



REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES EM BIODIESEL PROVENIENTES DE MATÉRIAS-PRIMAS DE BAIXA QUALIDADE POR CROMATOGRAFIA GASOSA¹

MAETHE DIAS RIBEIRO², GABRIELLE CYNTIA CALERA⁴, DANILO LUIZ
FLUMIGNAN³.

¹Apresentado no 7º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP: 29 de novembro a 02 de dezembro de 2016 - Matão-SP, Brasil

²Graduando em Tecnologia em Biocombustíveis, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Matão, maethe_diasribeiro@hotmail.com.

³Professor EBTT, IFSP, Câmpus Matão, flumignan@ifsp.edu.br.

³CEMPEQC/UNESP, gabiccalera@gmail.com.

RESUMO: O principal parâmetro para avaliar a taxa de conversão de óleos vegetais e/ou animais em biodiesel é a determinação do teor de ésteres alquílicos de ácidos graxos formados ao final do processo de transesterificação. As principais técnicas para este fim são a espectroscopia e a cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência. Sendo uma técnica consolidada que apresenta relativa simplicidade e um alto nível de precisão, a cromatografia gasosa, com detector de ionização por chama, tem sido o método mais utilizado para realizar a análise do biodiesel, sendo a técnica de escolha de normas internacionais. No Brasil, o controle de qualidade do biodiesel é regulamentado pela Resolução ANP n° 45, de 26.08.2014, sendo o teor de ésteres um dos parâmetros físico-químicos para caracterização e controle de qualidade deste biocombustível. Este parâmetro é determinado oficialmente por norma técnica européia, baseada na técnica analítica de cromatografia gasosa convencional. Neste projeto, propõe-se a caracterizar as matérias-primas assim como produzir o biodiesel

das mesmas e desenvolver e aplicar metodologias analíticas rápidas, confiáveis e sensíveis, como a cromatografia gasosa para determinação e quantificação do teor de ésteres em amostras de biodiesel provenientes de matérias-primas oleaginosas de baixa qualidade.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel; cromatografia; ésteres; controle de qualidade.

**DETERMINATION AND QUANTIFICATION OF THE
LEVELS OF BIODIESEL ESTERS FROM LOW QUALITY RAW
MATERIALS BY GAS CHROMATOGRAPHY.**

ABSTRACT: The main parameter for evaluating the rate of conversion of vegetable oils and / or animal into biodiesel is the determination of the content of alkyl esters of fatty acids formed by the end of the transesterification process. The main techniques for this purpose are spectroscopy, the gas chromatography and high performance liquid. As an established technique that has relative simplicity and a high level of accuracy, gas chromatography with flame ionization detector, has been the most used method for performing analysis of biodiesel, with the technique of choice international standards. In Brazil, biodiesel quality control is regulated by ANP Resolution No. 45, dated 26 August 2014, being the ester content of the physicochemical parameters for characterization and quality control of this biofuel. This parameter is determined officially by European technical standard, based on the analytical technique of conventional gas chromatography. In this project, it is proposed to characterize raw materials as well as to produce biodiesel from them and to develop and apply rapid, reliable and sensitive analytical methodologies, such as gas chromatography for determination and quantification of ester content in biodiesel samples from materials Low-quality oilseeds.

KEYWORDS: biodiesel; chromatography; esters; quality control.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a grande parte de toda a energia consumida no mundo vem de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Devido a consciência ambiental e a crise energética da década de 70, que culminou no aumento do preço do petróleo e na certeza do esgotamento dessa fonte de energia, foi essencial a busca por novas fontes de energias sustentáveis, com base em combustíveis alternativos renováveis. Um ótimo exemplo de combustível alternativo é o biodiesel, pois é renovável, polui bem menos que os outros combustíveis fósseis, além do que incentiva a economia e desenvolvimento rural.

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ecologicamente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos obtidos por reação de transesterificação de qualquer triacilglicerol com um álcool de cadeia curta – metanol ou etanol (Visentainer, Jesui Vergilio. *Aspectos analíticos e reacionais na produção e controle de qualidade do biodiesel de óleos e gorduras*, Maringá, 2013, p.18).

O Brasil foi uns dos pioneiros na produção de biodiesel tendo assim uma posição de destaque no desenvolvimento e uso de fontes de energias renováveis devido a sua grande extensão territorial.

