

**CARACTERIZAÇÃO DA ASSINATURA ESPECTRAL DE BIODIESEIS  
E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADES RELEVANTES DE  
COMBUSTÍVEIS.**

**JULIANA BAPTISTA SIMÕES**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
CAMPOS DOS GOYTACAZES  
DEZEMBRO, 2007**

# **CARACTERIZAÇÃO DA ASSINATURA ESPECTRAL DE BIODIESEIS E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADES RELEVANTES DE COMBUSTÍVEIS.**

**JULIANA BAPTISTA SIMÕES**

Monografia apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como  
parte das exigências para a obtenção  
do título de Licenciado em Química.

**Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ  
DEZEMBRO, 2007

# **CARACTERIZAÇÃO DA ASSINATURA ESPECTRAL DE BIODIESEIS E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADES RELEVANTES DE COMBUSTÍVEIS.**

**JULIANA BAPTISTA SIMÕES**

Monografia apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como  
parte das exigências para a obtenção  
do título de Licenciado em Química.

**Aprovado em 14 de dezembro de 2007**

**Comissão Examinadora:**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Priscila Pessanha Castro - UENF**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosana Aparecida Giaconimi - UENF**

---

**Prof. Dr. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda - UENF**

Ao meu querido esposo e  
companheiro, pela paciência e  
compreensão. Aos meus pais José  
Geraldo e Angêla (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e capacitação para conclusão da minha graduação e realização deste trabalho.

Ao prof. Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda, pela orientação e amizade.

À prof<sup>a</sup>. Rosana Giacomini pela ajuda e amizade.

À minha grande família, Angélica, Hudson, Marcela, Mikaella e Manoella, pelo incentivo e apoio.

Aos amigos do laboratório Patrícia, Almir, Neide, Léo, Max, Carol, Lindomar, Marlon, Letícia pelo convívio e ajuda.

À minha amiga Karla.

Aos colegas da graduação pelo companheirismo e a todos os professores pela aprendizagem.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

Este trabalho visa à obtenção dos principais ésteres graxos etílicos que compõem o biodiesel para análise das assinaturas espectrais. O processo empregado na preparação dos ésteres tem como objetivo evitar, ou mesmo eliminar, reações colaterais de modo que a assinatura espectral seja a mais fiel possível. O processo em questão é a alquilação de um carboxilato de potássio, oriundo de um ácido graxo, por brometo de etila em N, N-dimetilformamida.

Foram sintetizados os seguintes ésteres graxos: miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila e ricinoleato de etila. Duas misturas de estearato de etila e palmitato de etila também foram obtidas nas proporções de 1:1 e 2:1. Três ésteres foram comprados para análise espectral, nominalmente, linoleato de etila, linolenato de etila e erucato de etila. Todos os padrões apresentaram um grau de pureza acima de 90%, conferindo confiabilidade aos mesmos. Para análise espectral foram utilizadas as técnicas espectroscópicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e a técnica de espectrometria de massas. Através da técnica de lente térmica foram obtidas as difusividades térmicas dos ésteres graxos.

A análise espectral mostrou que não há diferenciação acentuada entre as assinaturas espectrais na região do infravermelho. Entretanto, as técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e a espectrometria de massas mostraram grande diferenciação nas assinaturas, principalmente entre os ésteres saturados e insaturados.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Reação de transesterificação de triglicerídios com etanol.....	5
<b>Figura 2</b> – Esquema do processo de produção do biodiesel.....	7
<b>Figura 3</b> – Glicerol e triacilglicerol, o principal componente dos óleos e gorduras.....	8
<b>Figura 4</b> – Possível variação da matéria prima produtora do biodiesel no Brasil.....	11
<b>Figura 5</b> – Estruturas dos ácidos palmítico, esteárico e linoléico.....	12
<b>Figura 6</b> – Estrutura de diferentes ésteres graxos que podem compor um biodiesel.....	13
<b>Figura 7</b> – Reações envolvidas na interconversão dos óxidos de nitrogênio na atmosfera: (A) processo cíclico (B) processo na presença de COV levando ao acúmulo de ozônio.....	14
<b>Figura 8</b> – Experimento para Lente Térmica extracavidade com feixe único.....	16
<b>Figura 9</b> – Configuração para ELT no modo descasado.....	17
<b>Figura 10</b> – Perfil de distribuição de um laser gaussiano.....	18
<b>Figura 11</b> – Representação da amostra com efeito da Lente Térmica no modo descasado.....	18
<b>Figura 12</b> – Formação da lente térmica: (a) divergente (b) convergente.....	19
<b>Figura 13</b> – Esquema sintético para os ésteres graxos.....	22
<b>Figura 14</b> – Ésteres obtidos para análise espectral.....	23
<b>Figura 15</b> – Ésteres graxos etílicos comprados para análise espectral.....	23
<b>Figura 16</b> – Cromatograma do estearato de etila.....	25
<b>Figura 17</b> – Cromatograma do palmitato de etila.....	25
<b>Figura 18</b> – Cromatograma do oleato de etila.....	25
<b>Figura 19</b> – Cromatograma de miristato de etila.....	26
<b>Figura 20</b> – Cromatograma do ricinoleato de etila.....	26
<b>Figura 21</b> – Cromatograma de linoleato de etila.....	26
<b>Figura 22</b> – Cromatograma do linolenato de etila.....	27
<b>Figura 23</b> – Cromatograma do erucato de etila.....	27
<b>Figura 24</b> – Cromatograma da mistura de estearato e palmitato de etila 2:1.....	28
<b>Figura 25</b> – Cromatograma da mistura de estearato com palmitato de etila 1:1.....	28
<b>Figura 26</b> – Espectro de Absorção no IV do estearato de etila.....	29
<b>Figura 27</b> – Espectro de Absorção no IV do estearato e palmitato de etila 1:1.....	30

<b>Figura 28</b> – Espectro de Absorção no IV do estearato e palmitato de etila 2:1.....	30
<b>Figura 29</b> – Espectro de Absorção no IV do palmitato de etila.....	31
<b>Figura 30</b> – Espectro de Absorção no IV do miristato de etila.....	31
<b>Figura 31</b> – Espectro de Absorção no IV do oleato de etila.....	32
<b>Figura 32</b> – Espectro de Absorção no IV do erucato de etila.....	32
<b>Figura 33</b> – Espectro de Absorção no IV do linoleato de etila.....	33
<b>Figura 34</b> – Espectro de Absorção no IV do linolenato de etila.....	33
<b>Figura 35</b> – Espectro de Absorção no IV do ricinoleato de etila.....	34
<b>Figura 36</b> – Rearranjo de McLaffert para ésteres etílicos.....	35
<b>Figura 37</b> – Quebra $\gamma$ à carbonila.....	35
<b>Figura 38</b> – Fragmentograma do estearato de etila.....	35
<b>Figura 39</b> – Fragmentograma do palmitato de etila.....	36
<b>Figura 40</b> – Fragmentograma do miristato de etila.....	37
<b>Figura 41</b> – Fragmentograma do oleato de etila.....	38
<b>Figura 42</b> – Rearranjo de hidrogênio para o oleato de etilca com $m/z = 166$ .....	39
<b>Figura 43</b> – Rearranjo de hidrogênio para o oleato de etilca com $m/z = 152$ .....	39
<b>Figura 44</b> – Fragmentograma do erucato de etila.....	39
<b>Figura 45</b> – Fragmentograma do linoleato de etila.....	40
<b>Figura 46</b> – Fragmentograma do linolenato de etila.....	41
<b>Figura 47</b> – Fragmentograma do ricinoleato de etila.....	41
<b>Figura 48</b> – Rearranjo de hidrogênio para o ricinoleato de etila com $m/z = 212$ .....	42
<b>Figura 49</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do miristato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	44
<b>Figura 50</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do palmitato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	45
<b>Figura 51</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do estearato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	46
<b>Figura 52</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do oleato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	47
<b>Figura 53</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do ricinoleato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	48
<b>Figura 54</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do erucato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	49
<b>Figura 55</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do linoleato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	50
<b>Figura 56</b> – Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do linolenato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	51
<b>Figura 57</b> – Curva característica do sinal de LT para o linolenato de etila.....	53



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Comparação das características físico-químicas entre o biodiesel e o óleo diesel.....	3
<b>Tabela 2</b> – Composição de diferentes óleos vegetais.....	12
<b>Tabela 3</b> – Rendimentos da reação de obtenção dos ésteres etílicos.....	24
<b>Tabela 4</b> – Grau de pureza dos padrões.....	24
<b>Tabela 5</b> – Proporção das misturas de estearato e palmitato de etila.....	27
<b>Tabela 6</b> – Principais fragmentos propostos para o estearato de etila.....	36
<b>Tabela 7</b> – Principais fragmentos propostos para o palmitato de etila.....	37
<b>Tabela 8</b> – Principais fragmentos propostos para o miristato de etila.....	37
<b>Tabela 9</b> – Principais fragmentos propostos para o oleato de etila.....	38
<b>Tabela 10</b> – Principais fragmentos propostos para o erucato de etila.....	40
<b>Tabela 11</b> – Principais fragmentos propostos para o linoleato de etila.....	40
<b>Tabela 12</b> – Principais fragmentos propostos para o linolenato de etila.....	41
<b>Tabela 13</b> – Principais fragmentos do ricinoleato de etila.....	42
<b>Tabela 14</b> – Análise de RMN $^1\text{H}$ com a integração de algumas regiões características.....	43
<b>Tabela 15</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do miristato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	44
<b>Tabela 16</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do palmitato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	45
<b>Tabela 17</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do estearato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	46
<b>Tabela 18</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do oleato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	47
<b>Tabela 19</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do ricinoleato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	48
<b>Tabela 20</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do erucato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	49
<b>Tabela 21</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do linoleato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	50
<b>Tabela 22</b> – Dados do Espectro de $^1\text{H}$ RMN (400MHz) do linolenato de etila em $\text{CDCl}_3$ .....	51
<b>Tabela 23</b> – Propriedades térmicas dos componentes do biodiesel.....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP.....	Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis
DMF .....	N,N- Dimetilformamida
CCD .....	Cromatografia em camada delgada
CG.....	Cromatógrafo gasoso
CG/DIC.....	Cromatógrafo gasoso acoplado com detector de ionização em chama
CG/EM.....	Cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massas
COV.....	Compostos orgânicos voláteis
EM.....	Espectroscopia de massa
Et.....	Etila
<sup>1</sup> H RMN.....	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
IV .....	Infravermelho
<i>J</i> .....	Constante de acoplamento
LT.....	Lente térmica
$\delta$ .....	Deslocamento químico
<i>m/z</i> .....	Razão massa/carga
PNPB.....	Programa nacional de produção e uso do biodiesel
ppm .....	Parte por milhão

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Histórico .....	1
1.2	O biodiesel.....	2
1.3	O processo de trans-esterificação .....	4
1.4	Biodiesel e o Brasil .....	7
1.5	Estrutura e composição do biodiesel .....	8
1.6	O biodiesel e os efeitos ambientais .....	14
1.7	Espectroscopia de lente térmica .....	15
2	OBJETIVOS .....	20
3	METODOLOGIA .....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	22
4.1	Síntese dos ésteres de ácidos graxos .....	22
4.2	Cromatografia gasosa .....	24
4.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho .....	28
4.4	Espectrometria de massa (CG/EM).....	34
4.5	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN – <sup>1</sup> H).....	42
4.6	Espectroscopia de lente térmica .....	52
5	CONCLUSÃO .....	55
6	PARTE EXPERIMENTAL.....	56
6.1	Síntese dos ésteres de ácidos graxos .....	56
6.2	Caracterização espectroscópica .....	57
6.3	Espectroscopia de lente térmica .....	58
7	BIBLIOGRAFIA .....	59

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Histórico

O motor de combustão interna com o ciclo Diesel foi inventado em 1895 por Rudolf Diesel com intuito de criar um motor que utilizasse diversos óleos vegetais como combustível. No entanto, os motores de combustão interna com o ciclo Otto, que empregam a gasolina como combustível, sempre foram os mais difundidos. Com o aumento da demanda por gasolina e querosene a indústria do petróleo começou a produzir um subproduto em grande escala, um tipo de óleo denominado de “Óleo Diesel” que, por ser mais barato que os demais combustíveis, passou a ser largamente empregado. Com o tempo o princípio básico que levou a invenção do motor Diesel, ou seja, um motor que funcionasse com óleos vegetais, foi esquecido.

O óleo vegetal como combustível foi usado oficialmente pela primeira vez pelo próprio inventor do motor de combustão interna com o ciclo Diesel, na França em 1898 na Feira Mundial de Paris, utilizando o óleo de amendoim. Entretanto a utilização do óleo vegetal *in natura* em motores de combustão interna demonstrou uma série de problemas como o depósito de sólidos e resíduos gordurosos, dificultando a manutenção do motor devido principalmente a algumas de suas propriedades físicas como sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado (ENCINAR, *et al.*, 2002, AGARWAL e DAS, 2001). Esses problemas juntamente com o maior custo do óleo vegetal e a menor disponibilidade frente os derivados de petróleo recém desenvolvidos foram responsáveis pelo abandono dos óleos vegetais ainda na primeira metade do século passado.

Entretanto o aparecimento de efeitos ambientais como o efeito estufa e a escassez do petróleo aliada ao aparecimento de conflitos políticos nas regiões produtoras, que elevou consideravelmente o preço de todos derivados do petróleo, recolocou novamente em evidência a preocupação com a produção e uso de óleos vegetais em motores (SHUCHARDT, *et al.*, 1998).

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis apontava para um só desfecho, o desenvolvimento de combustíveis alternativos, baratos e de menores impactos ambientais.

Diferentes e numerosos óleos vegetais foram testados como combustível ou como matéria-prima para produção de novos combustíveis. Além dos óleos vegetais, outras fontes vêm sendo estudadas como as gorduras animais e óleos de fritura usados. Esses óleos são usados principalmente na produção de um combustível, denominado biodiesel, pelo processo de transesterificação.

Durante a década de 70, devido aos problemas que acarretavam o uso do óleo *in natura* como combustível, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através de processos químicos, cujos objetivos eram de melhorar as suas características de combustível como a qualidade de ignição, o ponto de fluidez, ajustar os índices de viscosidade e de densidade específica, ou seja, tornar suas características físico-químicas compatíveis com o óleo Diesel (MITTELBAACH *et al.*, 1983; SHAY, 1993; STOURNAS *et al.*, 1995; MA e HANNA, 1999). Para isso diferentes alternativas foram testadas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol (ENCINAR *et al.*, 1999). Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (NOUREDDINI, 1998 e ENCINAR *et al.*, 1999), sendo este um processo relativamente simples (SHUCHARDT *et al.*, 1998) que gera como produto o biodiesel.

## **1.2 O Biodiesel**

O biodiesel é um combustível oxigenado feito de óleos vegetais e/ou de gorduras animais pela conversão dos respectivos triacilglicerídeos nos ésteres, geralmente etílico ou metílico, através de um processo de transesterificação. Subtende-se aqui o termo oxigenado como possuidor de átomos de oxigênio, da função química éster, na sua molécula (KNOTHE, *et al.*, 1997, GRABOSKI e MCCORMICK, 1998). A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) define o biodiesel como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. (BENEDETTI *et al.*, 2006). Segundo a National Biodiesel Board (EUA) o biodiesel é definido como um éster alquílico derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel. Refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel usando a denotação “BXX”, em que o XX representa a

percentagem de biodiesel nessa mistura, isto é, B20 é 20% biodiesel, 80% diesel mineral (BENEDETTI *et al.*, 2006).

Ao contrário dos óleos vegetais, o biodiesel tem suas características físico-químicas similares ao do óleo diesel mineral (DUNN, 2002 e ENCINAR *et al.*, 1999) (TABELA 1).

**Tabela 1** – Comparação das características físico-químicas entre o biodiesel e o óleo diesel

Propriedades	Biodiesel	Diesel
Índice de Cetanas	51-62	44-47
Lubricidade	Maior que o diesel quando comparado com óleos lubrificantes	Baixo fator de lubrificação
Biodegradabilidade	Alta	Muito baixa
Toxicidade	Não tóxico	Altamente tóxico
Teor Oxigênio	11% de oxigênio livre	Muito baixo
Teor Aromáticos	Não possui	18% - 22%
Teor Enxofre	Nenhum	0,05%
Ponto de névoa	Próximo ao do diesel	0°
Ponto de ignição	148°C – 204°C	520°C
Valor calorífico	2% maior do que o do diesel	10950 kcal/kg
Composição química	Ésteres de alquila (metila, etila)	Hidrocarbonetos

FONTE: DABDOUB, 2003

O índice de cetanas ou cetanagem dos combustíveis para os motores do ciclo Diesel corresponde ao índice de octanagem dos combustíveis para motores do ciclo Otto. Portanto, quanto maior for o índice de cetanas de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel. O índice de cetanas do biodiesel varia em média de 51 a 62, enquanto que para o óleo Diesel a cetanagem situa-se entre 44 a 47, sendo esta a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel do que o próprio óleo diesel mineral.

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, ela está relacionada principalmente com a viscosidade e a tensão superficial do combustível. Os motores de ignição por compressão exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo. Além deste existe também o ponto de fluidez que é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem e, ainda, o álcool utilizado na reação de transesterificação (PIYAPORN, *et al.*, 1996). Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura onde o combustível irá ser armazenado e utilizado.

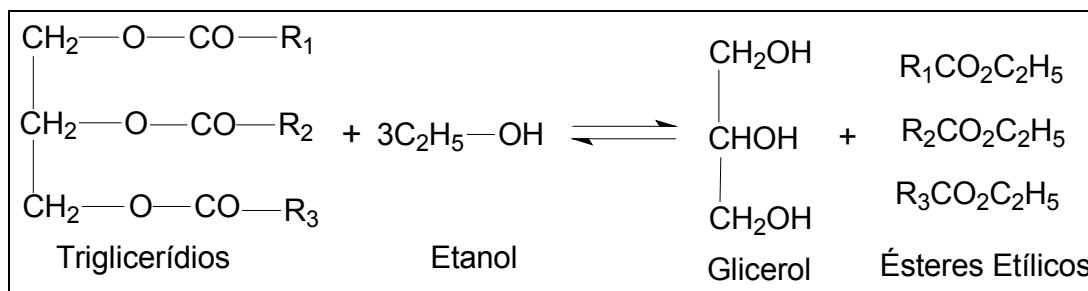
O ponto de ignição é a temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. No biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, o ponto de ignição é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado e armazenado.

O valor calorífico de um combustível indica a quantidade de energia fornecida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. O valor calorífico do biodiesel é muito próximo do valor calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média é de 2%. (PARENTE, 2003)

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre nem compostos aromáticos, o biodiesel é completamente isento destes. Sendo assim, o biodiesel é um combustível mais limpo menos tóxico e com maior biodegradabilidade quando comparado ao óleo diesel mineral.

### **1.3 O Processo de Trans-esterificação**

O processo de transesterificação está baseado na reação de triglicerídios provenientes de óleos vegetais ou animais, com um álcool de cadeia curta, preferencialmente metanol ou etanol, usando um catalisador ácido ou básico (FREDDMAN, *et al.*, 1984) (**Figura 1**). Entretanto, os catalisadores básicos demonstram maiores rendimentos e seletividade, sendo os mais usados o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (ENCINAR *et al.*, 2002).



**Figura 1** – Reação de transesterificação de triglicerídios com etanol.

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do grupo alcoxila (SCHUCHARDT, 1998). Esta reação é reversível e a presença do catalisador ácido ou básico acelera a reação.

A transesterificação promove a quebra das moléculas de triglicerídios, gerando uma mistura de ésteres graxos, o biodiesel, e liberando glicerina como subproduto. O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas, formando mono e diacilglicerídeos como intermediários. Para uma reação de transesterificação estequiometricamente completa, a proporção molar utilizada deve ser três de álcool para um de triglicerídio. Entretanto devido ao caráter reversível da reação utiliza-se o álcool em excesso. (NOUREDDINI e MEDIKONDURU, 1997).

Além dos catalisadores básicos já mencionados, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, outros catalisadores alcalinos podem ser empregados como os hidróxidos dos demais metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio) (MA e HANNA, 1999). Outros catalisadores básicos não iônicos também podem ser usados na reação de transesterificação dos triglicerídios, evitando a formação de subprodutos indesejáveis como os sabões, entre eles trietilamina, piperidina, guanidinas (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998). O ácido sulfúrico, os ácidos sulfônicos e o ácido clorídrico também podem ser empregados como catalisadores ácidos. (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998).

Com relação ao agente transesterificante, vários álcoois de cadeia curta podem ser usados entre eles o propanol, butanol e álcool amílico (FERRARI, 2005), mas o metanol e o etanol são os mais freqüentemente empregados.

