110 °C); Béquero de 50 mL – 4 unidades; proveta de 50 mL; bastão de vidro; espátula; KOH 1 g; metanol PA 50; óleo vegetal 50 mL; balão de fundo redondo de 125 mL (24/40) – 3 unidades; condensador de refluxo (24/40); mangueiras; pipeta 1 mL; ácido sulfúrico concentrado 1 mL; funil de Büchner, kitazato e papel filtro; rotavapor e bomba de vácuo; funil de separação de 125 mL; argola para funil de separação.

IV. Determinação da massa específica do biodiesel

Balão volumétrico 10 mL – 3 unidades; pipeta Pasteur.

V. Determinação da viscosidade relativa do biodiesel

Pipeta volumétrica de 5 mL; haste universal e suporte para bureta; pera de sucção; Béquero de 50 mL – 3 unidades; heptano, 5 mL.

VI. Cromatografia de camada delgada do biodiesel

Eluente: heptano, éter etílico e ácido acético glacial (80:10:1), 5 mL; cuba para cromatografia; capilares para cromatografia; cromatoplaças de silicagel; câmara de iodo; pinça; pipeta graduada de

5 mL; tubos de ensaio e estante para tubos; heptano; pipeta Pasteur – 3 unidades; papel filtro.

VII. Determinação da pureza do biodiesel

Preparação da solução padrão interno de heptadecanoato de metila ca 10 mg mL⁻¹

Balão volumétrico de 25 mL, 1 unidade; ca 250 mg de heptadecanoato de metila (99%); heptano, 25 mL.

Preparação da amostra

Frasco de 10 mL, 3 unidades; pipeta volumétrica 5 mL.

Análise cromatográfica

A pureza do biodiesel foi determinada em um cromatógrafo gasoso GC 2010 Shimadzu equipado com detector por ionização em chama, injetor automático AOC 20i e coluna OV-Carbowax 20M (30 m x 320 μm x 0,25 μm). A temperatura inicial de forno foi ajustada em 160 °C (2 min) com taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹, até a temperatura final de 230 °C. Um volume de 1,0 μL foi injetado automaticamente no modo *split* (10:1). O gás de arraste utilizado foi He, com vazão de 2 mL min⁻¹. A integração deve ser ajustada de forma a incluir todo o intervalo compreendido entre os picos identificados como os ésteres metílicos dos ácidos margárico (C14:0) e nervônico (C24:1).

Observações

1. Metanol, éter etílico e heptano são líquidos inflamáveis e tóxicos. Ácido sulfúrico, ácido acético glacial, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e iodo são corrosivos. A reação de transesterificação deve ser realizada em capela.
2. Os óleos vegetais e a banha suína utilizados são comerciais e foram adquiridos em supermercado. O sebo bovino foi adquirido no mercado e submetido a aquecimento a 90 °C até a separação em duas fases. A fase líquida, o sebo, foi separada por filtração a quente.
3. Na determinação da viscosidade relativa, qualquer pipeta pode ser utilizada. É recomendável, entretanto, que o tempo de escoamento do biodiesel seja aproximadamente 15 s para minimizar o erro da medida. As viscosidades relativas dos biodieseis de sebo, banha, óleo de pequi e palma não foram determinados porque as matérias-primas são sólidas à temperatura ambiente.
4. Heptano pode ser substituído por hexano em qualquer experimento.
5. A Figura 1S apresenta a cromatoplaça do experimento envolvendo óleo de canola. Neste, e também nos demais casos, a amostra de biodiesel não contém quantidades detectáveis de matéria-prima, indicando a alta conversão da reação e pureza do produto.



Figura 1S. Cromatografia de camada delgada da matéria-prima (esquerda) e do produto (direita) da reação de transesterificação do óleo de canola (eluído em hexano:éter etílico:HOAc 80:19:1, revelado em I₂)

6. A reação pode ser acompanhada por CCD pela retirada de alíquotas em intervalos regulares.
7. A Figura 2S apresenta os cromatogramas de três amostras típicas (biodiesel de óleos de arroz, milho e canola). Nas condições de análise, os principais componentes são eluídos na seguinte ordem: C16:0 (4,6 min), C18:0 (6,9 min), C18:1 (7,2 min), C18:2 (7,9 min) e C18:3 (8,7 min). O pico do padrão interno, C17:0 foi observado em 5,7 min.

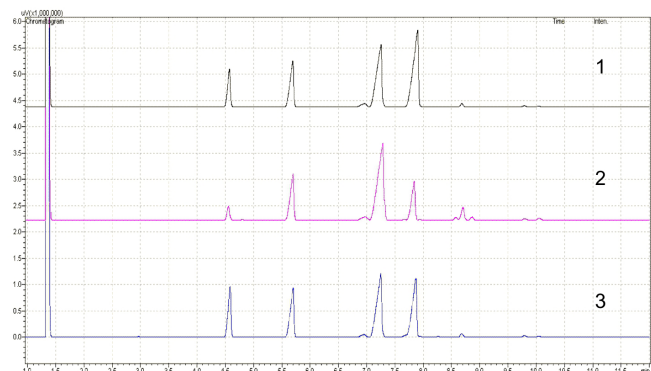


Figura 2S. Cromatogramas dos biodieseis de arroz (1), milho (2) e canola (3)

8. Biodieseis de sebo e banha apresentam quantidade significativa de heptadecanoato de metila (C17:0). Neste caso, soluções da amostra com e sem a adição do padrão interno são preparadas e analisadas. A Equação 6 deve ser utilizada para corrigir a área do padrão interno (A_{PIC}).

$$A_{PIC} = C_A \times \left[\frac{A_{PIA}}{C_A} - \frac{A_{PIB}}{C_B} \right] \quad (6)$$

na qual, A_{PIA} é a área do pico do C17:0 na amostra com adição de padrão interno; A_{PIB} é a área do pico do C17:0 na amostra sem adição de padrão interno; C_A é a concentração da solução da amostra com adição de padrão interno; C_B é a concentração da solução da amostra sem adição de padrão interno.

9. A revisão de 2011 da norma EN14103 para a determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel, entre outras modificações, substituiu o padrão heptadecanoato de metila pelo seu homólogo superior nonadecanoato de metila e ampliou a faixa de integração de C14-C24 para C6-C24.
10. A determinação do índice de iodo pode ser utilizada como forma de medida do teor de insaturações na composição do biodiesel e relacionada com o estado físico da matéria-prima.