Para se comercializar o biodiesel, é necessário fazer o seu controle de qualidade através de diversas análises físico-químicas, conforme estabelecido na Resolução ANP nº 45, de 26.08.2014. Uma das mais importantes análises é a determinação quantitativa do teor de ésteres totais e para efetuar esta análise, o método mais eficiente é a cromatografia a gás (CG) equipado com detector de ionização em chama (DIC).

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e Armazenamento das Amostras: Preferencialmente, avaliou-se as matérias-primas de baixa qualidade, tais como, óleos brutos (procedentes de palmáceas como macaúba e dendê) e óleos e gorduras residuais oriundos de atividades industriais, urbanas ou domésticas. As amostras dos óleos brutos foram fornecidas mediante contato a produtores de óleo (conhecidas como esmagadoras) ou através da aquisição em supermercados. As amostras de óleos de gorduras residuais foram coletadas em estabelecimentos comerciais de alimentação (lanchonetes e restaurantes). Também foi disponibilizado no IFSP – Campus Matão um Eco ponto para coleta de óleos residuais provenientes de residências. Foram avaliados também matérias-primas de alta qualidade como os óleos refinados, provenientes de supermercados. As amostras foram coletadas, preferencialmente, em frascos PET ou de vidro de 1L ou 2L transparentes. Após devidamente identificadas, foram acondicionadas em ambientes sob controle de temperatura e luminosidade. Como mostra a tabela 1.

Tabela 1 – origem das matérias-primas utilizadas

MATÉRIAS-PRIMAS	TIPO	ORIGEM
SOJA	ÓLEO	SUPERMERCADO
AMENDOIM	ÓLEO	CULTIVO
CANOLA	ÓLEO	SUPERMERCADO
MILHO	ÓLEO	SUPERMERCADO
PALMISTE	ÓLEO	BRASILUX
		TINTAS
PALMA	ÓLEO	AGROPALMA
GIRASSOL	ÓLEO	SUPERMERCADO
NABO	ÓLEO	COLETA SELETIVA
FORRAGEIRO		
PINHÃO MANSO	ÓLEO	USP PIRACICABA
MACAUBA	ÓLEO	UFLA (LAVRAS)
OGR	ÓLEO	COLETA SELETIVA
SEBO BOVINO	BIODIESEL	USINA BERTIN
FRANGO	GORDURA	ABATEDOURO

Análise do Índice de Acidez e do Teor de Água nas Matérias-Primas: Para caracterização das matérias-primas como de baixa qualidade, definidas como sendo misturas de ácidos graxos e derivados, novos ou residuais, que apresentaram teor mássico de ácidos graxos superior a 10%, determinou-se o índice de acidez e o teor de umidade. Estes ensaios foram executados de acordo com normas técnicas oficiais AOCS Ca 5a-40 e ASTM D6304, baseadas na titulação potenciométrica e coulométrica/volumétrica. No índice de acidez será usado um titulador potenciométrico automático, modelo AT-500N2 (Fabricante: Kyoto), enquanto na determinação do teor de água foi usado um titulador Karl-Fisher coulométrico, modelo 831 KF (Fabricante: Metrohm).

Extração do Óleo: Na extração dos óleos (nabo forrageiro, amendoim e pinhão manso) foram feitos seis cartuchos com ± 40 g cada um de sementes trituradas. O solvente utilizado foi o Hexano na proporção de 300 mL em cada um dos seis balões de fundo chato de 500 mL. O sistema foi montado e a extração durou em torno de quatro horas.

Produção de Biodiesel pela Transesterificação por Duas Etapas – TDSP:

Primeiramente colocou-se 100 mL de óleo para aquecer até chegar a temperatura de 60 °C. Logo após acrescentou-se o alcóxido (metanol + NaOH) e deixou reagir por uma hora. Passado este tempo adicionou-se 0,9 mL de ácido sulfúrico e deixou reagir por mais uma hora e meia. Depois do termino do tempo, o biodiesel foi transferido para um funil de separação de 250 mL para ser lavado no dia seguinte. A primeira lavagem é feita com 25 mL de uma solução aquosa de HCl 5%, repete-se o processo de lavagem com mais 25 mL de HCl 5%. Em seguida lavou-se duas vezes com uma solução saturada de NaCl e mais uma lavagem com água destilada. Depois mediu-se o pH da última água de lavagem. Por fim o biodiesel foi colocado na estufa por uma hora a 90 °C.