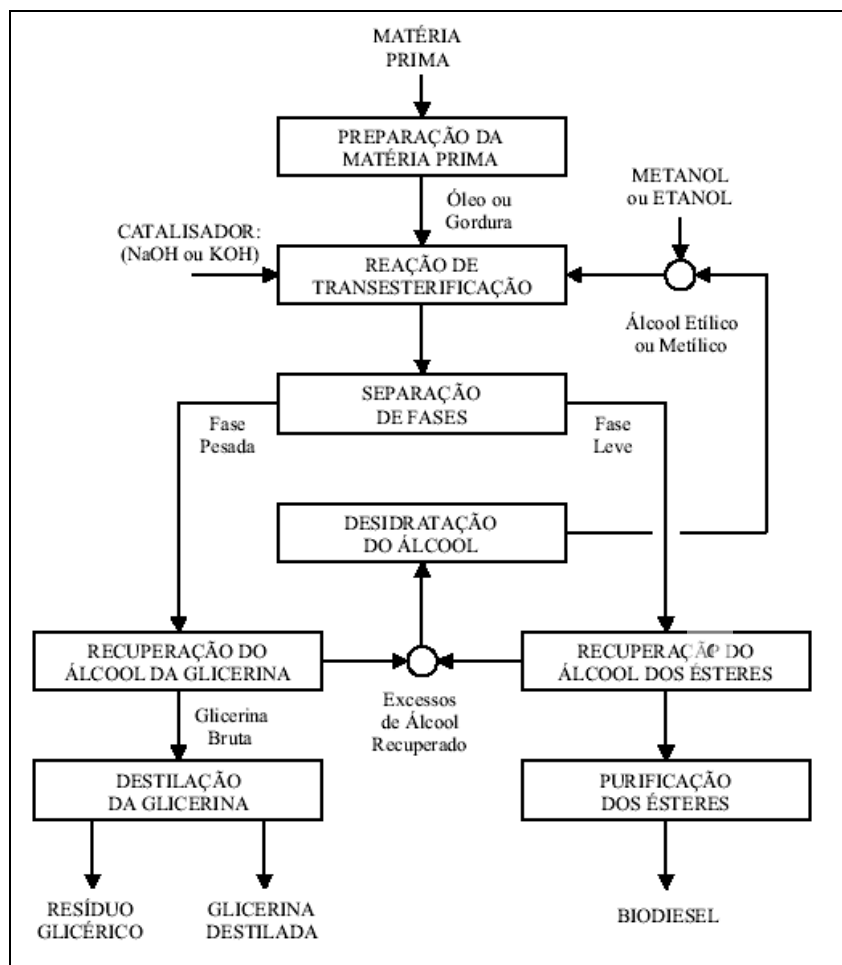


No Brasil o álcool utilizado é o etanol devido ao histórico nacional sucro-alcooleiro. O etanol usado na transesterificação deve ser anidro, ou seja, isento de água. Este tipo de etanol é largamente produzido no Brasil para ser adicionado à gasolina (SHUCHARDT, *et al.*, 1998). O etanol apresenta algumas vantagens em relação ao metanol, entre elas a de ser menos tóxico e volátil, sua desvantagem está em ter maior afinidade com a glicerina, dificultando o processo de separação (NOUREDDINI e MEDIKONDURU, 1997).

Os óleos vegetais empregados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (LAGO *et al.*, 1998, DORADO *et al.*, 2004), pois estes durante o processo de transesterificação podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados, o que diminui a eficiência de conversão. Os óleos brutos comerciais possuem um índice de acidez entre 0,5 – 3% (KUSDIANA e SAKA, 2001) sendo indicado para uma reação completa na produção de biodiesel (DORADO *et al.*, 2004).

O processo de transesterificação apresenta maiores vantagens do que os outros processos pelos quais se podem obter um combustível a partir de óleos e gorduras. Entre as vantagens encontram-se sua baixa temperatura e pressão, alta conversão (98%) com baixo tempo de reação e conversão direta ao biodiesel sem formação de compostos intermediários (GERIS *et al.*, 2007).

Seguindo o processo de produção do biodiesel após a reação de transesterificação a mistura é decantada e ocorre a separação entre os ésteres e o álcool da glicerina. Posteriormente os ésteres são purificados, o álcool é recuperado e a glicerina é destilada e comercializada. A Figura 2 apresenta um esquema simplificado do processo de produção do biodiesel.



Fonte: PARENTE, 2003

**Figura 2** – Esquema do processo de produção do biodiesel

#### 1.4 Biodiesel e o Brasil

O Brasil vem demonstrado um grande potencial para a produção de biodiesel, devido principalmente a sua imensa biodiversidade em oleaginosas, além da sua vasta área territorial. Dentre as principais oleaginosas favoráveis à produção do biodiesel muitas são cultivadas no país, como a soja, milho, mamona e o girassol (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998).

A produção e o consumo de biodiesel no Brasil foram regularizados por meio das Medidas Provisórias nº. 214 e 227, convertidas nas respectivas Leis nº. 11.097/05 e 11.116/05. Essas medidas e seus desdobramentos estão contidos no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Outro aspecto relevante da lei é atribuir a então ANP, a competência de órgão regulador da indústria do biodiesel,

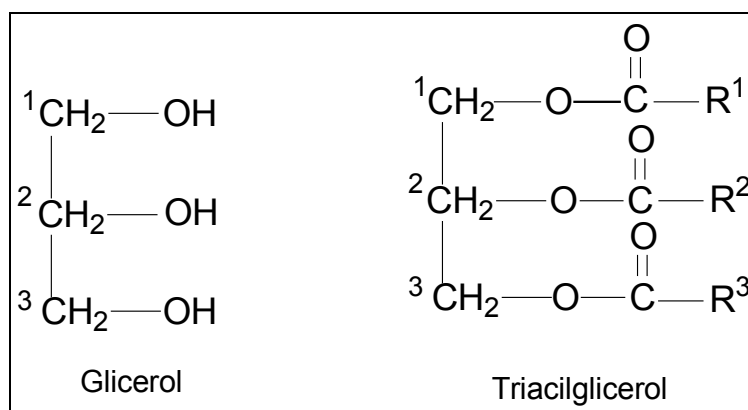
além do petróleo, gás natural e seus derivados passando assim a ser denominada de Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

A principal diretriz do programa é implantar um modelo de energia sustentável, a partir da produção e uso do biodiesel obtido de diversas fontes oleaginosas, que promova a inclusão social, garantindo preços competitivos, produto de qualidade e abastecimento.

A Lei 11.097 define os conceitos de biodiesel e biocombustível no mercado brasileiro. O biodiesel é definido pela lei como um biocombustível derivado de biomassa renovável, para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcialmente ou totalmente o combustível de origem fóssil. Esta mesma Lei prevê que a partir de 2008 a mistura de 2% de biodiesel será obrigatória, e a partir de 2013 a porcentagem obrigatória será de 5%.

### 1.5 Estrutura e Composição do Biodiesel

O biodiesel é composto por diferentes ésteres graxos provenientes da reação de transesterificação de diversos óleos e gorduras. Assim, a composição do biodiesel dependerá principalmente do óleo ou gordura utilizada. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é sua aparência física. Os óleos são definidos como sendo líquidos a temperatura ambiente, enquanto que, as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. Os óleos e gorduras de origem vegetal e animal são formados, principalmente, por triglicerídios ou triacilgliceróis. Essas substâncias apolares e insolúveis em água são triésteres de glicerol com ácidos graxos. (FIGURA 4)



**Figura 3** – Glicerol e triacilglicerol, o principal componente dos óleos e gorduras.

Os triacilglicerídios atuam como reservas energéticas em animais e vegetais, sendo sua mais abundante classe de lipídeos, apesar de não serem componentes das membranas celulares. (NELSON e COX, 2002)

Os triacilgliceróis diferem-se de acordo com a identidade e a posição dos seus três resíduos de ácido graxo. A maioria dos triacilgliceróis contém dois ou três diferentes grupos de resíduos de ácidos graxos, sendo denominados de acordo com a posição dos resíduos em relação à molécula do glicerol.

A composição dos óleos e gorduras é complexa e varia de acordo com o organismo que os produz. Os vegetais e animais de sangue frio, como os peixes, são geralmente mais ricos em resíduos de ácidos graxos insaturados que as demais gorduras animais, devido a esses organismos não terem o controle de temperatura corporal. Os óleos com maior teor de ácidos graxos insaturados implica em um menor ponto de fusão dos óleos. (VOET, *et al.*, 2000)

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com grupos laterais de longas cadeias de hidrocarbonetos. Nas plantas e animais superiores, os resíduos de ácidos graxos predominantes são os de C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>, entre eles: ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoléico e ácido esteárico. Ácidos graxos com número de átomos de carbono menor que 14 e maior que 20 são raros. Os ácidos graxos possuem um número par de átomos de carbono, pois são biossintetizados pela associação de unidades de C<sub>2</sub>. (VOET, *et al.*, 2000)

Na maioria dos resíduos de ácidos graxos insaturados a primeira ligação dupla ocorre entre os carbonos C<sub>9</sub> e C<sub>10</sub>, contando a partir do carbono da carboxila. Essa ligação é chamada  $\Delta^9$  ou ligação dupla 9. Em ácidos graxos poliinsaturados, as ligações duplas tendem a ocorrer a cada três átomos de carbono e, assim, não são conjugadas. Geralmente as ligações duplas dos ácidos graxos adotam a configuração *cis*. Isso implica em uma dobra rígida de 30° na cadeia de hidrocarbonetos. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados interagem de forma menos efetiva do que os ácidos graxos saturados, que possuem cadeias laterais de hidrocarbonetos lineares. (BERG, *et al.*, 2004)

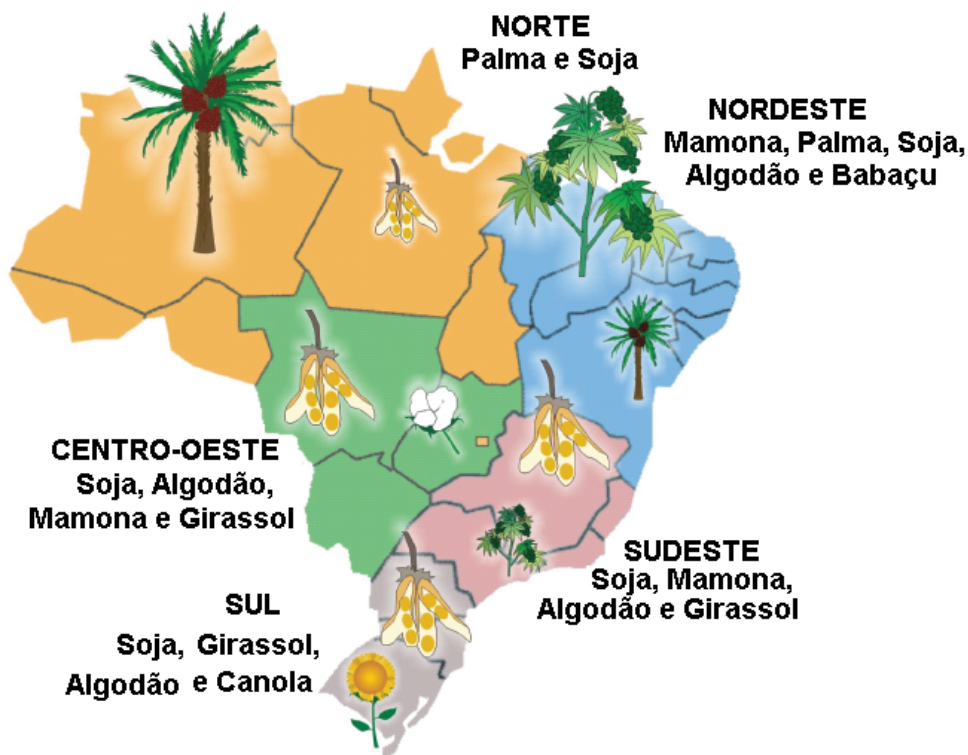
Os ácidos graxos saturados se organizam com maior facilidade em sólidos amorfos, devido às interações de van der Waals entre suas moléculas. Eles possuem ponto de fusão relativamente elevado quando comparado com os ácidos graxos insaturados. As temperaturas de fusão aumentam com o aumento do peso

molecular. Os ácidos graxos saturados são moléculas flexíveis que podem assumir uma ampla variedade de conformações, pois há uma rotação livre ao redor de cada ligação C–C. No entanto, a conformação energeticamente mais favorável é a conformação completamente estendida, que possui menor impedimento estérico entre os grupos metílicos vizinhos. Já em ácidos graxos insaturados as interações de van der Waals são reduzidas, devido às dobras das cadeias de hidrocarbonetos, causada pela conformação *cis* adotada preferencialmente. Isto faz com que seus pontos de fusão diminuam com o aumento do grau de insaturação. Da mesma forma, a fluidez aumenta com o grau de insaturação. Tais propriedades dos ácidos graxos se estendem à seus respectivos ésteres, tanto metílicos como etílicos (VOET, *et al.*, 2000).

A diferença de propriedades químicas e físicas entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diferença estrutural entre estes dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbono em torno de quatorze, enquanto os óleos vegetais são triésteres de glicerol com ácidos graxos que contém um número de carbonos variando de dez a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel (RAMOS, 2000).

A transesterificação de óleos, especificamente com metanol ou etanol, promove a quebra da molécula de triglicerídios, gerando misturas de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como subproduto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel. A similaridade do peso molecular estende-se às propriedades físico-químicas (RAMOS, 2000).

No Brasil, por sua grande extensão territorial e diferenças na ocupação populacional e distribuição de renda, o tipo específico de biodiesel a ser empregado variará com a região (**Figura 4**). Pode-se imaginar, por exemplo, um biodiesel oriundo da mamona em regiões mais áridas ou com o solo esgotado. O girassol pode ser empregado para produzir biodiesel em regiões mais temperadas, já a soja na região centro-sul. O dendê poderia ser explorado na região norte. Regiões com alta ocupação populacional poderiam ter seu biodiesel oriundo de óleo de fritura usado ou esgoto doméstico (PINTO *et al.*, 2005).



**Figura 4** – Possível variação da matéria prima produtora do biodiesel no Brasil. (PINTO *et al*, 2005)

Tal fato pode gerar como produto final um biodiesel que na realidade é uma mistura de diferentes ésteres de ácidos graxos de diversas fontes. Considerando as diferentes fontes possíveis de óleo, a variação estrutural esperada seria de ácidos graxos contendo entre doze e vinte e quatro átomos de carbono, com até quatro ligações duplas carbono-carbono. A Tabela 2 mostra a composição de alguns óleos vegetais. Normalmente se utiliza a notação CXX:Y, onde XX é o número de átomos de carbono da cadeia do ácido graxo e Y é o número de ligações duplas carbono-carbono. Por exemplo, o ácido palmítico tem a notação C16:0, o esteárico C18:0, e o linoléico C18:2 (**Figura 5**) (GRABOSKI e MCCORMICK, 1998, KNOTHE, *et al.*, 2003).

Tabela 2 – Composição de diferentes óleos vegetais

Óleos	Composição de ácidos graxos (%)							
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
<b>Babaçu</b>	44,0-45,0	15,0-17,0	5,8-9,0	2,5-5,5	12,0-16,0	1,4-3,0		
<b>Canola</b>			4,0-5,0	1,0-2,0	55,0-63,0	20,0-31,0	9,0-10,0	1,0-2,0
<b>Coco</b>	44,0-51,0	13,0-18,5	7,5-10,5	1,0-3,0	5,0-8,2	1,0-2,6		
<b>Milho</b>			7,0-13,0	2,5-5,0	30,5-43,0	39,0-52,0	1,0	
<b>Algodão</b>		0,8-1,5	22,0-24,0	2,6-5,0	19,0	50,0-52,5		
<b>Oliva</b>		1,3	7,0-18,3	1,4-3,3	55,5-84,5	4,0-19,0		
<b>Palma</b>		0,6-2,4	32,0-46,3	4,0-6,3	37,0-53,0	6,0-12,0		
<b>Amendoim</b>		0,5	6,0-12,5	2,5-5,0	37,0-61,0	13,0-41,0		1,0
<b>Cártamo</b>			6,4-7,0	2,4-29,0	9,7-13,8	73,3-80,5		
<b>Soja</b>			2,3-11,0	2,4-6,0	22,0-30,8	49,0-53,0	2,0-10,5	
<b>Girassol</b>			3,5-6,5	1,3-5,6	14,0-43,0	44,0-68,7		

Fonte: KNOTHE, 2003

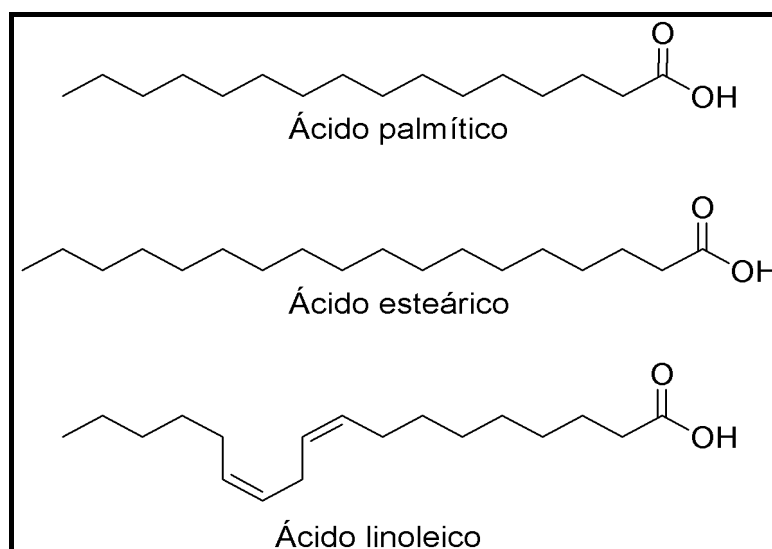
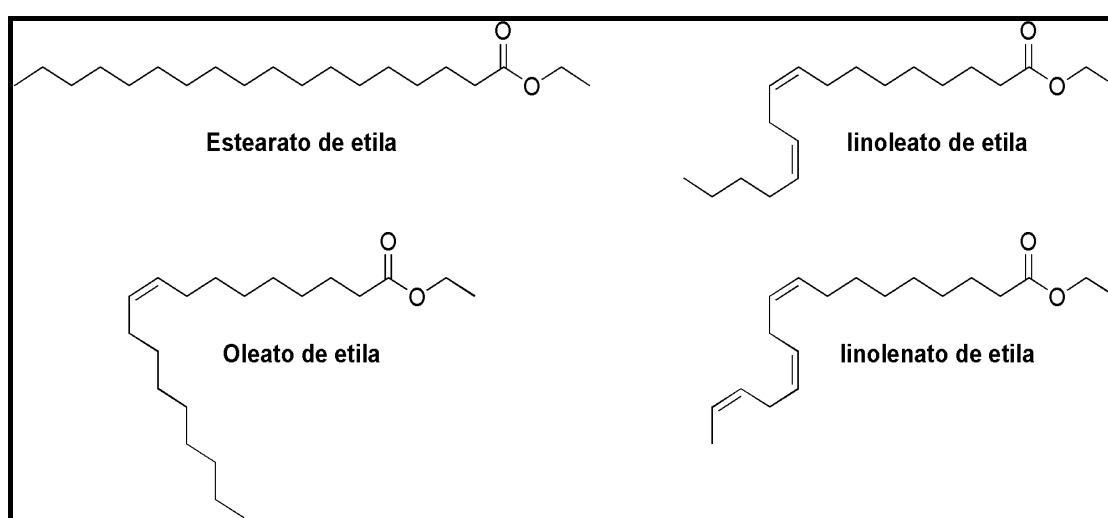


Figura 5 – Estruturas do ácido palmítico, esteárico e linoléico.

Pode ainda haver variação no álcool empregado no processo de transesterificação. No caso brasileiro, em função do histórico nacional sucro-alcooleiro, o álcool usado é o etanol. No caso dos EUA e de outros países europeus o álcool empregado é preferencialmente o metanol. Obviamente o biodiesel produzido por estes dois processos distintos pode ter pequenas diferenças em algumas de suas propriedades já discutidas anteriormente.

Algumas propriedades importantes para o emprego final deste combustível variam consideravelmente com a composição da mistura. Entre estes, o mais importante é o número de cetanas. O número de cetanas tende a diminuir tanto com o aumento do número de ligações duplas carbono-carbono, como com o aumento do número de ramificações do biodiesel em questão (MILLER e BOWMAN, 1989, LAVOIE, *et al.*, 1970). Por exemplo, para os ésteres etílicos dos ácidos esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) os números de cetanas são, respectivamente, 98, 68 e 40, (Figura 6).



**Figura 6** – Estrutura de diferentes ésteres graxos que podem compor um biodiesel.

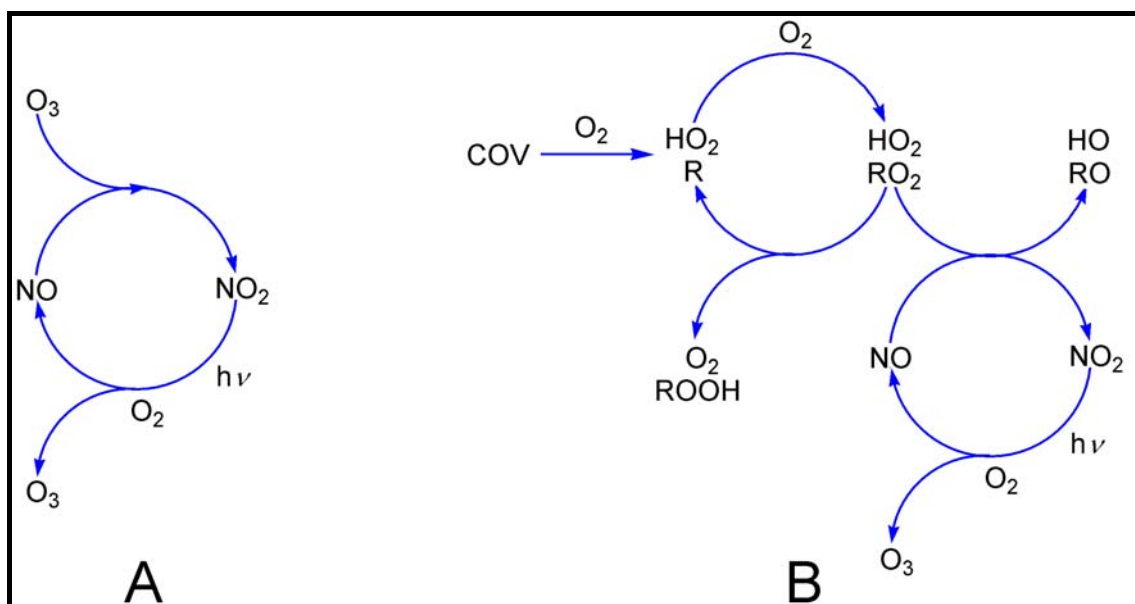
O número de cetanas é de fundamental importância na eficiência do motor diesel. Um combustível com um maior número de cetanas fornece uma detonação mais rápida, uma temperatura de ignição menor, e requer uma menor quantidade de combustível na câmara de combustão no momento da ignição. Como consequência, os combustíveis com elevado do número de cetanas geralmente fornecem taxas mais baixas da elevação da pressão e picos de pressão menores, o que significa menos ruído e maior controle na combustão. Em outras palavras, estas características definem a eficiência do motor e seu poder de arranque. Além disto, torna-se mais fácil acionar o motor em temperaturas mais baixas. Um fator extremamente importante associado à redução da temperatura de ignição é a diminuição das emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) (MILLER e BOWMAN, 1989, LAVOIE, *et al.*, 1970).



