



## 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.<sup>1</sup>

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-<sup>1</sup>H. Com estas duas informações, é possível obter  $I_I$  e  $I_S$ . Há relações quantitativas entre estes dois parâmetros e a massa específica ( $\rho$ ) do BD.<sup>2</sup>

### 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-<sup>1</sup>H, por correlação com a massa específica experimental.

<sup>1</sup> Centro de Pesquisa em produto e Desenvolvimento, Universidade Luterana do Brasil.

<sup>2</sup> 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 multipletto em 5,4 ppm, simpleto em 3,7 ppm e do triplete 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.<sup>2</sup>

## 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  $I_I$ .