Análise Cromatográfica para Determinação do Teor de Ésteres: Para caracterização do biodiesel, determinou-se o teor de ésteres metílicos da amostra para verificar a conversão dos ácidos graxos. Este ensaio foi executado de acordo com norma técnica oficial EN 14103, baseada na técnica de cromatografia gasosa. A análise dos ésteres metílicos, segundo a norma EN 14103, feita pela injeção da amostra líquida, em injetor com programação de temperatura (PTV) e coluna polar, fase estacionária de polietilenoglicol (DBWax, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). Nesta análise utilizou-se um cromatógrafo gasoso, modelo Trace GC Ultra (Marca Thermo Scientific), acoplado a um detector de ionização por chama e a um amostrador automático (modelo Triplus AS3000) e interfaceado a uma estação de trabalho com software ChromQuest.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a cartilha do SEBRAE as matérias-primas com maior teor de óleo, dentre as utilizadas, é o palmiste, macaúba, pinhão manso e girassol. Em relação a produtividade, a palma apresenta maior produtividade de 15 a 25 t/ha e em relação ao rendimento de óleo, a matéria-prima com maior rendimento é a macaúba de 4.000 a 6.000. Como mostra a tabela 2.

Tabela 2 - Teor de óleo (%), produtividade (t/ha), rendimento de óleo (kg/ha)

MATÉRIA-PRIMA	TEOR DE ÓLEO (%)	PRODUTIVIDADE t/há	RENDIMENTO DE ÓLEO kg/ha
SOJA	20	2 a 3	200 a 400
AMENDOIM	50	1,5 a 2	600 a 800
CANOLA	36-50	1,8	684
MILHO	8	4,7	211
PALMISTE	40-50	1 a 1,5	4.000
PALMA	20	15 a 25	3.000 a 6.000
GIRASSOL	30-50	1,5 a 2	500 a 900
NABO FORRAGEIRO	27-42	0,5	145
PINHÃO MANSO	40-50	2 a 12	2.000
MACAUBA	40-50	4 a 6	4.000-6.000

Fonte: Cartilha Biodiesel - Sebrae

Os resultados das análises de teor de umidade e índice de acidez, mostraram que a maioria dos óleos brutos são de baixa qualidade, pois apresentam um teor de umidade maior que 0,1 % (m/m) e um índice de acidez maior que 2,5% (v/v). Com exceção do óleo de amendoim quem está dentro dos parâmetros indicados. Como mostra a tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Características físico-químicas dos óleos de frango, macaúba, OGR, palma, nabo forrageiro, amendoim e pinhão manso.

MATÉRIA-PRIMA	TEOR DE ÁGUA (% m/m)	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg NaOH/g)
FRANGO	1,55	2,97
MACAÚBA	8,86	80,14
OGR	2,01	6,23
PALMA	2,19	9,89
PINHÃO MANSO	5,99	30,39
NABO FORRAGEIRO	0,79	7,69
AMENDOIM	0,02	1,46

A maioria dos óleos brutos apresentaram baixa qualidade, já os outros óleos por serem refinados são de alta qualidades, pois estão dentro dos parâmetros de índice se acidez e teor de água já mencionados. A tabela 4 a seguir, mostra a qualidade de todas as matérias-primas utilizadas.

Tabela 4 – Qualidade dos óleos

MATÉRIAS-PRIMAS	QUALIDADE
SOJA	ALTA
CANOLA	ALTA
MILHO	ALTA
GIRASSOL	ALTA
AMENDOIM	ALTA
PALMISTE	ALTA
PALMA	BAIXA
NABO FORRAGEIRO	BAIXA
PINHÃO MANSO	BAIXA
MACAUBA	BAIXA
OGR	BAIXA
SEBO BOVINO	BIODIESEL
GORDURA DE FRANGO	BAIXA

Análise Cromatográfica: As condições cromatográficas (quantidade injetada, a temperatura do forno, a pressão do gás de arraste e vazão da divisão) foram ajustadas de modo a visualizar corretamente os picos correspondentes aos ésteres metílicos dos ácidos lignocérico (C24) e nervônico (C24:1).