## 1.6 O Biodiesel e os Efeitos Ambientais

Independentemente da composição do biodiesel observa-se uma redução significativa na taxa de gases tóxicos como o monóxido de carbono e o dióxido de enxofre. A emissão de material particulado normalmente é reduzida, a menos que haja uma grande proporção de polinsaturados (MCCORMICK, *et al.*, 2001). Segundo Knothe, *et al.*, (1997) e Graboski e McCormick, (1998) estas reduções ocorrem devido ao fato de o biodiesel ser um combustível oxigenado.

Porém, a emissão de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) aumenta de forma considerável, principalmente para misturas de combustíveis com elevado teor de biodiesel (KNOTHE, *et al.*, 1997, KNOTHE, *et al.*, 2003). As emissões de  $\text{NO}_x$  são menores quando há uma redução do número de ligações duplas carbono-carbono (KNOTHE, *et al.*, 2003). Os  $\text{NO}_x$  estão envolvidos em diversos fenômenos de poluição urbana incluindo a formação do “*smog*”, a inconveniente produção do ozônio na troposfera e a chuva ácida (ATKINSON, 2000). A quantidade de espécies envolvidas nestes processos é grande e nem todas são conhecidas, uma esquematização simplificada é mostrada na Figura 7.



FONTE: ATKINSON, 2000

**Figura 7** – Reações envolvidas na interconversão dos óxidos de nitrogênio na atmosfera: (A) processo cíclico (B) processo na presença de COV levando ao acúmulo de ozônio.

Na ausência de compostos orgânicos voláteis (COV) acontece na troposfera o ciclo descrito na figura 7A. Percebe-se que os óxidos de nitrogênio estão envolvidos na geração do ozônio em um processo cíclico que envolve a fotólise do dióxido de nitrogênio. Entretanto, não há outro agente oxidante além do ozônio capaz de promover a oxidação do monóxido de nitrogênio para o dióxido de nitrogênio. Desta forma não há qualquer aumento na proporção de ozônio na atmosfera, visto que a quantidade gerada pela fotólise do dióxido de nitrogênio é, exatamente, a quantidade consumida pela oxidação do monóxido de nitrogênio. Entretanto, se houver a presença de compostos orgânicos voláteis (COV) haverá a formação de outras espécies oxidantes como os radicais hidroperoxila e alquiperoxila, como podem ser observados na figura 7B. Estas espécies competem com o ozônio pela oxidação do monóxido de nitrogênio acarretando, inexoravelmente, em um acúmulo de ozônio na troposfera. Tanto o acúmulo de ozônio como o de outros oxidantes inorgânicos na troposfera assim como a presença de peróxidos orgânicos, compostos carbonilados e nitratos de alquila levam à formação do “smog” que é um aerossol com uma composição complexa. (HOFFMANN *et al*, 1997, KAVOURAS, *et al*, 1998 e RASCOE e CLEMITSHAW, 1997 ).

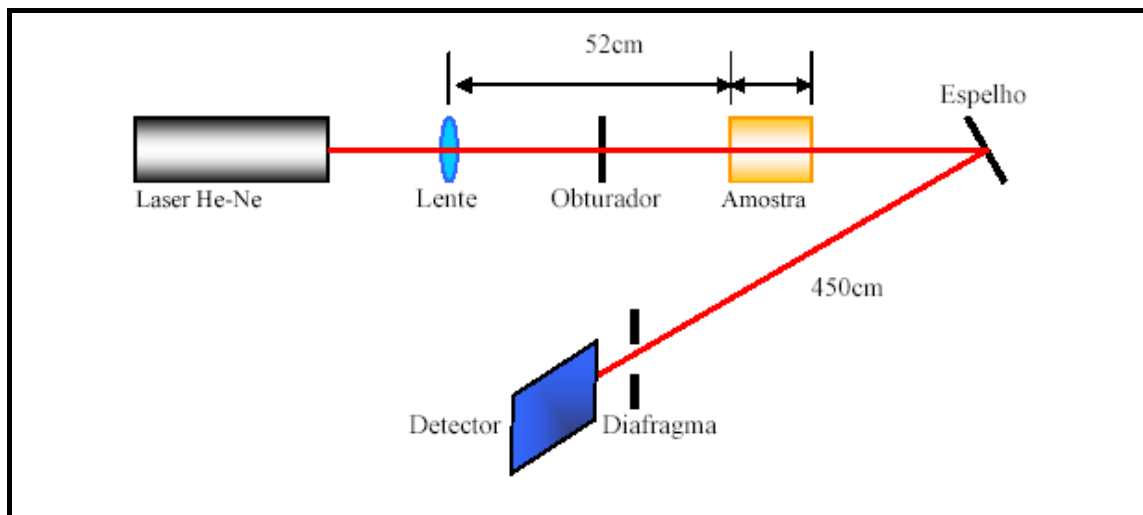
### **1.7 Espectroscopia de Lente Térmica**

Em virtude do rápido crescimento do interesse na utilização do biodiesel, faz-se necessário a escolha de métodos que possam caracterizar o produto com rapidez e precisão. Uma área de estudos ainda não tão explorada e promissora é a caracterização do biodiesel a partir da obtenção das propriedades térmicas. As propriedades térmicas revelam informações importantes dos processos físico-químicos do material. Através da técnica de lente térmica pode-se determinar a difusividade térmica (D) do material que mede o tempo de termalização do material.

Esta técnica foi descoberta em 1964 por um grupo de pesquisadores da *Bell Telephone (USA)* que observou acidentalmente o efeito de lente térmica. Eles notaram que um laser de He-Ne ao atravessar uma amostra de corante que era introduzida dentro de sua cavidade ressonante apresentava variações na sua intensidade e em seu diâmetro. Esse efeito foi denominado de “Efeito de Lente Térmica” (GORDON,1965), dando origem à técnica utilizada neste trabalho,

espectroscopia de Lente Térmica (ELT). Tal técnica tem como base o aumento da temperatura de uma amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida resulta na geração de calor. Como consequência ocorre mudança na temperatura e em todas as propriedades da amostra que dela dependem.

Em 1973 Hu e Whinnery descobriram o efeito de lente térmica extracavidade com feixe único, que foi considerado mais simples do ponto de vista teórico e mais fácil de ser realizado experimentalmente. Nessa montagem a amostra é posicionada fora da cavidade do laser. (**Figura 8**)

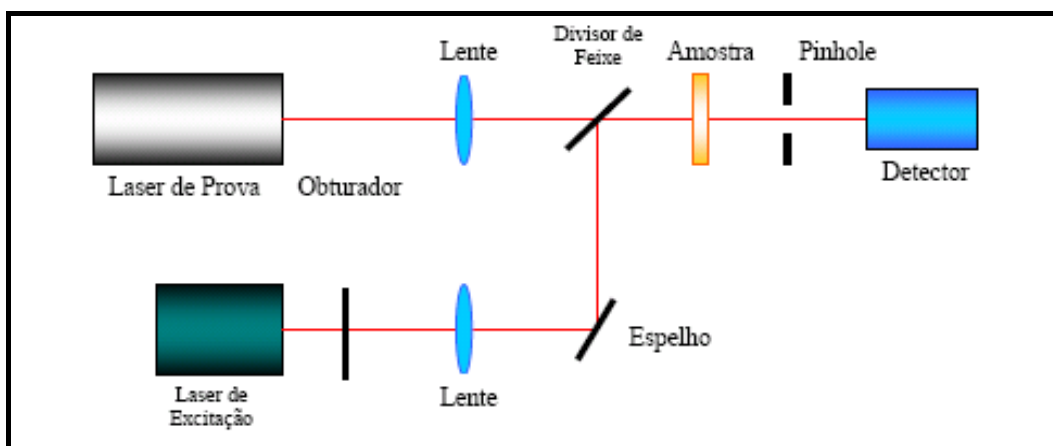


FONTE: CONSTANTINO, 2006.

**Figura 8** – Experimento para Lente Térmica extracavidade com feixe único

Este primeiro modelo teórico para a lente térmica a considera como uma lente fina e ideal e é denominado de modelo parabólico, devido à aproximação para a descrição da distribuição parabólica do índice de refração. Entretanto, em 1967 a natureza aberrante da lente térmica foi observada por Whinnery e colaboradores. Eles notaram a existência de anéis de interferência no campo distante do laser depois que o mesmo passou pela região onde a lente térmica foi formada. Em 1982, Sheldon e colaboradores desenvolveram um modelo teórico que considera as aberrações esféricas na lente térmica, tratando a propagação do feixe a partir da teoria de Fresnel, onde se considera que a formação da lente térmica somente produz um deslocamento de fase no campo elétrico do feixe laser.

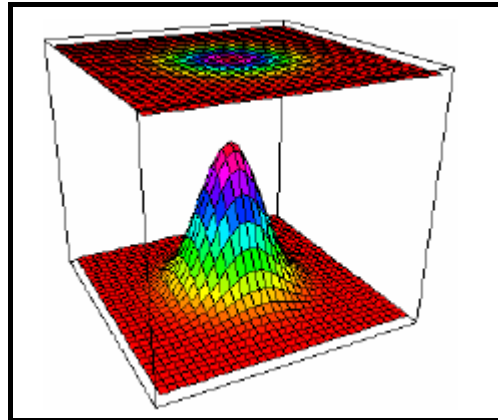
O primeiro modelo teórico com dois feixes, um de excitação e um de prova, foi desenvolvido em 1976. Esse modelo foi desenvolvido para a configuração de modo casado, onde os dois feixes têm o mesmo diâmetro na amostra. Neste arranjo experimental os dois lasers são direcionados para a amostra a partir da mesma lente. Utilizando também dois feixes laser, Higaishi e colaboradores em 1983, desenvolveram o primeiro arranjo experimental no modo descasado. Neste caso os feixes são arranjados de modo a terem diâmetros diferentes na amostra, o que pode ser feito com a utilização de duas lentes (**Figura 9**). O modelo teórico que considera a natureza aberrante da lente térmica para esta configuração foi desenvolvido por J. Shen e colaboradores em 1992.



FONTE: CONSTANTINO, 2006.

**Figura 9** – Configuração para ELT no modo descasado

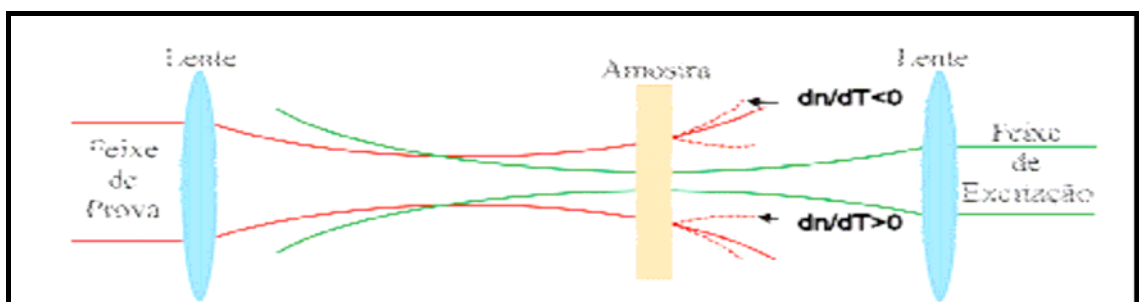
Na Espectroscopia de Lente Térmica utilizam-se lasers que possuem perfil de intensidade gaussiana no modo  $TEM_{00}$ , ou seja, há um gradiente radial de temperatura no laser. Este gradiente de temperatura é transferido para a amostra causando uma variação controlada nos índices de refração e originando a lente (**Figura 10**).



FONTE: CONSTANTINO, 2006.

**Figura 10** – Perfil de distribuição de um laser gaussiano

No modo descasado a formação da lente térmica se dá ao incidimos um laser de excitação sobre uma amostra parcialmente transparente. Ao atravessá-la, parte da energia do feixe é absorvida e convertida em calor. Ao variar a temperatura da região excitada, o índice de refração também muda e apresentará um perfil semelhante ao da distribuição de intensidade gaussiana do laser, se assemelhando a uma lente óptica. Um segundo laser, o de prova, sofrerá o efeito da lente gerada pelo gradiente de temperatura na amostra caracterizando o fenômeno (**Figura 11**). Este arranjo experimental é altamente sensível tornando possível a detecção de absorbâncias da ordem de  $10^{-7}$  unidades (FREMING, *et al.*, 1983).

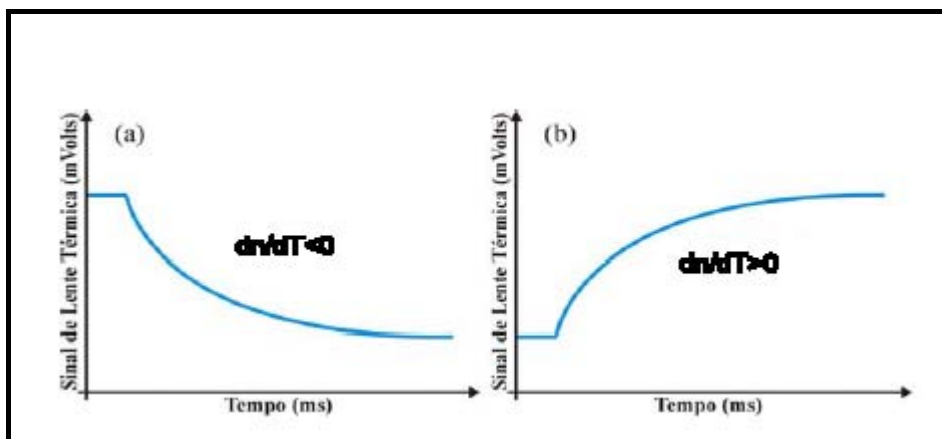


FONTE: CONSTANTINO, 2006.

**Figura 11** – Representação da amostra com efeito da Lente Térmica no modo descasado.

Se o coeficiente térmico do índice de refração for negativo, a lente térmica será divergente e se for positivo uma lente convergente será produzida. Na maioria das amostras líquidas a lente formada é divergente, mas em amostras sólidas,

dependendo da composição, pode ser tanto divergente como convergente. Neste caso há dependência da combinação entre os valores do coeficiente de expansão térmica e do coeficiente de temperatura do índice de refração ( $dn/dT$ ) (PROD'HOMME, 1960)(Figura12).



FONTE: CONSTANTINO, 2006.

**Figura 12** – Formação da lente térmica: (a) divergente (b) convergente

## 2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo a síntese de padrões dos principais ésteres que compõe o biodiesel. A caracterização espectroscópica de cada éster sintetizado pelas técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN), espectrometria de massas (EM). Através da Técnica de lente térmica pretende-se medir as difusividades térmicas dos diferentes ésteres etílicos que compõem o biodiesel brasileiro. Buscar de forma qualitativa a correlação das assinaturas espectrais com propriedades relevantes do biodiesel, nominalmente, propriedades térmicas e número de cetanas.

### 3 METODOLOGIA

Os ésteres graxos etílicos foram obtidos a partir dos seus respectivos ácidos graxos, através da alquilação de um carboxilato de metal, oriundo do ácido graxo, por brometo de etila em dimetilformamida. Após a reação o produto foi extraído com hexano e lavado com hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e com solução de cloreto de sódio saturada. Secou-se com  $\text{MgSO}_4$  e evaporou-se o solvente sob vácuo. Os produtos foram purificados em coluna cromatográfica com sílica gel empregando como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila.

A pureza das amostras foi determinada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama - DIC.

Foram obtidos os espectros de massas (EM), infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $\text{H}^1$  RMN) e lente térmica (LT) para cada éster graxo.

Os seguintes ésteres graxos etílicos foram sintetizados: miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila e ricinoleato de etila.

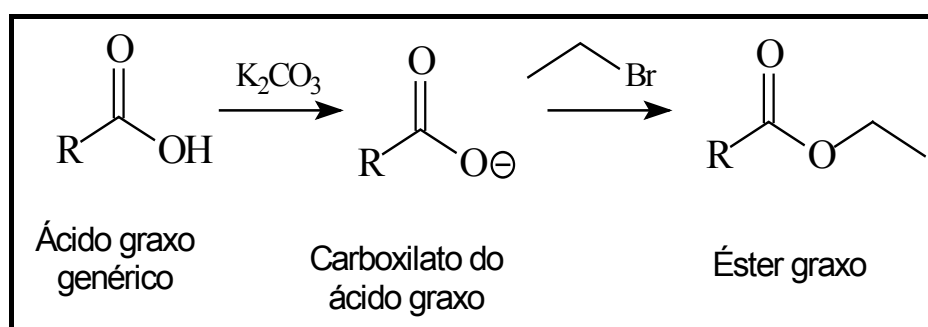
Três ésteres graxos etílicos foram comprados para a análise espectral, linoleato de etila, linolenato de etila e erucato de etila.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese dos ésteres de ácidos graxos

O processo de síntese descrito foi escolhido para evitar reações colaterais, evitando assim a perda da identidade do padrão em questão. A principal preocupação foi com isomerização das ligações duplas carbono-carbono dos ácidos graxos e a desidratação da função álcool do ácido ricinoléico. O processo sintético em questão é a alquilação de um carboxilato de potássio, oriundo do ácido graxo, por brometo de etila em dimetilformanida (**Figura 13**).

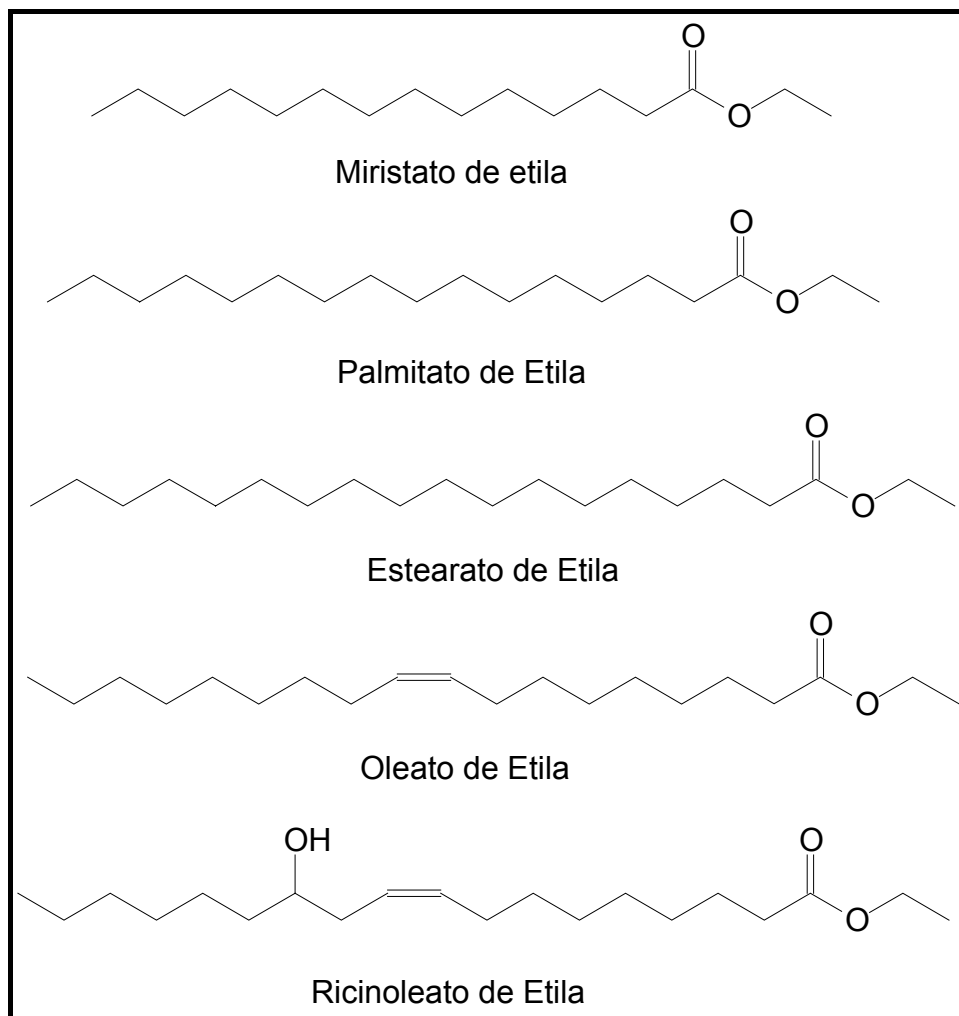


**Figura 13** – Esquema sintético para os ésteres graxos

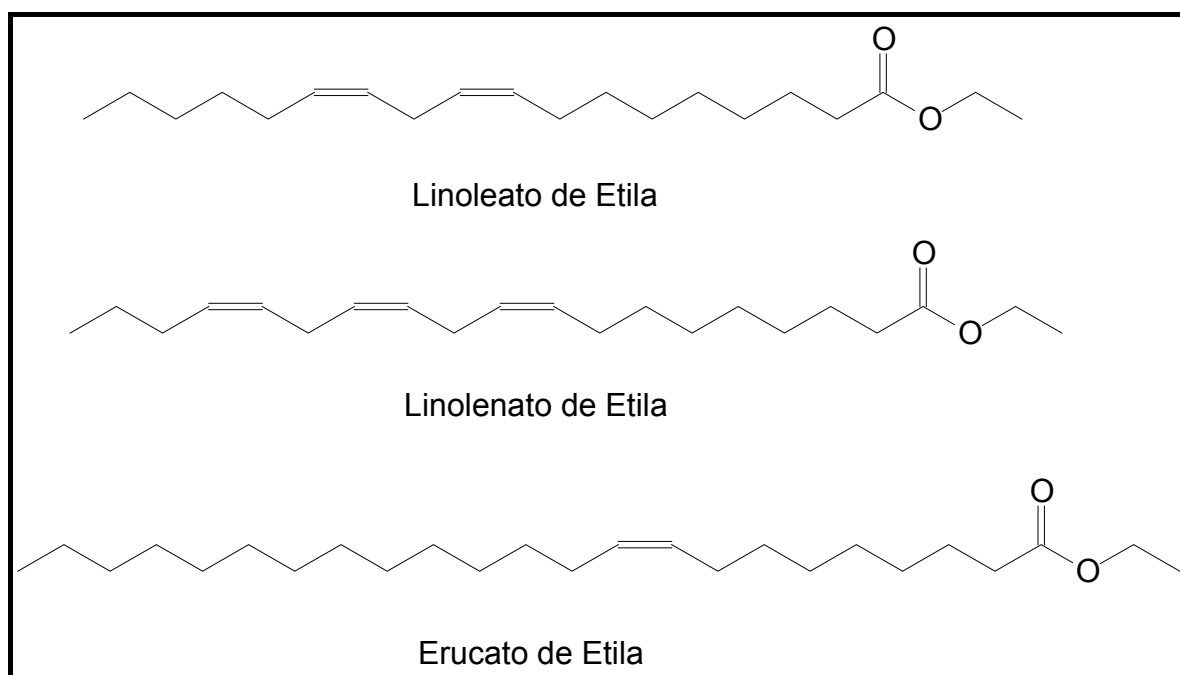
Neste caso a alquilação ocorrerá via um mecanismo  $\text{A}_{\text{N}}\text{D}_{\text{N}}$ , exclusivamente na função carboxilato. Como a base empregada é extremamente fraca, a possibilidade de isomerização das ligações duplas carbono-carbono fica muito reduzida.

