



VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA E DOS ÍNDICES DE IODO E DE SAPONIFICAÇÃO DE BODIESEIS POR RMN-H

PEREIRA, Cristiano de Aguiar, SANTOS, Samuel José, FONTOURA, Luiz Antonio Mazzini.¹

Palavras-chave: Biodiesel, índice de iodo, índice de saponificação, RMN-H, massa específica.

Introdução

O Biodiesel (BD) é um biocombustível renovável e biodegradável, utilizado em motores com ignição por compressão, possuindo vantagens sobre o diesel como maior ponto de fulgor e número de cetanos, e desvantagens como a tendência a cristalizar a baixas temperaturas e de se oxidar na presença de ar. O BD é formado por uma mistura de ésteres graxos. O índice de iodo (I_I), expresso como g de I_2 por 100 g de amostra, é uma forma de caracterizar o grau de instauração das cadeias. O índice de saponificação (I_S), por sua vez, é a massa de KOH em mg necessária para saponificar 1 g de amostra, utilizado como forma de identificação da natureza da matéria prima da qual o biodiesel foi preparado. A metodologia padrão para a determinação do I_I e do I_S é a titulometria. O teor de ésteres graxos (T_{EG}) e o número médio de ligações duplas por grupo acila (N_D) podem ser fácil e rapidamente quantificados por RMN-¹H. Com estas duas informações, é possível obter I_I e I_S . Há relações quantitativas entre estes dois parâmetros e a massa específica (ρ) do BD.²

Objetivos

Validar a determinação da massa molar média (M_M) e dos índices de iodo e de saponificação de biodieseis derivados de óleos e gorduras por RMN-¹H, por correlação com a massa específica experimental.

¹ Centro de Pesquisa em produto e Desenvolvimento, Universidade Luterana do Brasil.

² Phankosol, S.; Sudaprasert, K.; Lilitchan, S.; Aryasuk, K.; Krisnangkura, K.; *Energy Fuels* **2014**, *28*, 4633.

Metodologia ou Material e Métodos

O T_{EG} , a M_M , o N_D , o I_S e o I_I de BD derivados de óleos de soja e canola, de gordura de babaçu e de banha suína foram determinados por RMN- 1H . Soluções de 50 mg de amostra e 40 mg de 1,2-diclorobenzeno em 0,5 mL de $CDCl_3$ foram preparadas. Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro Varian Oxford 400 MHz (32 *scans* e *delay* de 2 s). Cada amostra foi preparada em triplicata e cada espectro foi adquirido e editado três vezes. Do espectro, são coletadas as áreas dos duplo-dupletos em 7,4 e 7,2 ppm, do multipletos em 5,4 ppm, simpleto em 3,7 ppm e do tripleto em 2,3 ppm. A massa específica de cada biodiesel foi determinada segundo a norma ASTM D1298-99. Alternativamente, foi calculada a partir dos valores obtidos para I_S e I_I conforme descrito por Phankosol e colaboradores.²

Resultados e Conclusões finais ou parciais

Os BDs derivados de óleos de canola e soja e de banha suína, majoritariamente compostos por ésteres com grupos acila de 16 e 18 carbonos, apresentam M_M muito próximas, o que se expressa também no I_S , da ordem de 200 mg de KOH por g de amostra. O BD de gordura de babaçu, rico em cadeias com 8 a 14 carbonos, apresenta M_M inferior e consome uma massa maior de KOH durante a sua saponificação, 255 mg de KOH por g de amostra. O I_I é dependente, principalmente, das concentrações de oleato, linoleato e linolenato no BD. O I_I dos BDs de óleos de soja e canola, mais ricos em cadeias insaturadas, foram estimados em 132 e 116 g de I_2 por 100 g de amostra respectivamente. Nos derivados da gordura do babaçu e da banha, de mais altos teores de cadeias saturadas, os I_I foram determinados como 21 e 75 g de I_2 por 100 g de amostra respectivamente. As massas específicas foram determinadas experimentalmente a 20 °C no intervalo de 0,865 e 0,880 g mL $^{-1}$, típico do BD. Valores calculados a partir do I_S e do I_I na mesma temperatura foram encontrados na faixa de 0,873 e 0,892 g mL $^{-1}$, os quais foram lançados em gráfico em função dos resultados experimentais. Uma reta com índice de determinação (r^2) de 0,9835 foi obtida. A excelente correlação entre as massas específicas experimentais e calculadas constitui uma forte evidência da exatidão dos parâmetros obtidos por RMN- 1H , a saber, M_M , I_S e I_I .