A integração foi realizada a partir do pico de miristato de metila (C14) até o éster de metila em C24:1, tendo todos os picos em consideração, incluindo os menores (Figura 1)

Porém, se alguns picos desconhecidos são encontrados entre o ácido linolênico (C18:3) e o ácido nervônico (C24:1), pode-se suspeitar a presença de óleo de peixe na amostra.

A partir das análises cromatográficas realizadas pode-se concluir que é possível determinar ésteres de biodiesel obtidos por matérias-primas nacionais pela norma europeia EN 14103. Também se observa que as matérias-primas analisadas apresentam perfil composicional diferente, porem todas atendem às especificações de 96,5% (m/m) de teor de éster, como mostram as figuras 1,2 e 3.

Figura 1 - Perfil cromatográfico do biodiesel de palma.

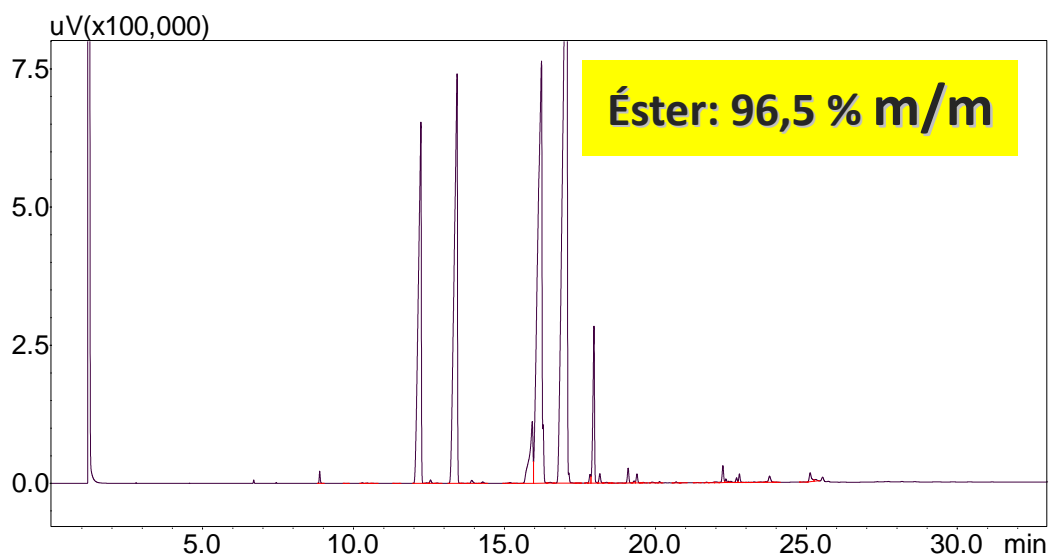


Figura 2 – Perfil cromatográfico do biodiesel de sebo bovino.