Os seguintes ésteres graxos foram sintetizados: miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleolato de etila, ricinoleato de etila, (**Figura 14**). Três ésteres foram comprados para análise espectral, nominalmente, linoleato de etila, linolenato de etila e erucato de etila (**Figura 15**).

Além destes padrões puros, duas misturas foram preparadas a partir dos ácidos graxos: estearato de etila: palmitato de etila (2:1) e (1:1).



**Figura 14** – Ésteres sintetizados para análise espectral.



**Figura 15** – Ésteres graxos etílicos comprados para análise espectral.

Os rendimentos observados em cada reação encontram-se descritos na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Rendimentos da reação de obtenção dos ésteres etílicos.

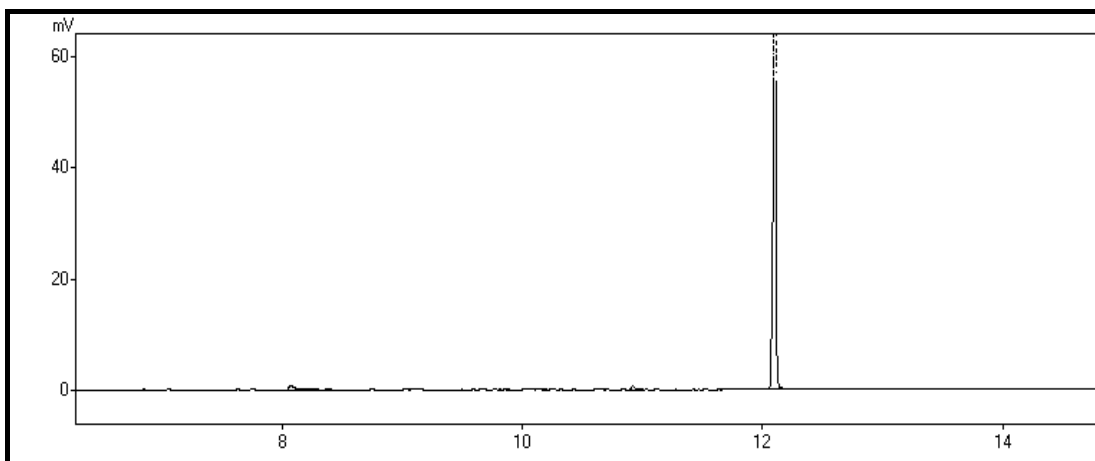
Ésteres	Rendimento (%)
Estearato e Palmitato de etila 2:1	86
Estearato e Palmitato de etila 1:1	72
Miristato de etila	80
Estearato de etila	68
Palmitato de etila	65
Oleolato de etila	62
Ricinoleato de etila	57

## 4.2 Cromatografia Gasosa

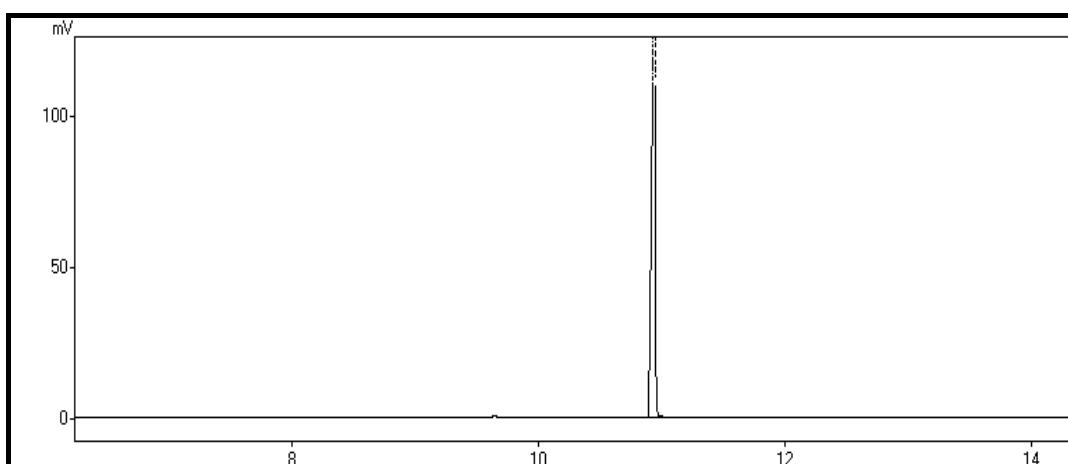
Após a purificação em coluna cromatográfica de sílica-gel os ésteres graxos foram submetidos à cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização em chama para verificação de suas identidades (**Figuras 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22**). A **Tabela 4** mostra a proporção de sinais observados para cada éster obtidos da integração do sinal.

**Tabela 4** – Grau de pureza dos padrões

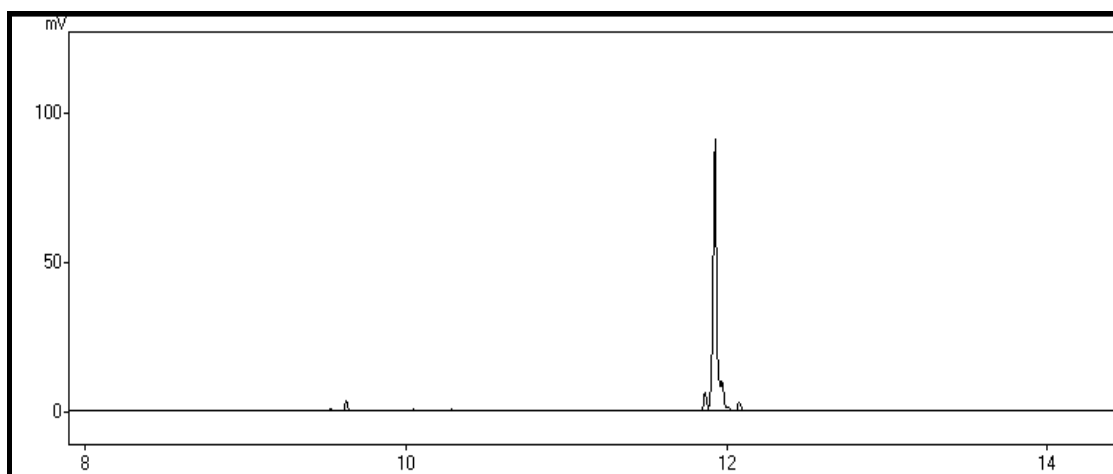
Ésteres Etílicos	Concentração do Éster (%)	Impurezas (%)
<i>Miristato</i>	100	-
<i>Palmitato</i>	100	-
<i>Estearato</i>	97,8	2,2
<i>Oleato</i>	93,2	6,8
<i>Ricinoleato</i>	100	-
<i>Linoleato</i>	100	-
<i>Linolenato</i>	100	-
<i>Erucato</i>	100	-



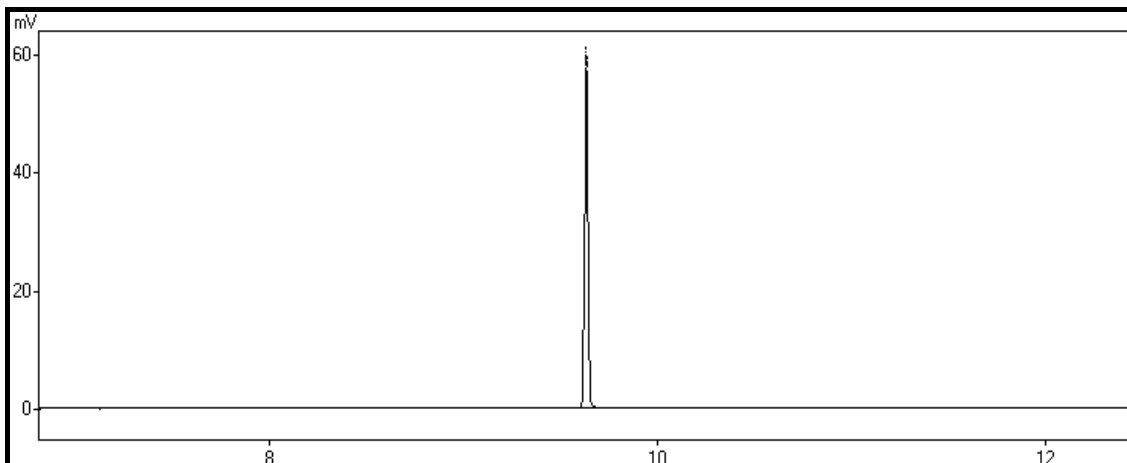
**Figura 15** – Cromatograma do estearato de etila.



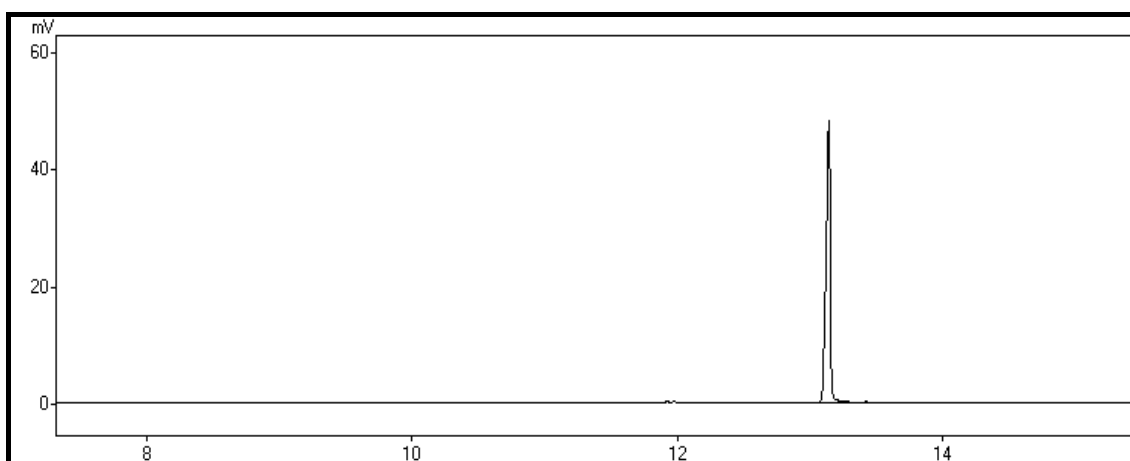
**Figura 16** – Cromatograma do palmitato de etila.



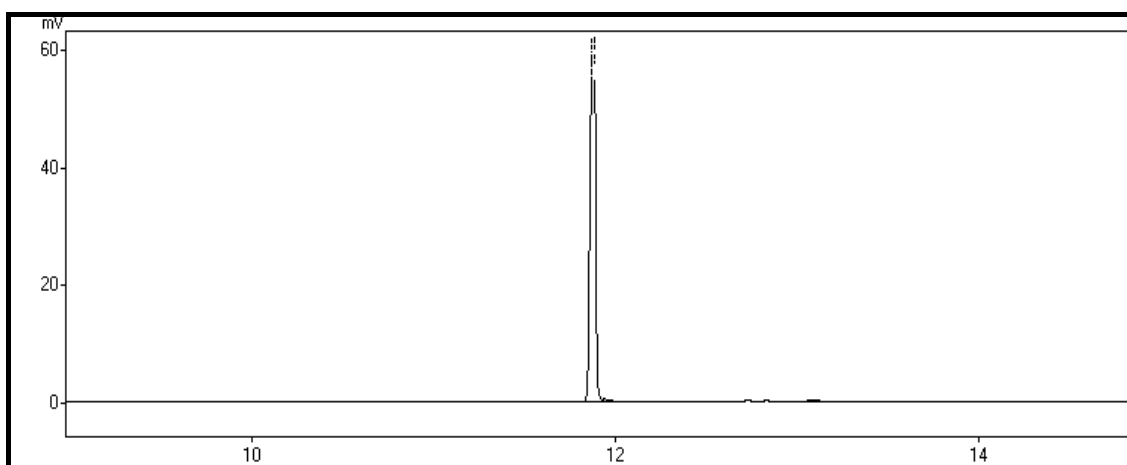
**Figura 17** – Cromatograma do oleato de etila



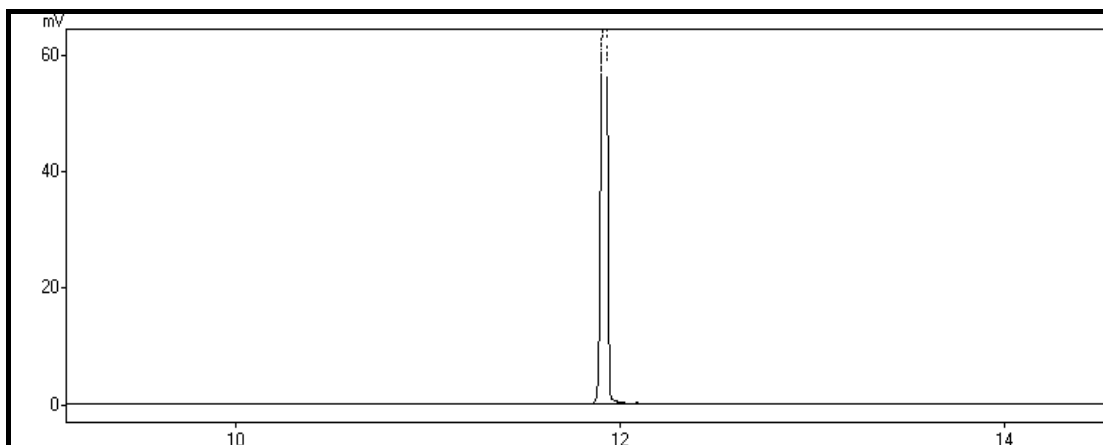
**Figura 18** – Cromatograma de miristato de etila



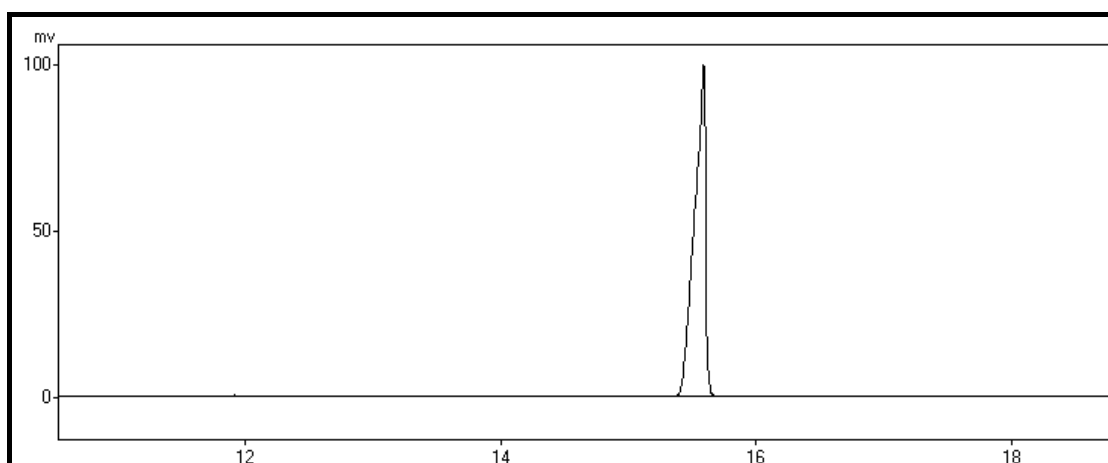
**Figura 19** – Cromatograma do ricinoleato de etila



**Figura 20** – Cromatograma de linoleato de etila.



**Figura 21** – Cromatograma do linolenato de etila

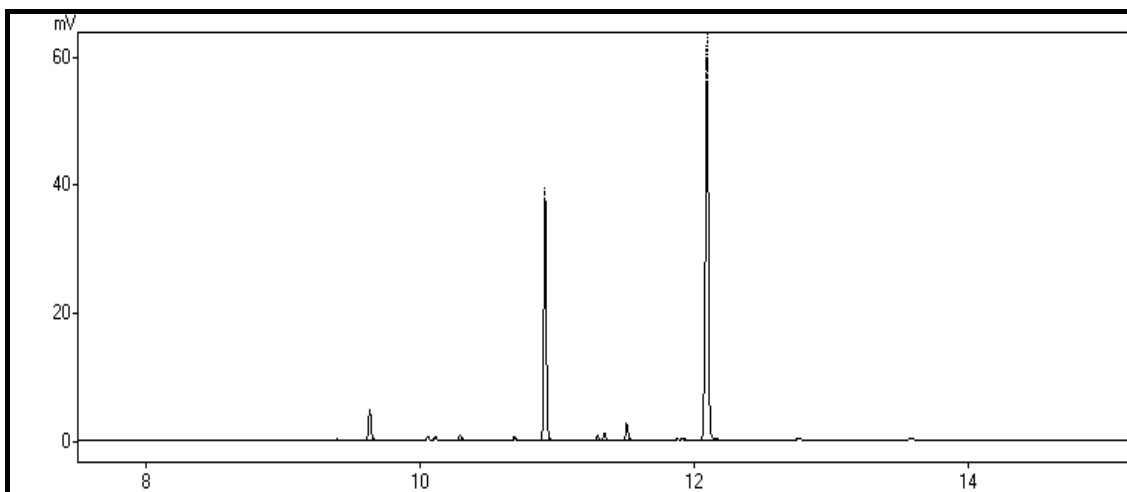


**Figura 22** – Cromatograma do erucato de etila

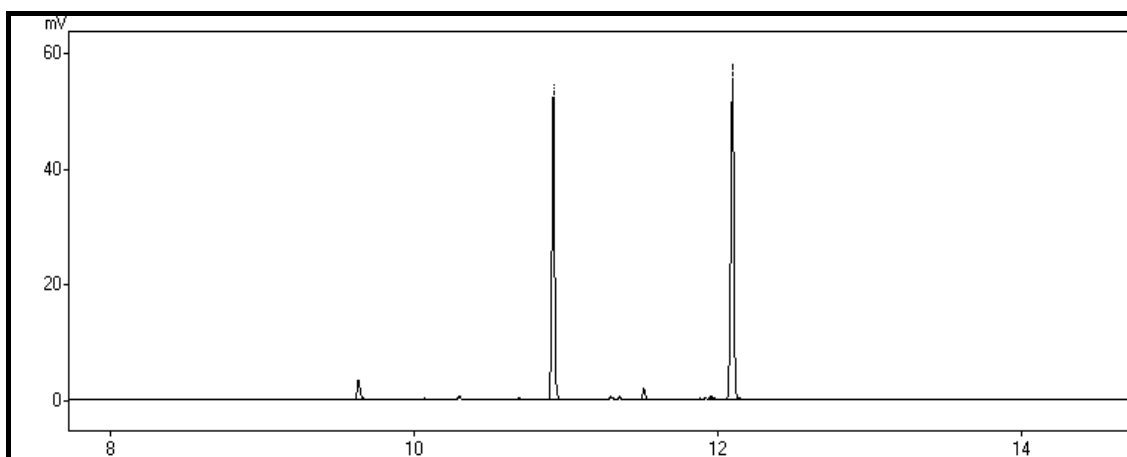
A análise por CG-DIC de duas misturas confirmaram as proporções aproximadas de 2:1 e 1:1 de estearato de etila para palmitato de etila (**Figura 23 e 24**). Nestas amostras também foi observado um pequeno sinal em torno de 3% correspondente ao miristato de etila.

**Tabela 5** – Proporção das misturas de estearato e palmitato de etila.

Ésteres Etilícos	2:1	1:1
Estearato	62,9%	51,7%
Palmitato	29,3%	42,7%



**Figura 23** – Cromatograma da mistura de estearato e palmitato de etila 2:1.



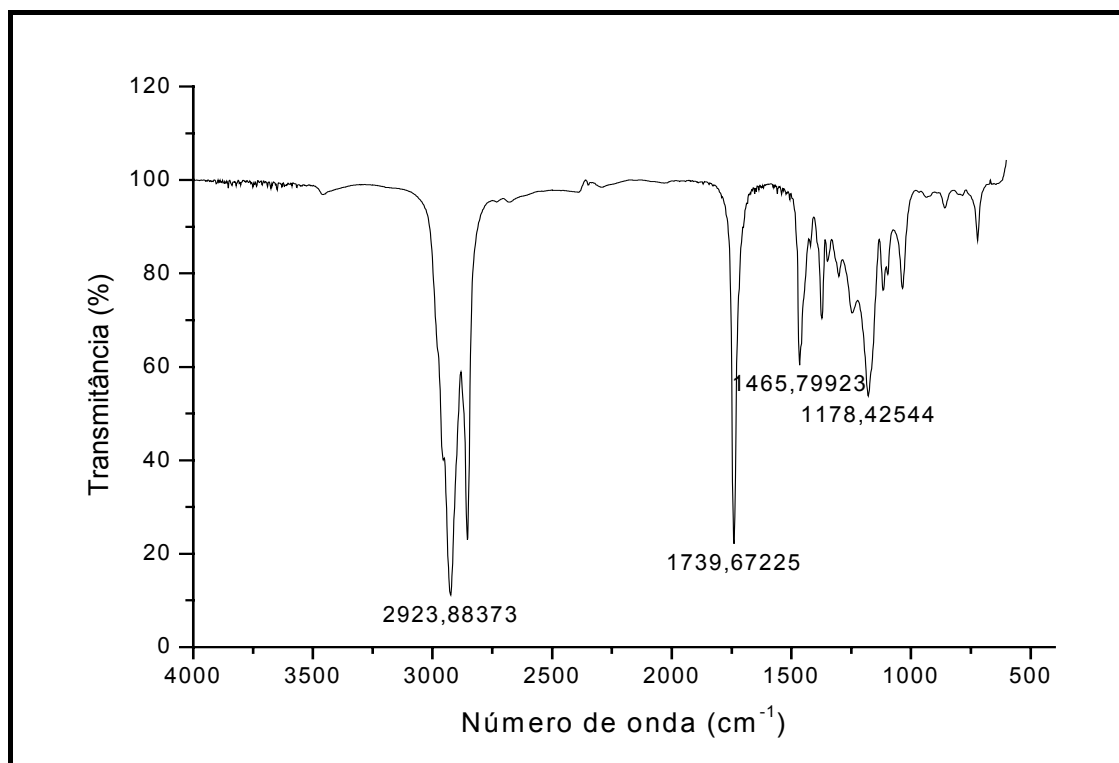
**Figura 24** – Cromatograma da mistura de estearato com palmitato de etila 1:1

Todas as amostras apresentaram um grau de pureza acima de 90% conferindo confiabilidade aos padrões.

### 4.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram adquiridos para cada éster graxo. Os ésteres estearato de etila, palmitato de etila (**Figuras 25, 26, 27 e 28**), miristato de etila (**Figura 29**), oleolato de etila (**Figura 30**) e erucato de etila (**Figura 31**) possuem os espectros bastante similares. Os sinais em  $1739\text{ cm}^{-1}$  e  $1178\text{ cm}^{-1}$  indicam a função éster, sendo o sinal em  $1739\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibrações de

deformação axial da ligação C=O e em  $1178\text{ cm}^{-1}$  das ligações C–O. Como o esperado em todos os casos não se nota a presença do estiramento OH de ácidos carboxílicos.



**Figura 25** – Espectro de absorção no IV do estearato de etila



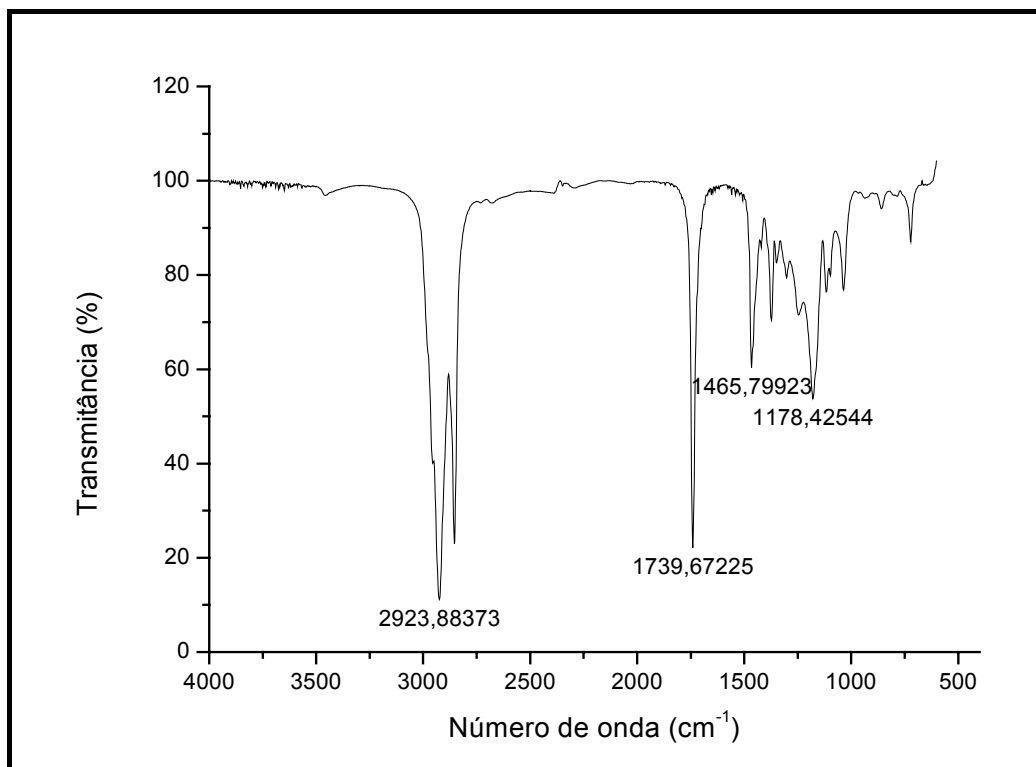


Figura 26 – Espectro de absorção no IV do estearato e palmitato de etila 1:1.

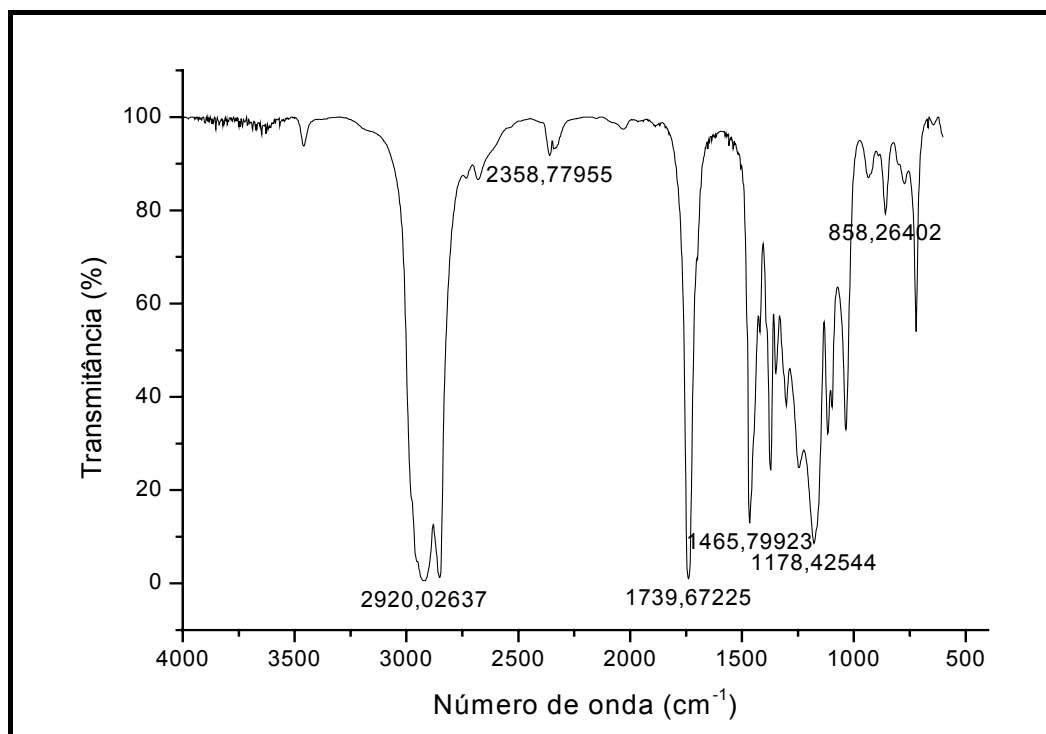


Figura 27 – Espectro de absorção no IV do estearato e palmitato de etila 2:1.

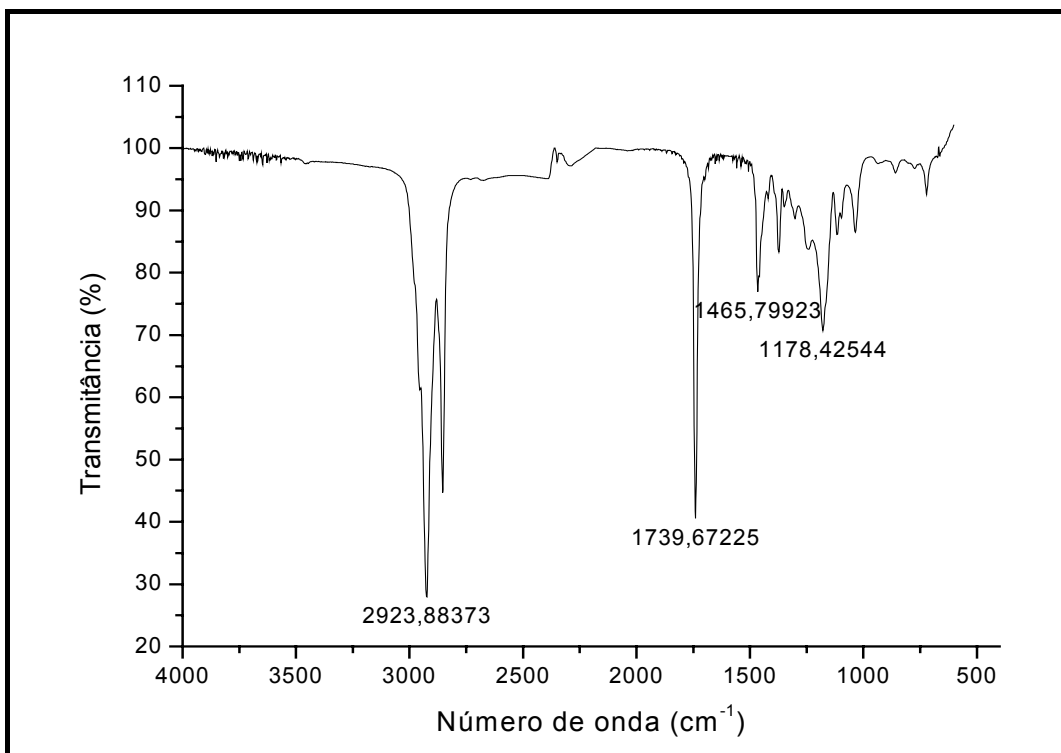


Figura 28 – Espectro de absorção no IV do palmitato de etila.

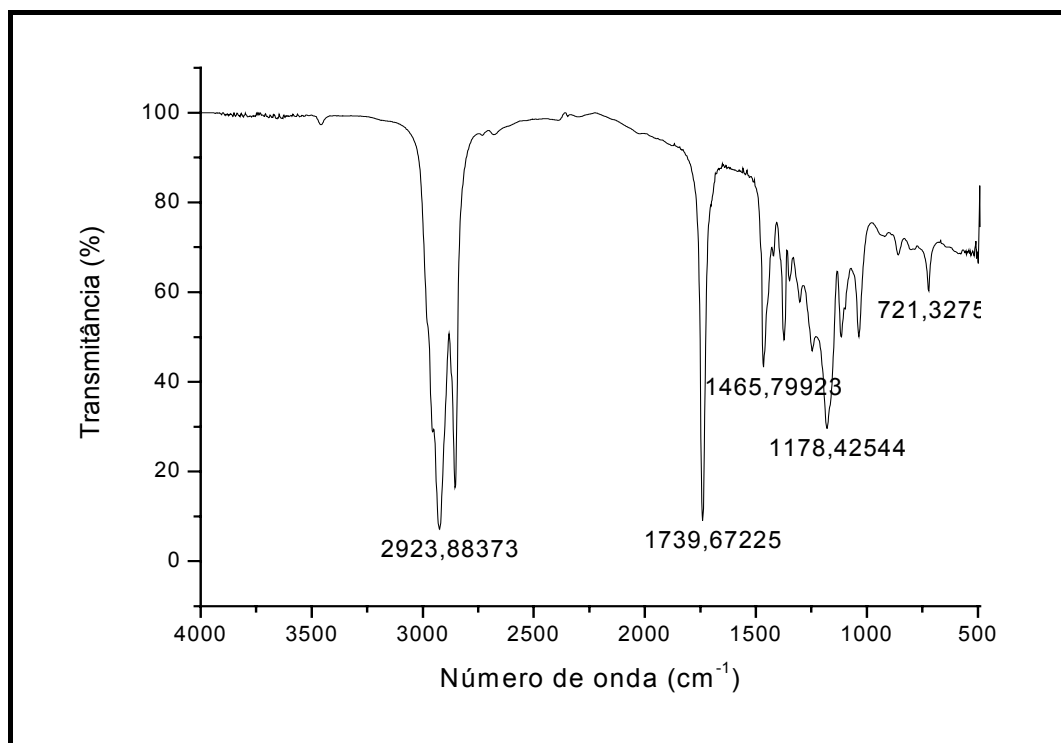


Figura 29 – Espectro de absorção no IV do miristato de etila.

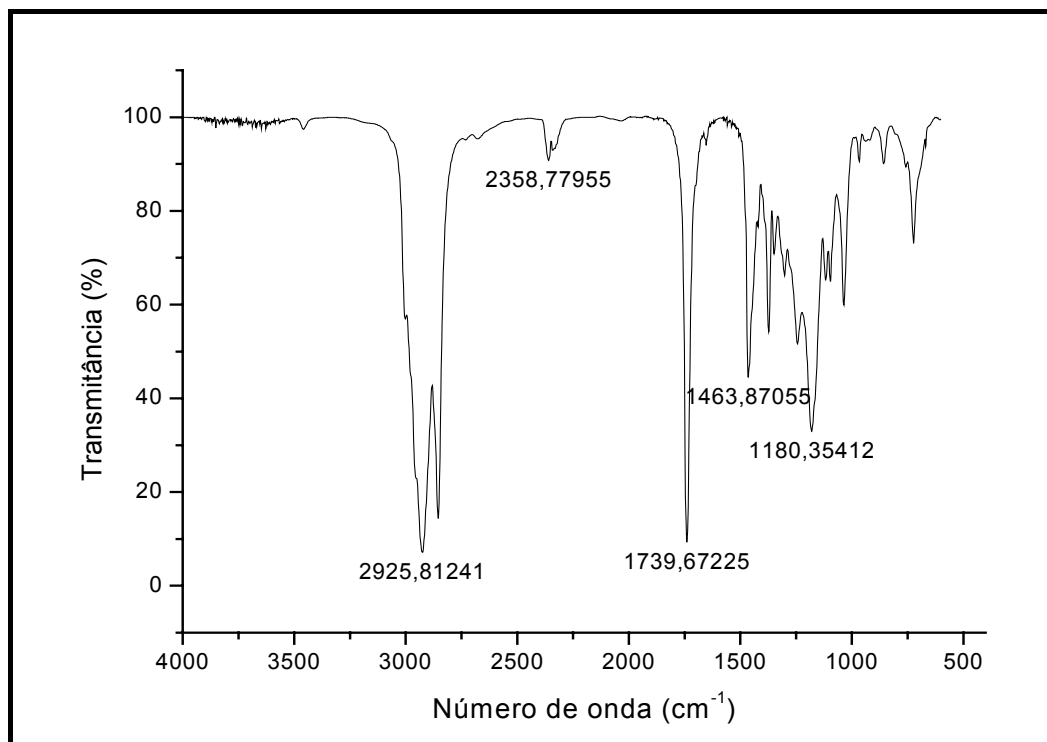


Figura 30 – Espectro de absorção no IV do oleato de etila.

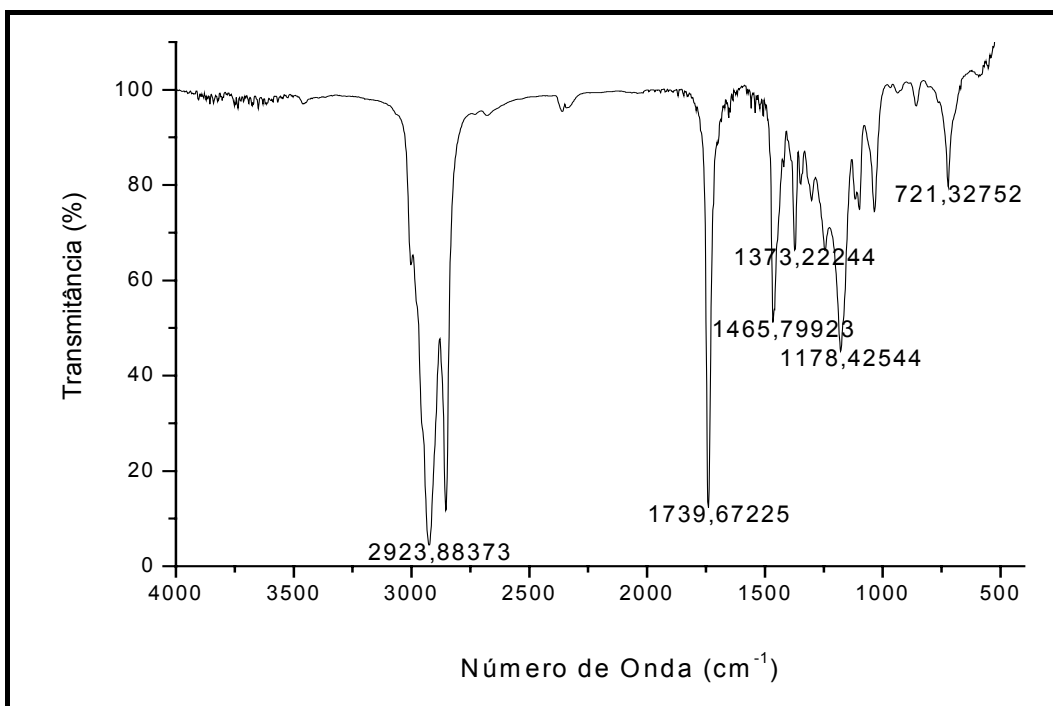
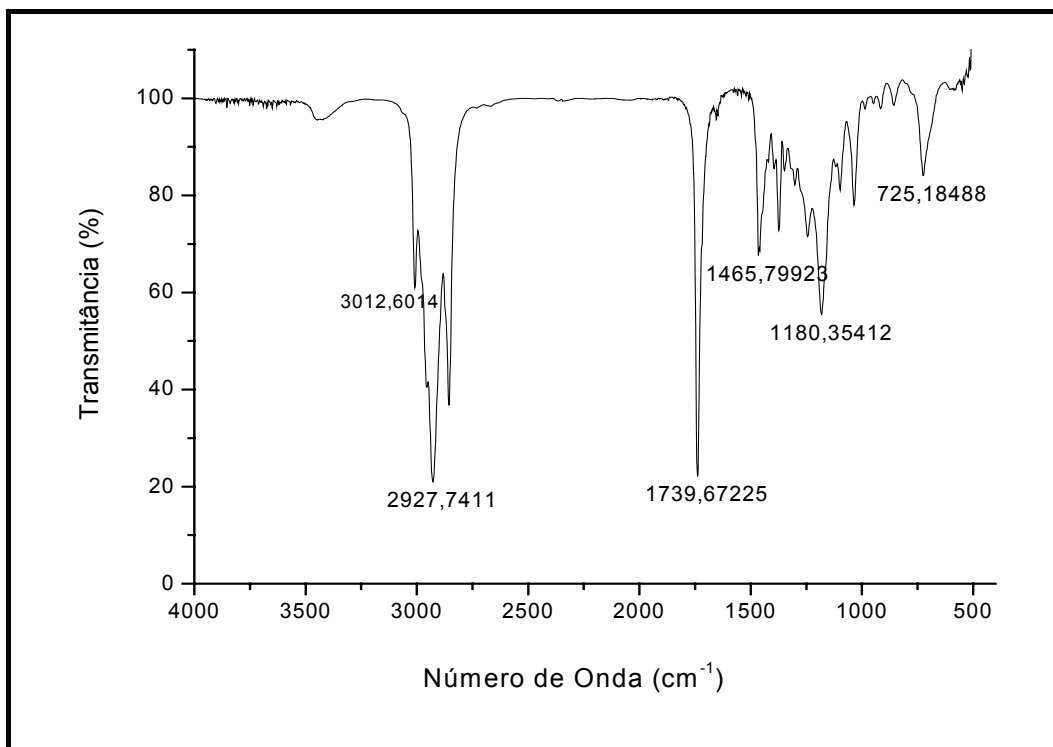
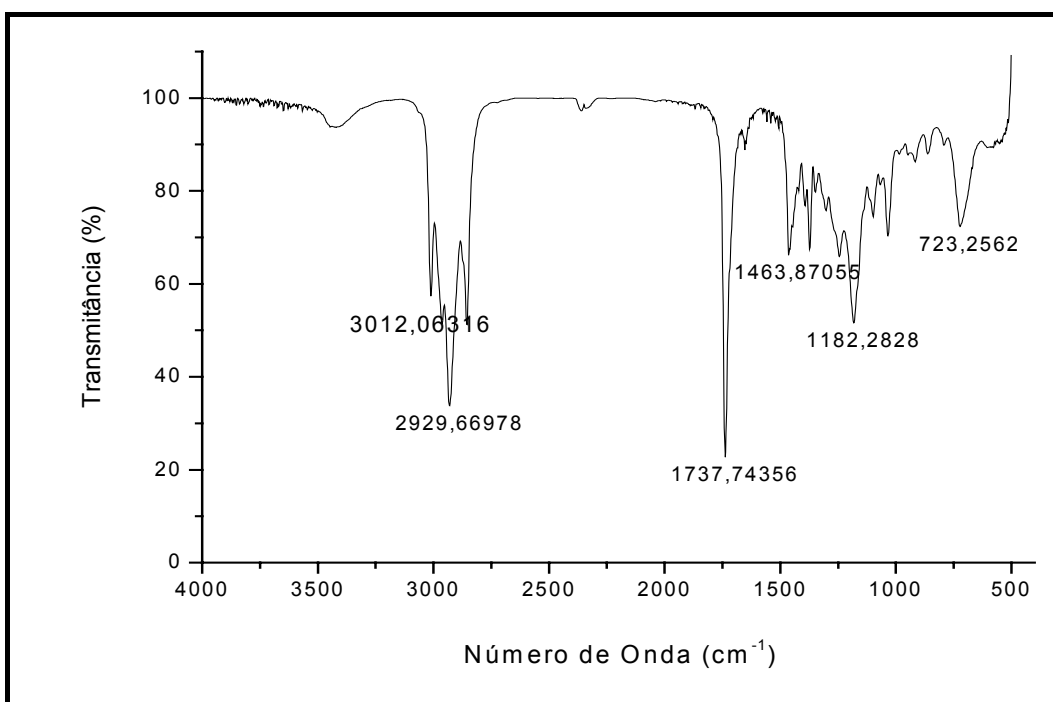


Figura 31 – Espectro de absorção no IV do erucato de etila.