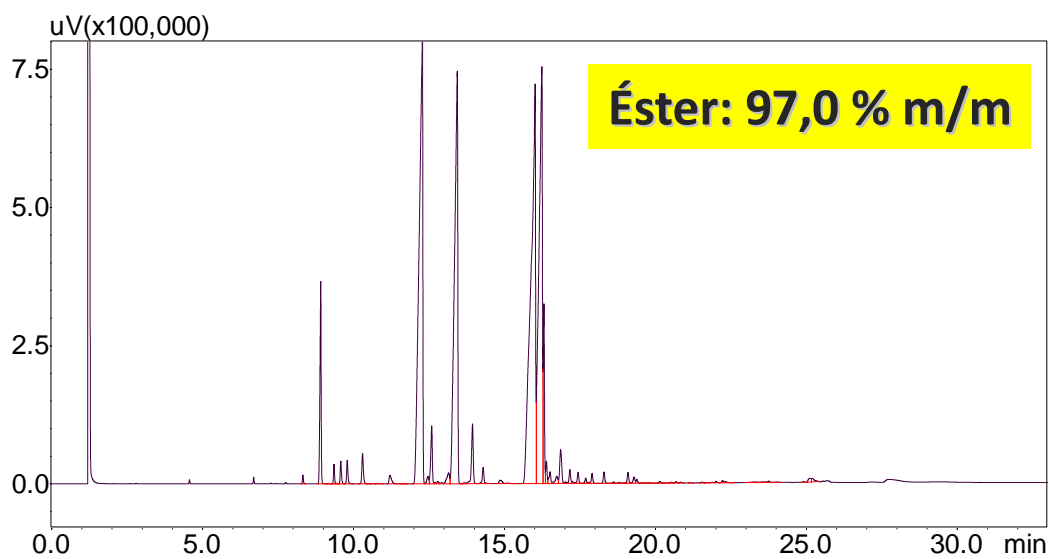
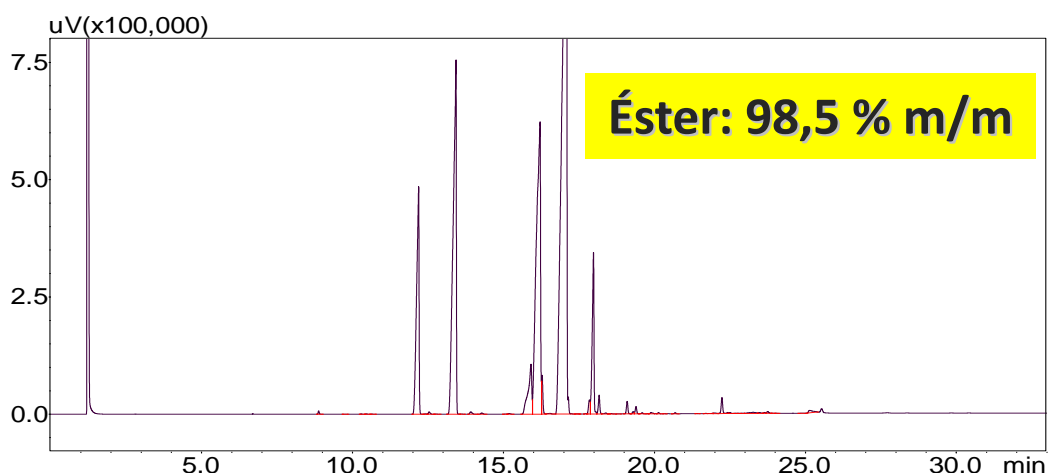


Figura 3 – Perfil cromatográfico do biodiesel de soja.

CONCLUSÕES

As matérias-primas (palma, nabo forrageiro, pinhão manso, macaúba, OGR, gordura de frango) estudadas podem ser consideradas de baixa qualidade para o processo convencional de produção de biodiesel, uma vez que apresentaram índice de acidez e teor de água elevados.

A utilização de algumas dessas matérias-primas na produção de biodiesel, torna-se satisfatória, visto que não compete com a indústria de alimentos, diversifica a matriz energética brasileira e reduz o custo de produção, por se tratarem de óleos brutos ou resíduos domiciliares e industriais.

Apesar da EN 14103, ser uma norma técnica europeia, foi possível observar a viabilidade da determinação do teor de ésteres em biodieseis provenientes de matérias-primas nacionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal – Campus Matão que permitiu a realização deste projeto, como ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo (PIBIFSP) pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

BAESSO, Aline Cristine et al. **Produção de Biodiesel**. 2015. Disponível em: <<http://revista.lusiada.br/index.php/ruep/article/view/635/u2016v13n30e635>>. Acesso em: 31 maio 2016.

CUNHA, Michele Espinosa da. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. 2008. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp065154.pdf>>. Acesso em: 31 maio 2016.

EUROPEAN STANDARD. **EN 14103: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**. Europa: Cen, 2001. 10 p.

FARIA, Fatima Regina Dutra. **Desenvolvimento de metodologias analíticas por cromatografia gasosa para análise de biodiesel**. 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/13036/1/FatimaRDF_TESE.pdf>. Acesso em: 31 maio 2016.

MARQUES, Marcelo Volpato et al. **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno**. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000400039>. Acesso em: 31 maio 2016.

OLIVEIRA FILHO, Waldemar Pacheco de. **Utilização de Cromatografia em Fase Gasosa para a Determinação de Antioxidantes Sintéticos em Biodiesel: Uma Abordagem Metrologica**. 2013. Disponível em: <file:///D:/Documents/Downloads/WaldemarPacheco_deOliveiraFilho_Revisado.pdf>. Acesso em: 31 maio 2016.

Resolução ANP nº 45, de 26 de agosto de 2014. Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 agosto 2014.

VISENTAINER, Jesui Vergilio. **Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleos e Gorduras**. Maringá: Editora da Universidade Federal de Maringá, 2013. 94 p.