Já os espectros de IV dos ésteres poliinsaturados, linoleato (**Figura 32**) e linolenato de etila (**Figura 33**), apresentam um sinal em  $3012\text{ cm}^{-1}$  característico do estiramento C–H  $\text{sp}^2$ .

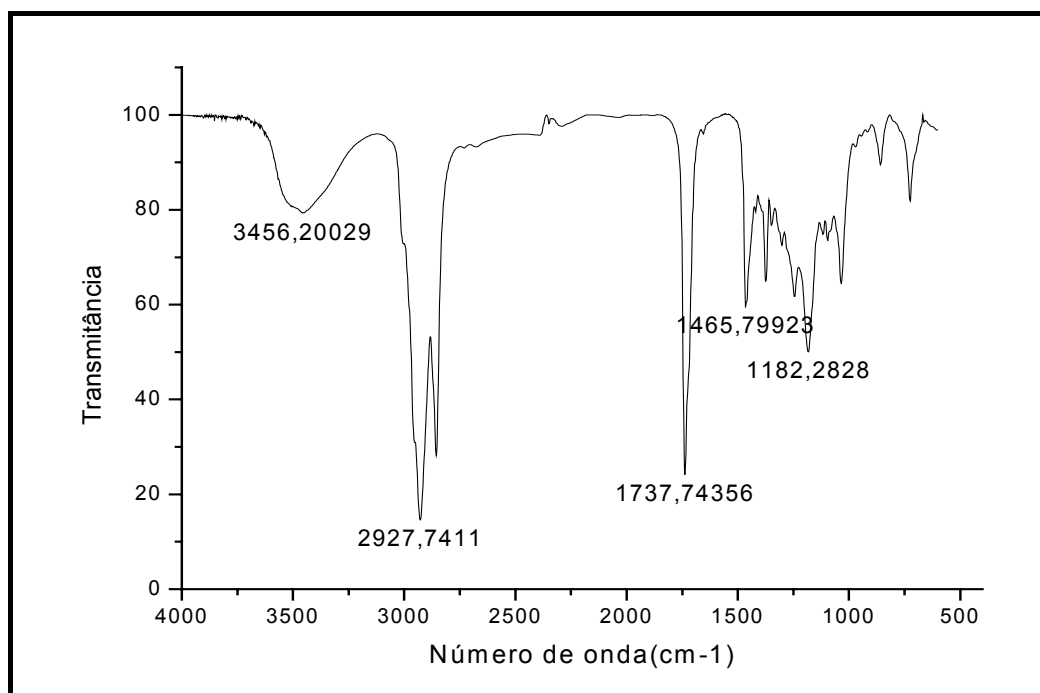


**Figura 32** – Espectro de absorção no IV do linoleato de etila.



**Figura 33** – Espectro de absorção no IV do linolenato de etila.

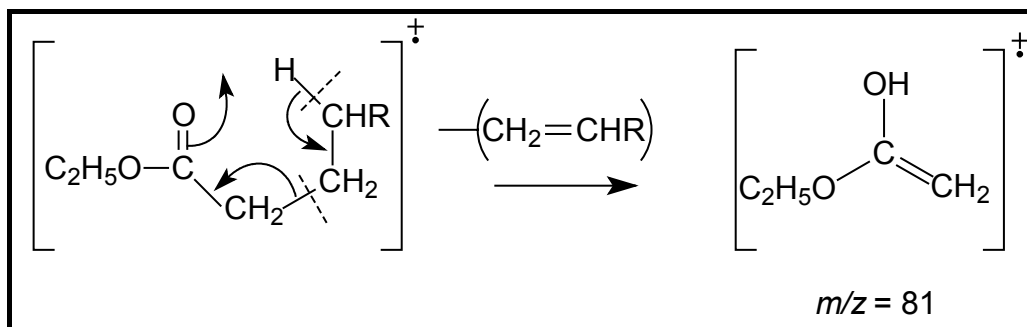
O espectro do ricinoleato de etila (**Figura 34**) apresenta um sinal largo em  $3456\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação axial da ligação O–H em ligação hidrogênio intermolecular oriunda da função álcool desta molécula. Os demais picos indicam função éster, em  $1737\text{ cm}^{-1}$  corresponde a deformação da ligação C=O e em  $1182\text{ cm}^{-1}$  a deformação da ligação C–O



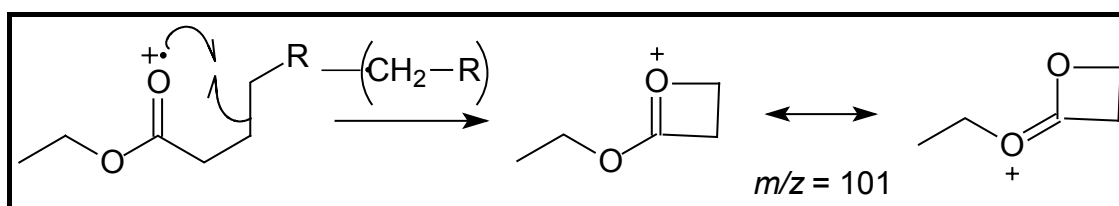
**Figura 34** – Espectro de absorção no IV do ricinoleato de etila.

#### 4.4 Espectrometria de massa (CG/EM)

Um outro método usado para a caracterização dos ésteres graxos foi a espectrometria de massas. Os fragmentogramas dos ésteres saturados são bastantes similares, podendo ser observado o sinal do íon molecular e dois sinais característicos em  $m/z$  88 e outro em  $m/z$  110. O sinal em  $m/z$  88 é devido ao rearranjo de McLaffert com a quebra da ligação  $\beta$  em relação ao grupo C=O (**Figura 35**). O sinal em  $m/z$  101 corresponde à quebra da ligação  $\gamma$  à carbonila (**Figura 36**)

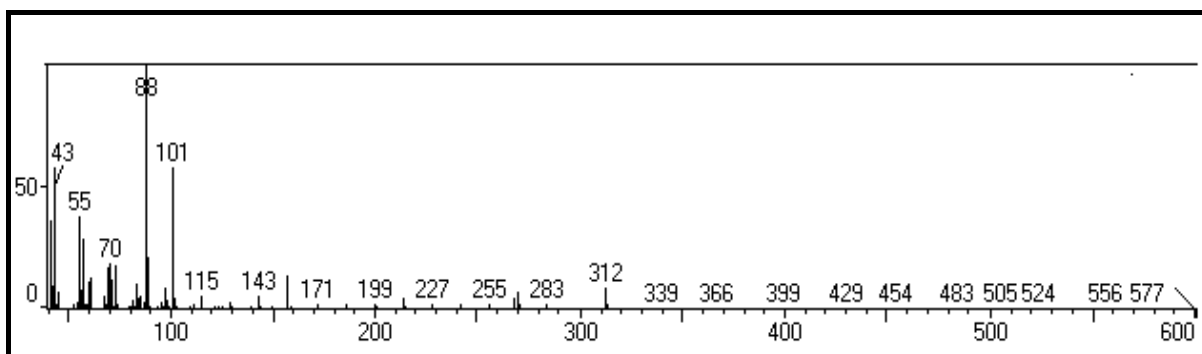


**Figura 35** – Rearranjo de McLaffert para ésteres etílicos



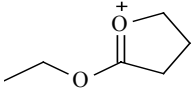
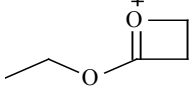
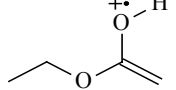
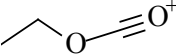
**Figura 36** – Quebra  $\gamma$  à carbonila

O fragmentograma do estearato de etila (**Figura 37**) apresenta um sinal em  $m/z$  312 corresponde ao íon molecular. A **Tabela 6** mostra os principais fragmentos do estearato de etila.

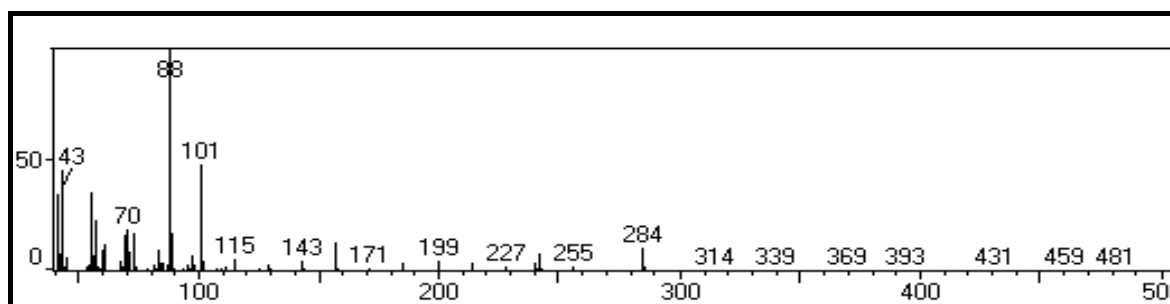


**Figura 37** – Fragmentograma do estearato de etila

**Tabela 6** – Principais fragmentos propostos para o estearato de etila

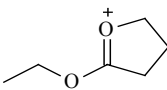
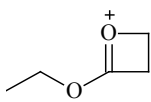
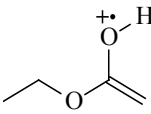
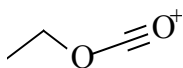
Íons $m/z$	Intensidade	Fragmento Iônico	Origem
312	10%	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$	Íon molecular
115	6%		Clivagem $\delta$ à carbonila
101	57%		Clivagem $\gamma$ à carbonila
88	100%		Rearranjo de McLaffert
73	15%		Clivagem $\alpha$ à carbonila

O fragmentograma do palmitato de etila (**Figura 38**) e do miristato de etila (**Figura 37**) são muito semelhantes ao fragmentograma do estearato de etila, exibindo o mesmo padrão de fragmentação diferindo apenas nos sinais dos respectivos íons moleculares. O sinal em  $m/z$  284 na **Figura 38** corresponde ao íon molecular do palmitato de etila. A **Tabela 7** apresenta os principais sinais.

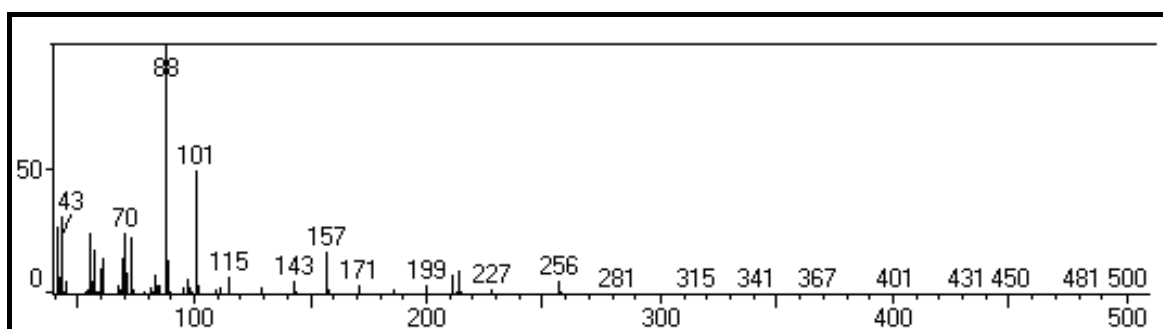


**Figura 38** – Fragmentograma do palmitato de etila

**Tabela 7** – Principais fragmentos propostos para o palmitato de etila

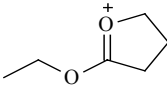
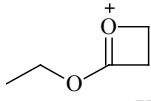
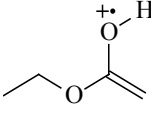
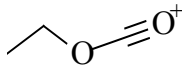
Íons <i>m/z</i>	Intensidade	Fragmento Iônico	Origem
284	10%	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$	Íon molecular
115	6%		Clivagem $\delta$ à carbonila
101	57%		Clivagem $\gamma$ à carbonila
88	100%		Rearranjo de McLaffert
73	15%		Clivagem $\alpha$ à carbonila

Na **Figura 39** o sinal em  $m/z = 256$  corresponde ao íon molecular do miristato de etila. A **Tabela 8** apresenta os principais sinais de fragmentação.



**Figura 39** – Fragmentograma do miristato de etila

**Tabela 8** – Principais fragmentos propostos para o miristato de etila

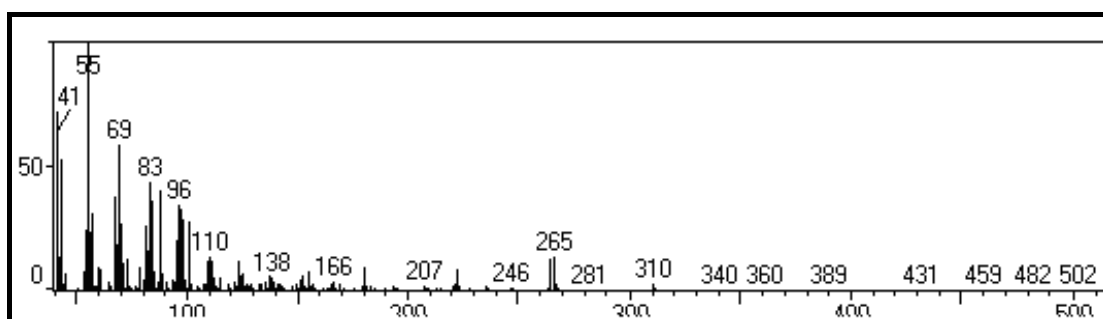
Íons <i>m/z</i>	Intensidade	Fragmento Iônico	Origem
256	6%	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$	Íon molecular
115	6%		Clivagem $\delta$ à carbonila
101	57%		Clivagem $\gamma$ à carbonila
88	100%		Rearranjo de McLaffert
73	15%		Clivagem $\alpha$ à carbonila



Os compostos insaturados com diferentes números de insaturação, oleato de etila, linoleato de etila, linolenato de etila apresentam um padrão de fragmentação diferenciado.

O oleato de etila e o erucato de etila, ésteres com apenas uma insaturação, apresentam um padrão de fragmentação similar, com pico base em  $m/z = 55$ , devido a fragmentações subseqüentes da cadeia carbônica do éster graxo. O sinal do íon molecular é de baixa intensidade em torno de 1%.

O fragmentograma correspondente ao oleato de etila (**Figura 40**) exibe o sinal do íon molecular em  $m/z = 310$ . A **Tabela 9** exibe os fragmentos mais expressivos.

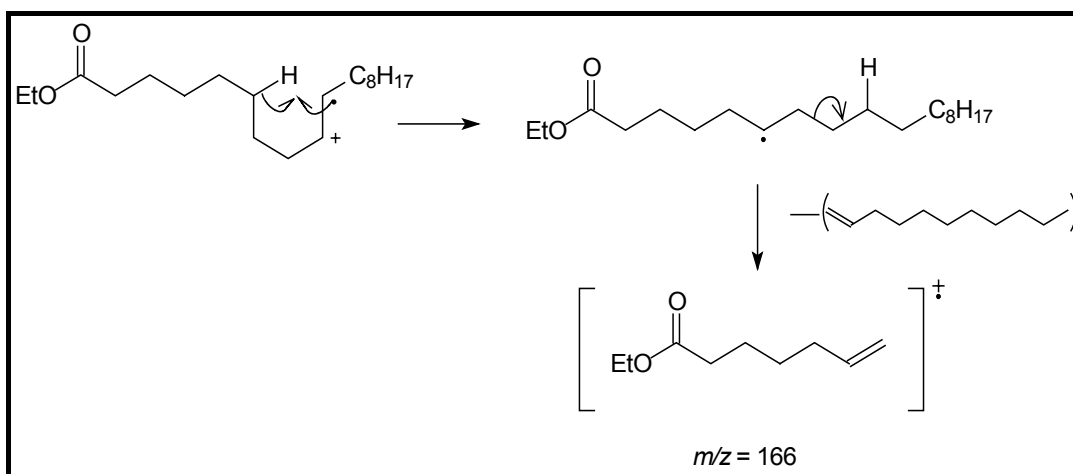


**Figura 40** – Fragmentograma do oleato de etila

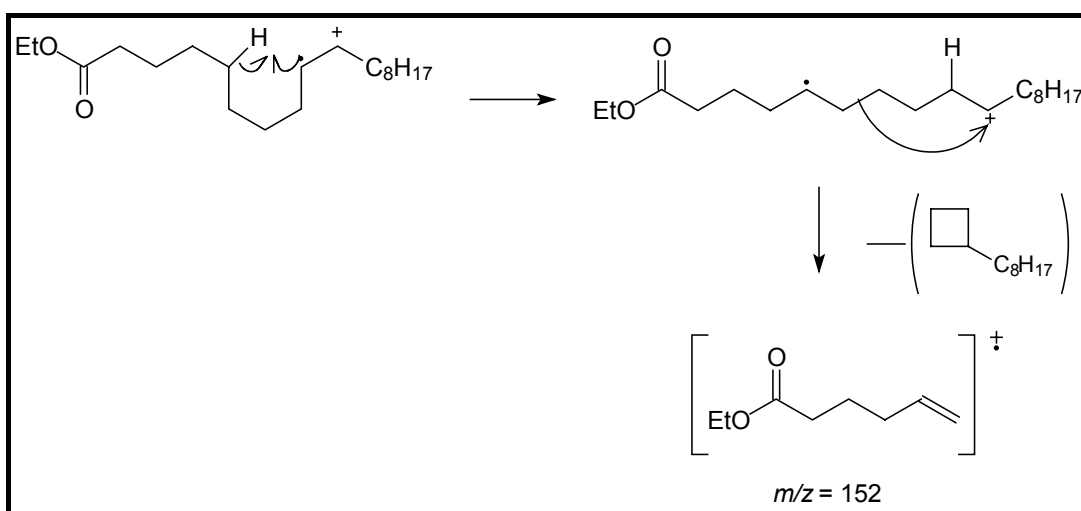
**Tabela 9** – Principais fragmentos propostos para o oleato de etila

Íons $m/z$	Intensidade	Fragmento Iônico	Origem
310	1%	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$	Íon molecular
265	15%		Clivagem $\alpha$ à carbonila
152	5%		Rearranjo
166	3%		Rearranjo
69	55%	$[\text{C}_5\text{H}_9]^+$	Fragmentações subseqüentes
55	100%	$[\text{C}_4\text{H}_7]^+$	Fragmentações subseqüentes
41	65%	$[\text{C}_3\text{H}_5]^+$	Fragmentações subseqüentes

Os sinais em  $m/z = 152$  e  $166$  são devidos a rearranjos envolvendo átomos de hidrogênio. (**Figura 41 e 42**)

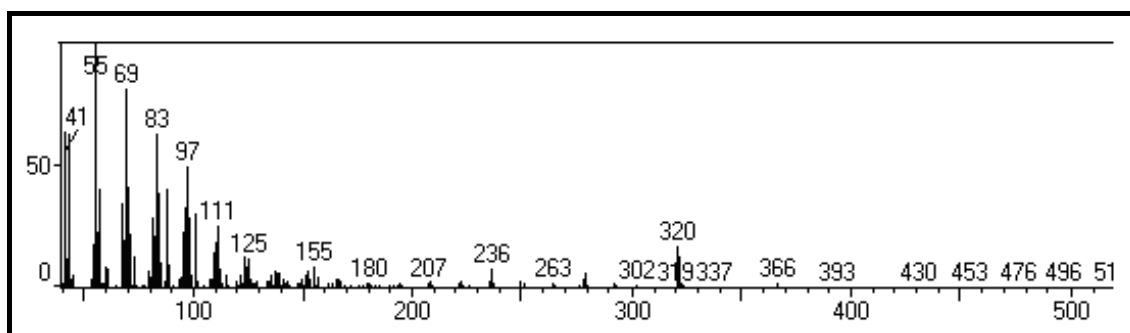


**Figura 41** – Rearranjo para o oleato de etilca com  $m/z = 166$



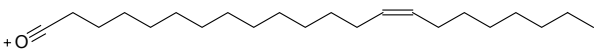
**Figura 42** – Rearranjo para o oleato de etilca com  $m/z = 152$

A **Figura 43** é o fragmentograma do erucato de etila. A **Tabela 10** apresenta os principais fragmentos.

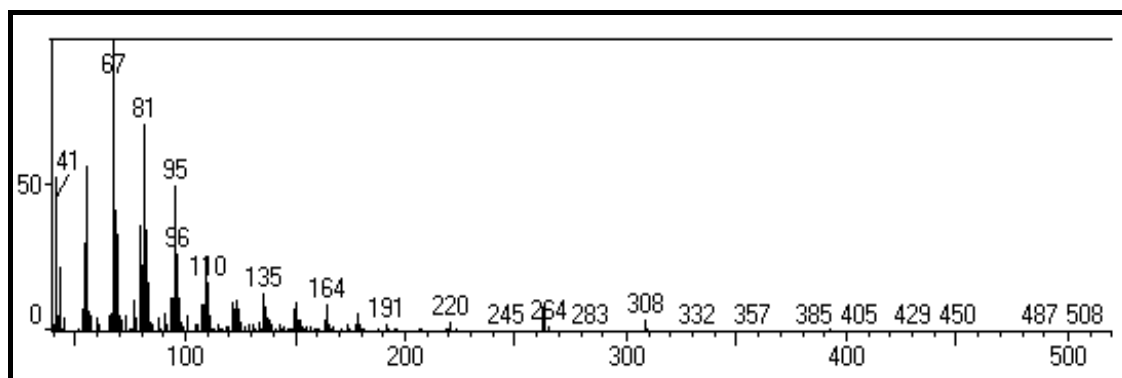


**Figura 43** – Fragmentograma do erucato de etila

**Tabela 10** – Principais fragmentos propostos para o erucato de etila

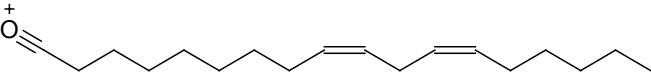
Íons $m/z$	Intensidade	Fragmento iônico	Origem
366	1%	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$	Íon molecular
321	13%		Clivagem $\alpha$ à carbonila
125	10%	$[\text{C}_9\text{H}_{17}]^+$	Fragmentações subsequentes
69	81%	$[\text{C}_5\text{H}_9]^+$	Fragmentações subsequentes
55	100%	$[\text{C}_4\text{H}_7]^+$	Fragmentações subsequentes
41	68%	$[\text{C}_3\text{H}_5]^+$	Fragmentações subsequentes

O fragmentograma do linoleato de etila, éster que contém duas ligações duplas é apresentado na **Figura 44**. O sinal em  $m/z = 308$  corresponde ao íon molecular. A **Tabela 11** exibe os sinais característicos.

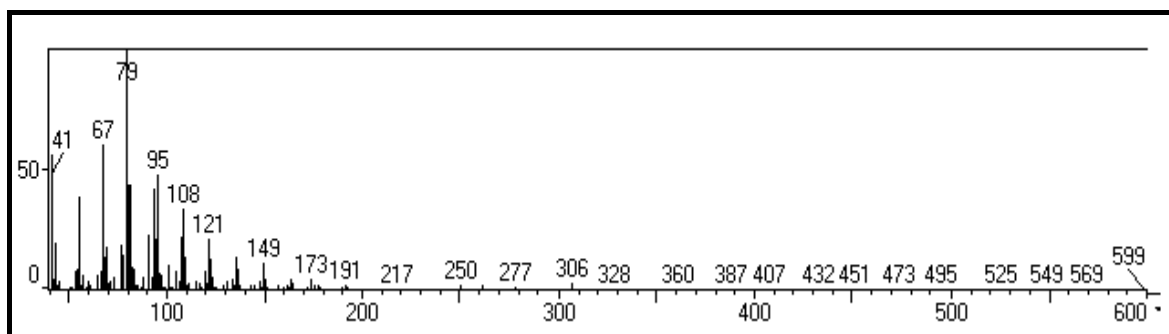


**Figura 44** – Fragmentograma do linoleato de etila

**Tabela 11** – Principais fragmentos propostos para o linoleato de etila

Íons $m/z$	Intensidade	Fragmento iônico	Origem
308	1%	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$	Íon molecular
263	4%		Clivagem $\alpha$ à carbonila
95	50%	$[\text{C}_7\text{H}_{11}]^+$	Fragmentações subsequentes
81	75%	$[\text{C}_6\text{H}_9]^+$	Fragmentações subsequentes
67	100%	$[\text{C}_5\text{H}_7]^+$	Fragmentações subsequentes

A **Figura 45** corresponde ao fragmentograma do linolenato de etila, este éster apresenta três insaturações. O sinal do íon molecular está em  $m/z = 306$ . Os principais sinais são mostrados na **Tabela 12**.

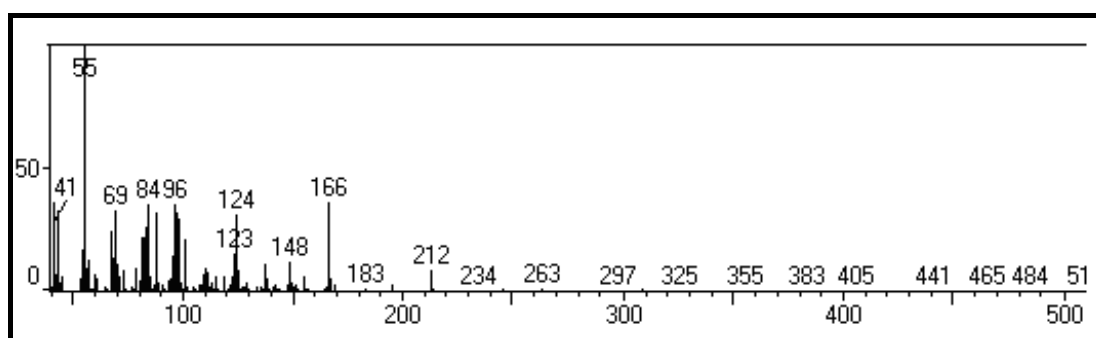


**Figura 45** – Fragmentograma do linolenato de etila

**Tabela 12** – Principais fragmentos propostos para o linolenato de etila

Íons $m/z$	Intensidade	Fragmento Iônico	Origem
306	1%	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$	Íon molecular
149	10%	$[\text{C}_{11}\text{H}_{17}]^+$	Fragmentações subseqüentes
95	50%	$[\text{C}_7\text{H}_{11}]^+$	Fragmentações subseqüentes
79	100%	$[\text{C}_6\text{H}_7]^+$	Fragmentações subseqüentes
67	65%	$[\text{C}_5\text{H}_7]^+$	Fragmentações subseqüentes

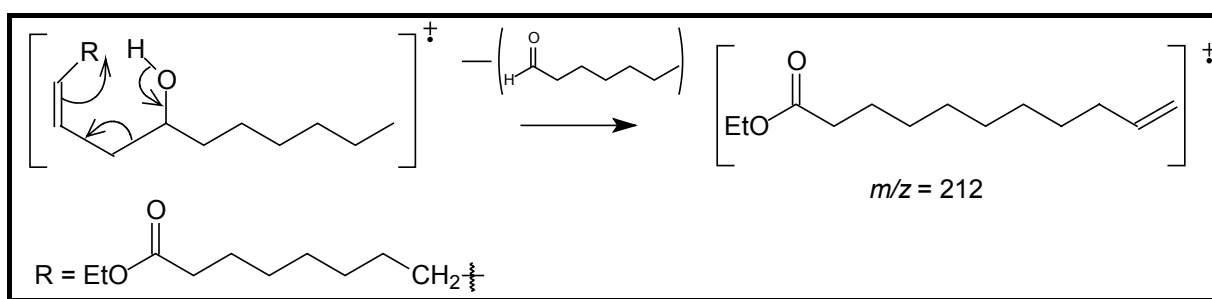
No fragmentograma do ricinoleato de etila (**Figura 46**) não é possível observar o íon molecular. Os principais fragmentos estão expostos na **Tabela 13**. O sinal em  $m/z = 212$  corresponde a um rearranjo de hidrogênio com perda de aldeído (**Figura 47**).



**Figura 46** – Fragmentograma do ricinoleato de etila

**Tabela 13** – Principais fragmentos do ricinoleato de etila

Íons m/z	Intensidade	Fragmento Iônico	Origem
212	15%		Rearranjo
69	45%	[C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	Fragmentações subsequentes
55	100%	[C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	Fragmentações subsequentes
41	50%	[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	Fragmentações subsequentes



**Figura 47** – Rearranjo para o ricinoleato de etila com  $m/z = 212$ .

Analisando os fragmentogramas observamos que os ésteres graxos saturados exibem um padrão uniforme de fragmentação. Enquanto que ésteres graxos insaturados exibem um padrão diferenciado de fragmentação dependendo do grau de insaturação do éster graxo. Ésteres com uma única insaturação, oleato de etila e euricato de etila apresentam fragmentogramas semelhantes. Entretanto ésteres poliinsaturados, linoleato de etila e linolenato de etila apresentam fragmentogramas diferenciados. Já o ricinoleato de etila, que é um éster graxo hidroxilado, exibe um padrão de fragmentação característico.

#### 4.5 Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio (RMN – <sup>1</sup>H)

Em todos os espectros se observa um padrão semelhante. Os hidrogênios carbínicos se encontram por volta de  $\delta = 4,10$  ppm. Os hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos são observados na região  $\delta = 2,28$  ppm e os outros hidrogênios como um sinal único de integração muito alta em  $\delta = 1,25$  ppm.

Quando a molécula contém uma insaturação, os hidrogênios ligados nos carbonos  $sp^2$  aparecem em  $\delta = 5,54 - 5,33$  ppm com integração para dois hidrogênios. Os hidrogênios alílicos se separam dos demais hidrogênios ligados a carbono  $sp^3$  e começam a aparecer em  $\delta = 2,00$  ppm, com integração para quatro hidrogênios. No caso do ricinoleato de etila, com a inclusão de uma hidroxila na molécula, há o aparecimento de um sinal em  $\delta = 3,60$  ppm referente ao novo hidrogênio carbínolico. Também observa-se a separação de mais sinais do que antes compunham o simpleto em  $\delta = 1,25$  ppm. Com isto este sinal diminui consideravelmente e há o aparecimento de mais sinais entre ele e os hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos em  $\delta = 2,28$  ppm.

Para moléculas poliinsaturadas, observa-se também os sinais dos hidrogênios ligados a carbonos  $sp^2$  em  $\delta = 5,54 - 5,33$  ppm, porém para duas insaturações a integração do sinal está para quatro hidrogênios e para três insaturações a integração está para seis hidrogênios.

Assim a janela espectral dos hidrogênios pôde ser dividida em várias regiões. Os sinais entre 0,50 e 1,80 ppm correspondem aos hidrogênios da cadeia carbônica saturada, os sinais na região de 1,90 a 2,20 ppm correspondem aos hidrogênios alílicos, enquanto que os sinais em 2,21 a 2,80 ppm são os  $\alpha$ -carbonílicos. Na região entre 3,40 e 3,80 ppm tem-se o sinal dos hidrogênios carbinólicos e entre 4,80 e 6,00 o sinal dos hidrogênios vinílicos.

**Tabela 14** – Análise de RMN  $^1H$  com a integração de algumas regiões características

Éster etílico	Região I <sub>0</sub> ( $\delta$ 0,5 a 1,8 ppm)	Região Ia ( $\delta$ 1,9 a 2,2 ppm)	Região Ic ( $\delta$ 2,2 a 2,8 ppm)	Região Ih ( $\delta$ 3,4 a 3,8 ppm)	Região Ie ( $\delta$ 4,0 a 4,3 ppm)	Região Iv ( $\delta$ 4,8 a 6,0 ppm)
<b>Miristato</b>	15,14	0,00	0,88	0,00	1,00	0,00
<b>Palmitato</b>	15,69	0,00	1,09	0,00	1,00	0,00
<b>Estearato</b>	18,22	0,00	1,01	0,00	1,00	0,00
<b>Oleato</b>	13,59	1,76	0,99	0,00	1,00	0,98
<b>Ricinoleato</b>	12,15	2,04	1,13	0,89	1,00	1,49
<b>Erucato</b>	18,58	2,07	1,02	0,00	1,00	1,17
<b>Linoleato</b>	11,83	1,91	2,01	0,00	1,00	1,90
<b>Linolenato</b>	8,33	1,78	2,74	0,00	1,00	2,85

Sinais nas regiões de 2,21 a 2,80 e 4,80 e 6,00 indicam insaturações no biodiesel, logo ésteres que apresentam sinais nestas regiões apresentam menor número de cetana e maior emissão de NO<sub>x</sub>. (KNOTHE, MATHEAUS e RYAN, 2003).

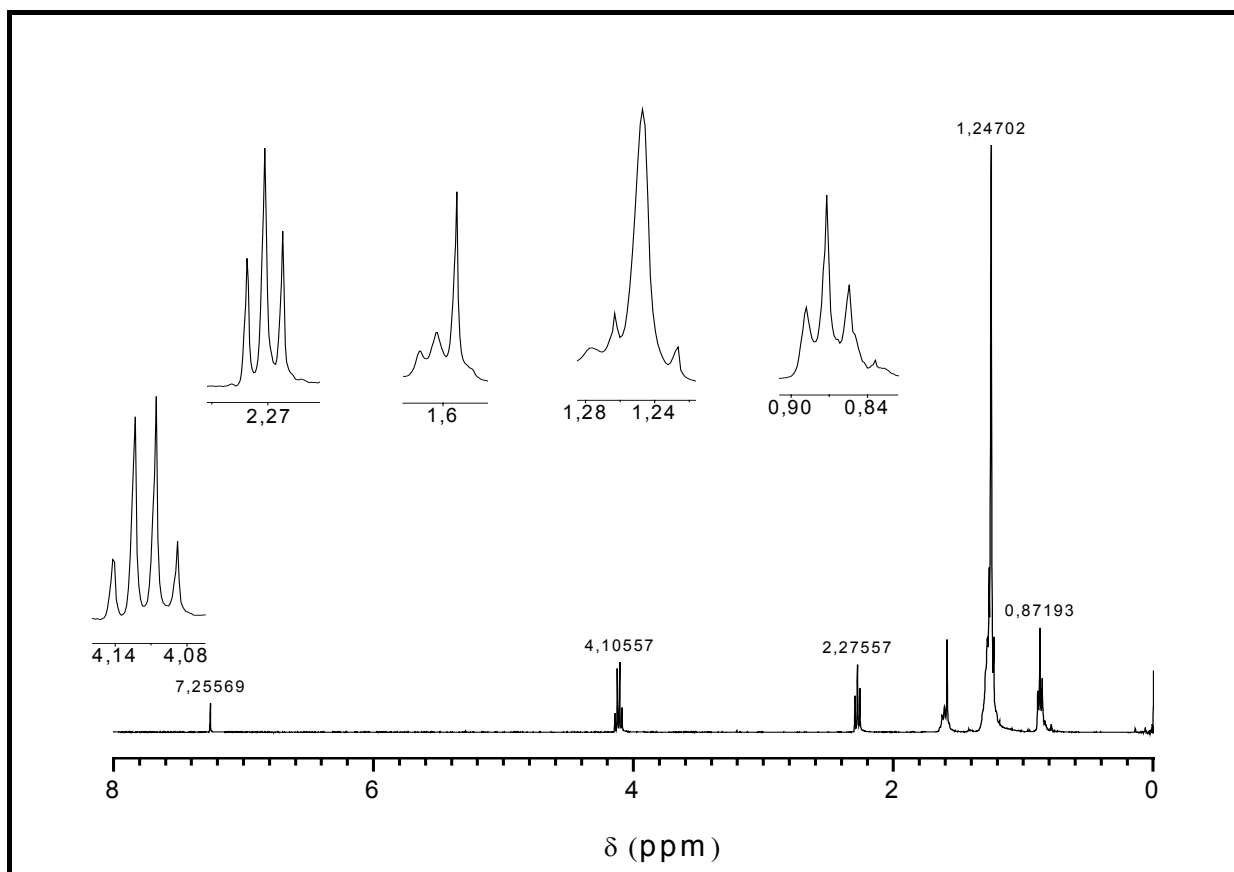


Figura 48 – Espectro de <sup>1</sup>H RMN (400 MHz) do miristato de etila em CDCl<sub>3</sub>

Tabela 15 – Dados do Espectro de <sup>1</sup>H RMN (400 MHz) do miristato de etila em CDCl<sub>3</sub>

Miristato de Etila				
Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
15	4,18	quadripleto	6,9	1 (2H)
2	2,28	triplete	7,3	0,98 (2H)
3	1,61	multiplero	-	1,26 (2H)
4 a 13 e 16	1,25	multiplero	-	12,31 (23 H)
14	0,87	triplete	6,9	1,51 (3H)
Total de H na molécula: 34				Total: 34,04 H

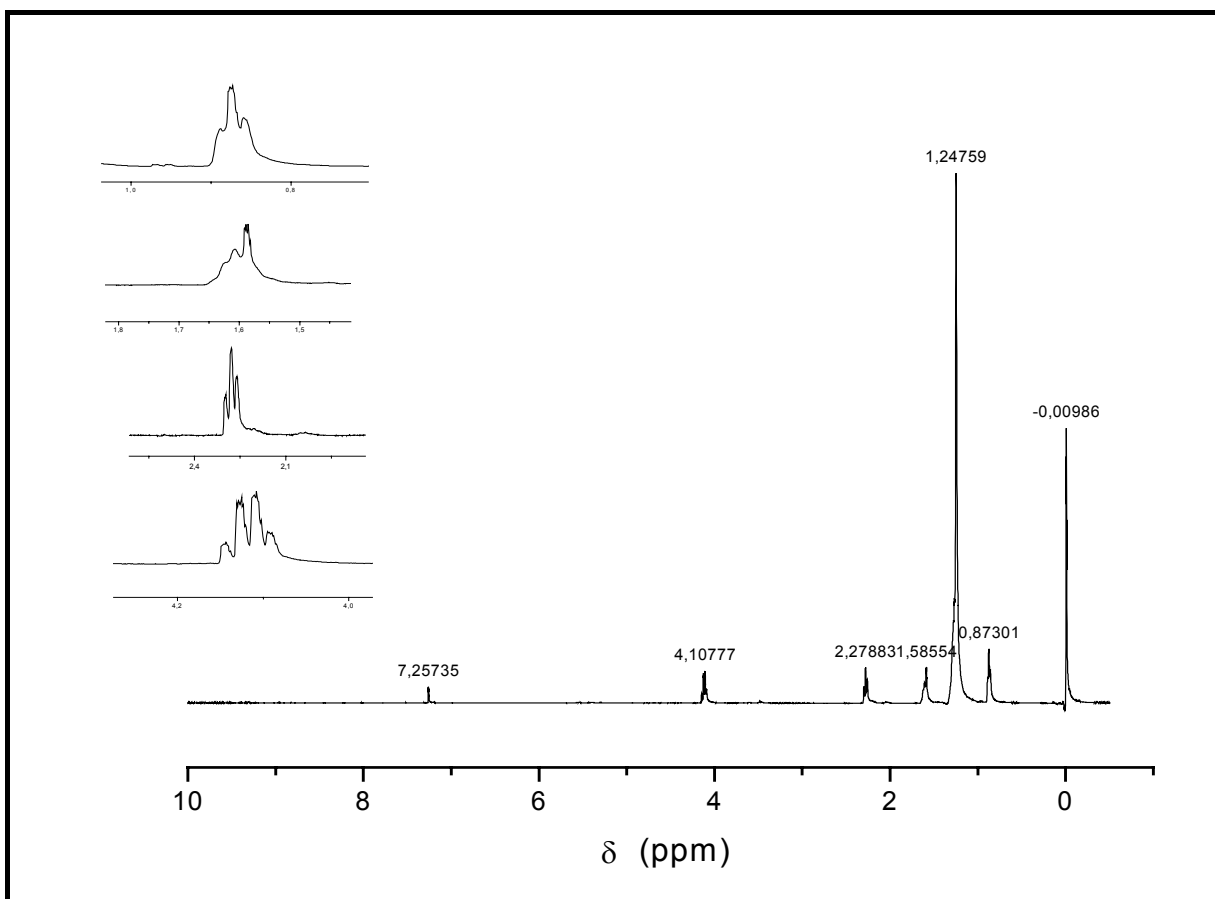


Figura 49 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do palmitato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 16 – Dados do Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do palmitato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Palmitato de etila

Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
17	4,11	quadripleto	7,3	1,00 (2H)
2	2,28	triplete	7,3	1,09 (2H)
3	1,59	multiplete	-	1,25 (2H)
4 a 15 e 18	1,25	simpleto largo	-	13,01 (26 H)
16	0,87	triplete	5,5	1,43 (3H)
Total de H na molécula: 36				Total: 35,56 H



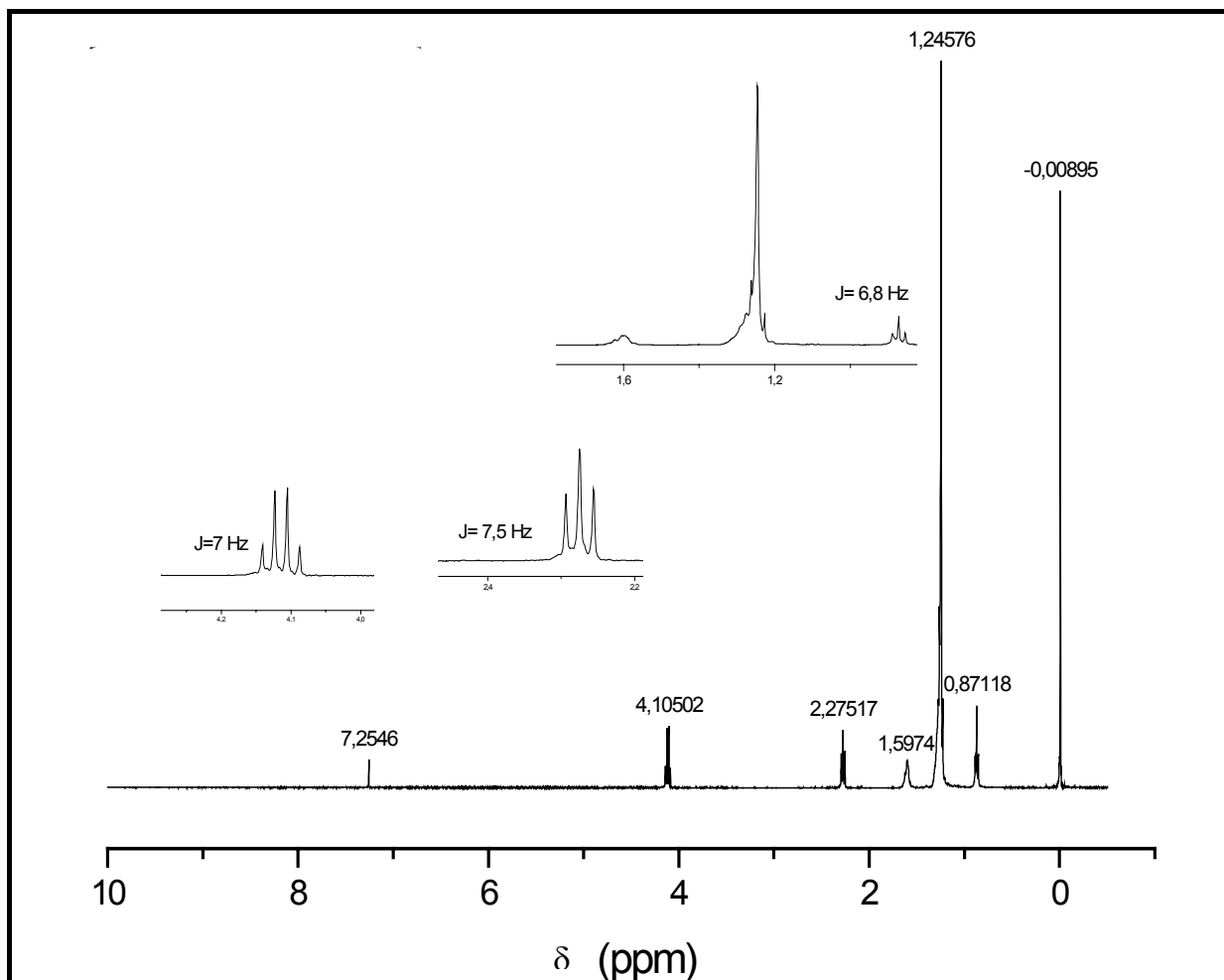


Figura 50 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do estearato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 17 – Dados do Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do estearato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Estearato de etila

Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
19	4,10	quadripleto	7,0	1 (2H)
2	2,27	triplete	7,5	1,01 (2H)
3	1,60	multiplete	-	1,42 (2H)
4 a 17 e 20	1,25	multiplete	-	15,37 (31 H)
18	0,87	triplete	6,8	1,43 (3H)
Total de H na molécula: 40				Total: 40,46 H

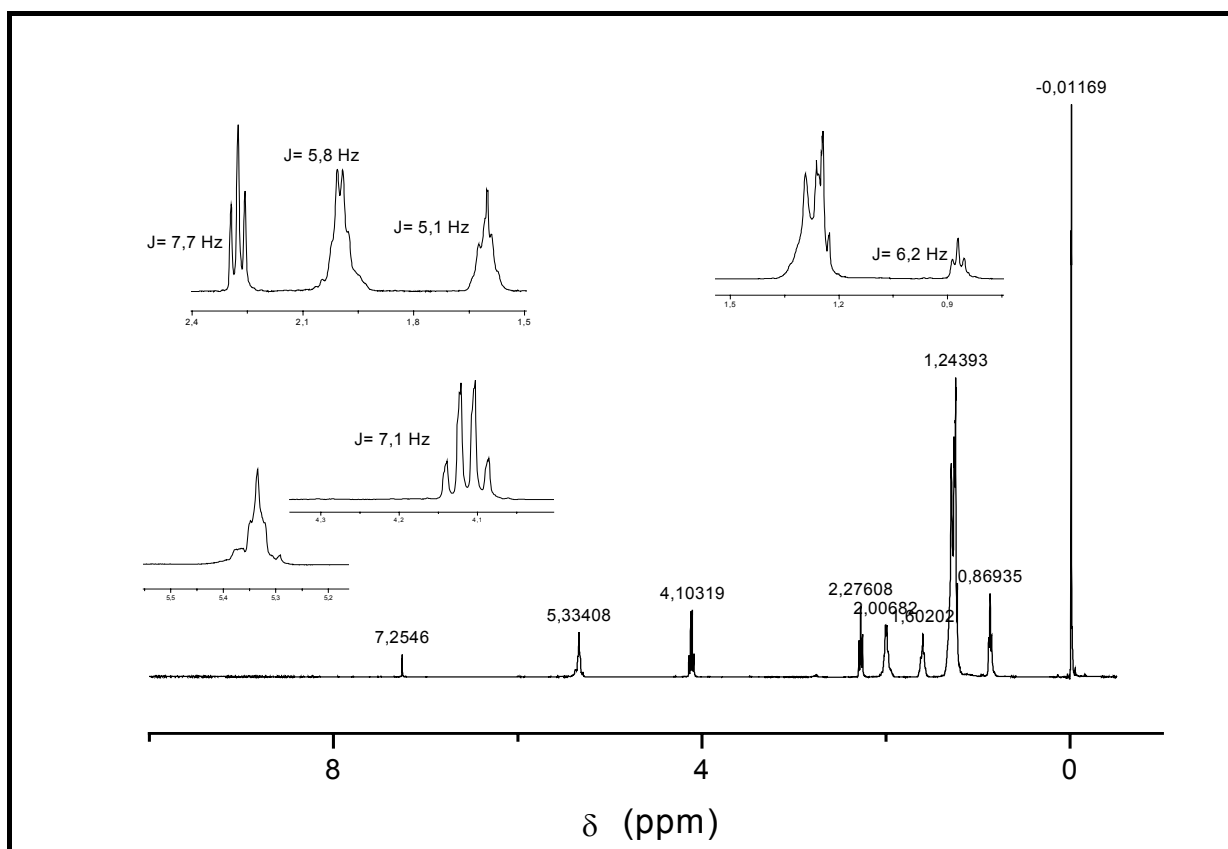


Figura 51 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do oleato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 18 – Dados do Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do oleato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Oleato de etila

Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9 e 10	5,33	multipleteo	-	0,98 (2H)
19	4,11	quadripleto	7,1	1 (2H)
2	2,28	tripleto	7,7	0,99 (2H)
8 e 11	2,00	quadripleto	5,8	1,76 (4H)
3	1,60	tripleto	5,1	1,07 (2H)
4 a 7 e 12 a 17 e 20	1,29 a 1,22	multipleteo	-	11,11 (22H)
18	0,87	tripleto	6,2	1,41 (3H)
Total de H na molécula: 38				Total: 36,64 H

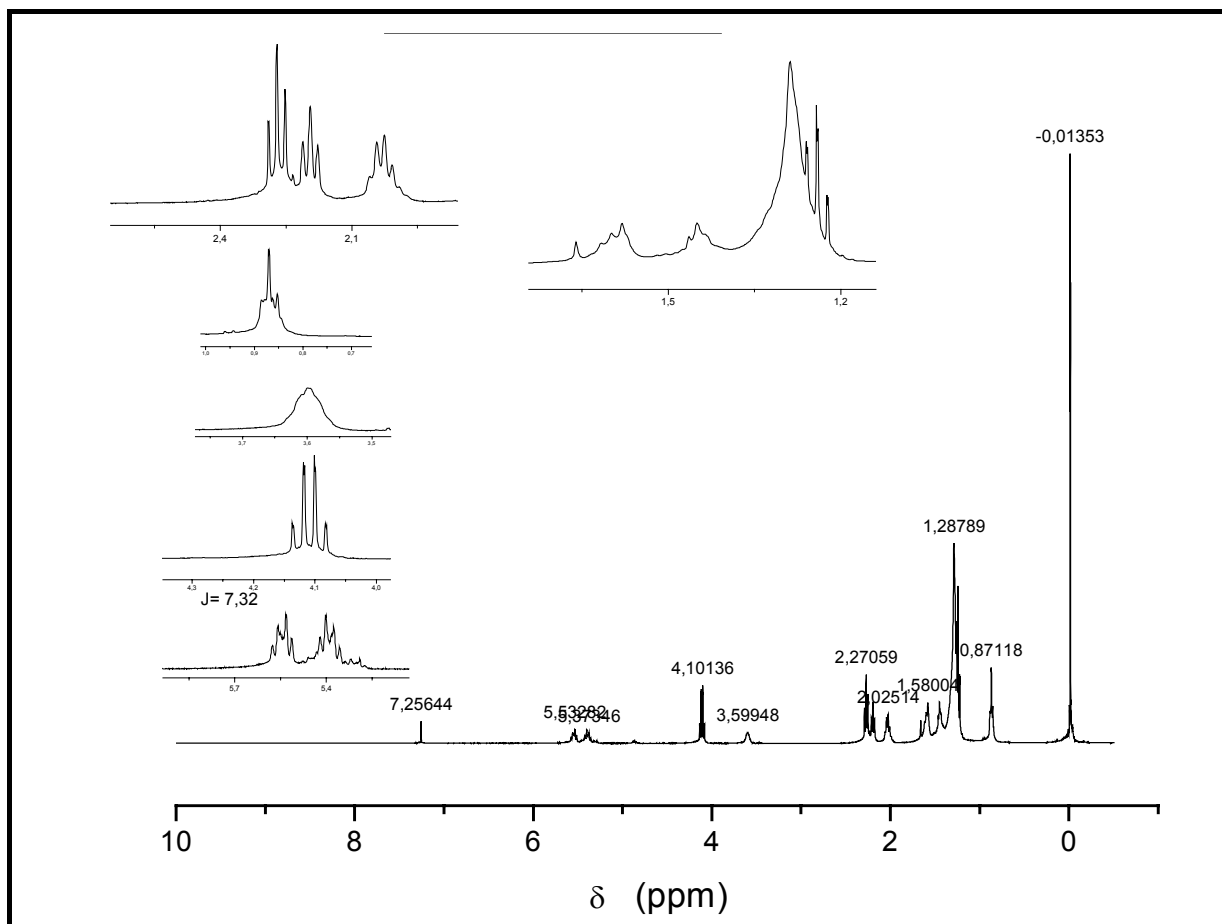


Figura 52 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do ricinoleato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 19 – Dados do Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do ricinoleato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Ricinoleato de etila

Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
10	5,54	quadripleto	7,3	0,7 (1H)
9	5,39	quadripleto	7,0	0,79 (1H)
19	4,11	quadripleto	7,0	1 (2H)
12	3,60	multipleteo	-	0,89 (1H)
2	2,27	tripleto	7,3	1,13 (2H)
11	2,19	tripleto	6,9	0,95 (2H)
8	2,03	multipleteo	-	1,09 (2H)
3 a 7 e 13 a 17 e 20	1,66 a 1,20	vários sinais	-	10,61 (23H)
18	0,87	multipleteo	-	1,54 (3H)
Total de H na molécula: 38				37,4 H

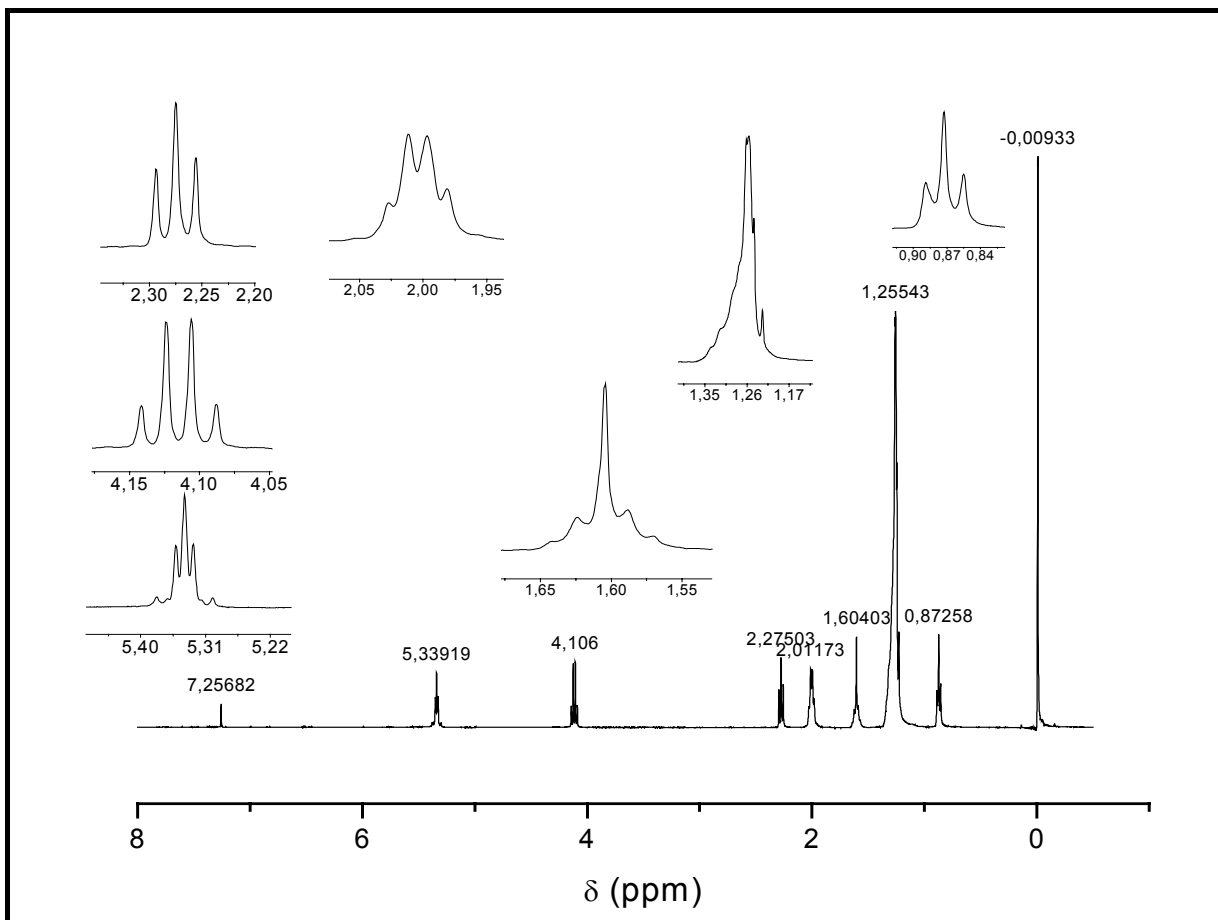


Figura 53 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do erucato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 20 – Dados do Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do erucato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Erucato de Etila				
Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
15 e 16	5,34	tripleto	4,8	1 (2H)
23	4,12	quadripleto	7,1	1,00 (2H)
2	2,28	tripleto	7,4	1,01 (2H)
14 e 17	2,01	quadripleto	6,4	2,07(4 H)
3	1,60	quintupeto	6,4	1,42 (3H)
4 a 13 e 18 a	1,26	multipeto		16,15 (33)
21 e 24	0,87	tripleto	7,0	1,31 (3)
Total de H na molécula: 48				Total: 48,28 H

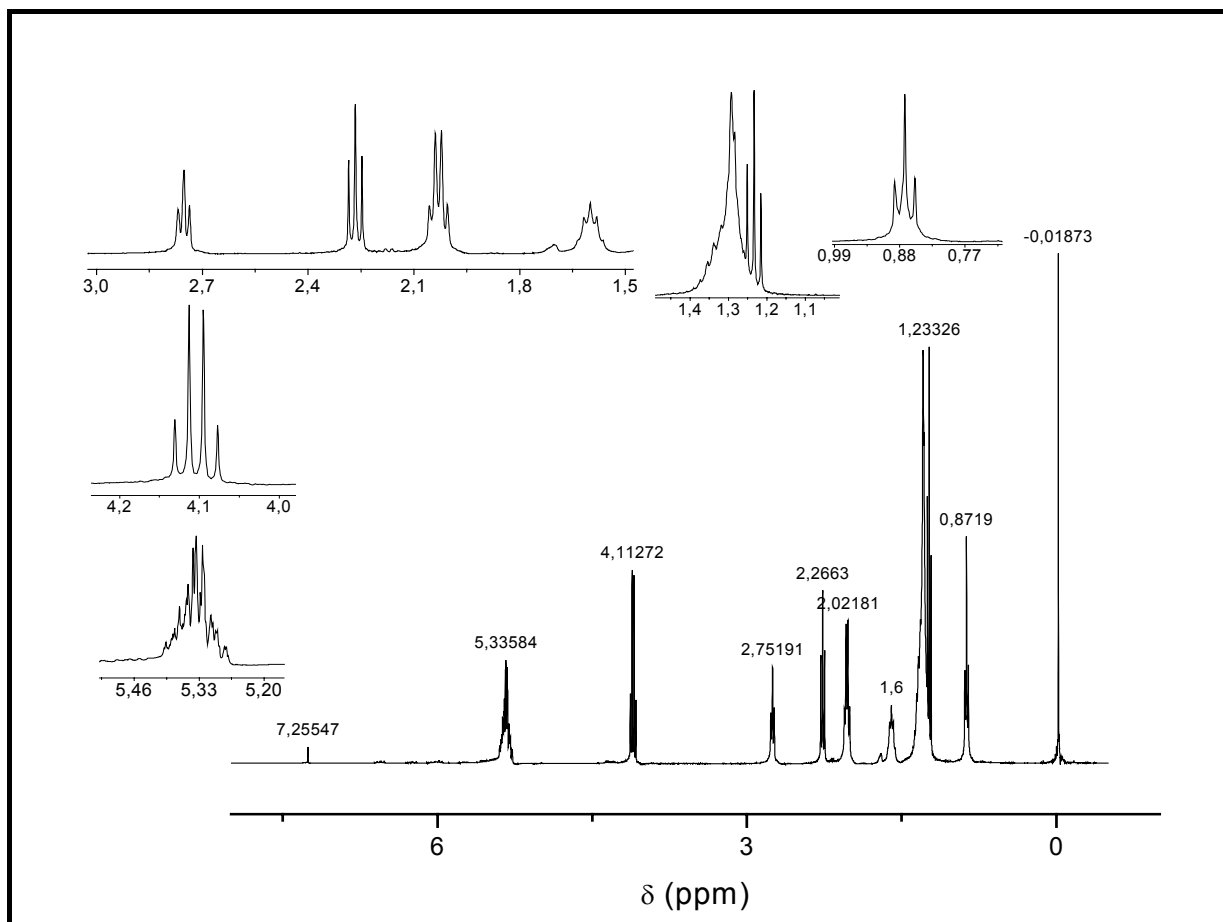
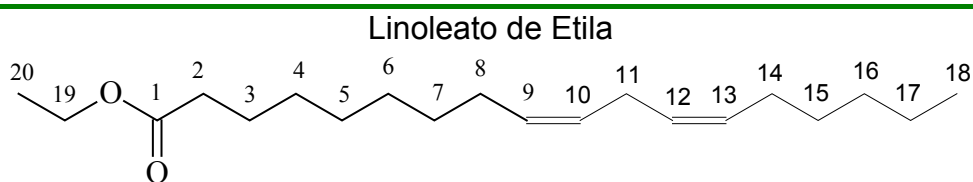


Figura 54 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do linoleato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 21 – Dados do Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do linoleato de etila em  $\text{CDCl}_3$



Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9, 10, 12 e 13	5,34	multipeto	-	1,90 (4H)
19	4,10	quadrieto	7,2	1,00 (2H)
11	2,75	tripleto	6,4	0,99 (2H)
2	2,27	tripleto	7,6	1,02 (2 H)
8 e 14	2,03	quadrieto	6,8	1,91 (4H)
3	1,60	quintupeto	7,2	0,98 (2H)
4 a 7 e 15 a 17	1,29	multipeto	-	9,38 (17H)
20	1,23	tripleto	7,1	
18	0,87	tripleto	7,1	1,46(3H)
Total de H na molécula: 36				Total: 37,3 H

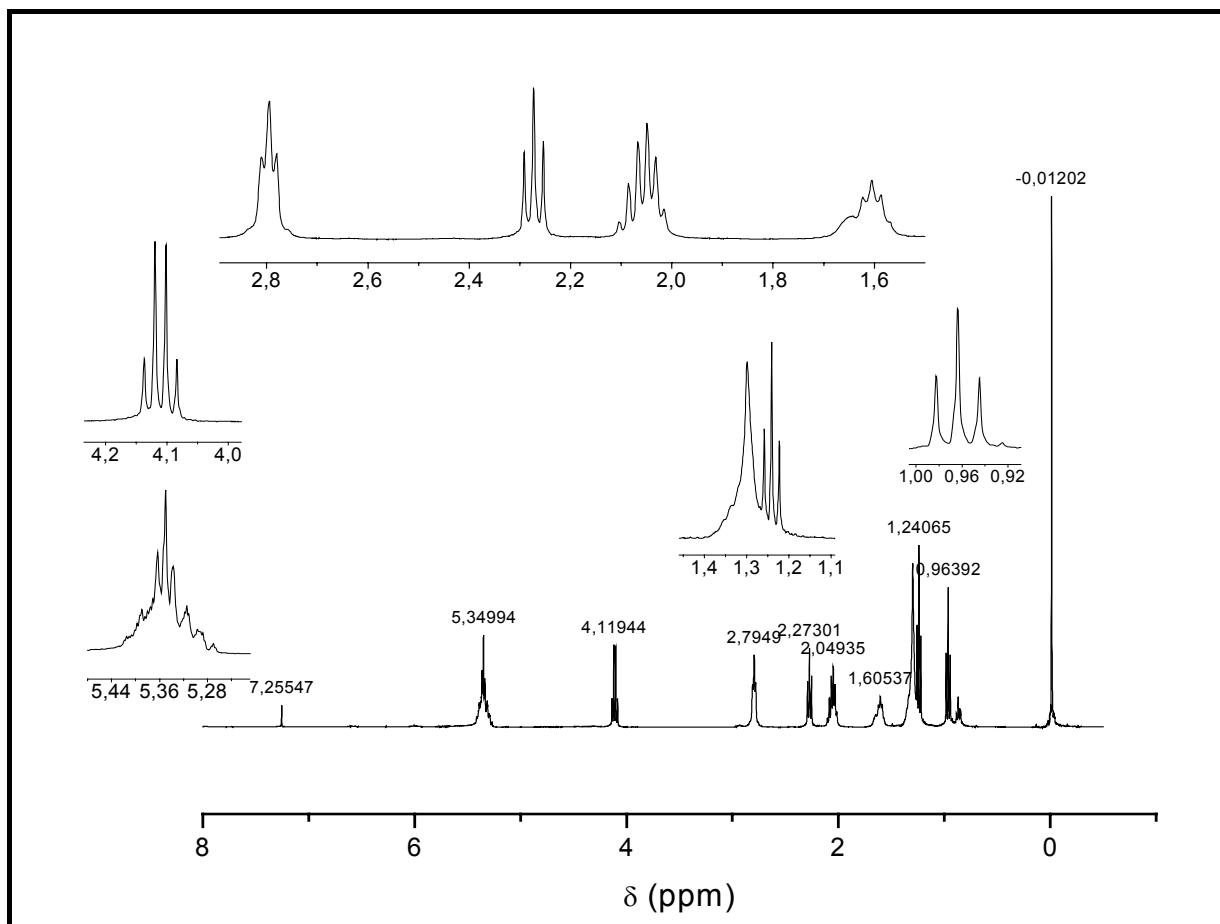
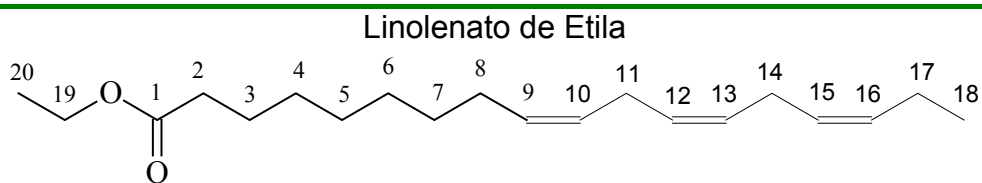


Figura 55 – Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do linolenato de etila em  $\text{CDCl}_3$

Tabela 22 – Dados do Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) do linolenato de etila em  $\text{CDCl}_3$



Número do H	$\delta$ (ppm)	multiplicidade	J (Hz)	Integração
9, 10, 12, 13, 15 e 16	5,34	multipleteo	-	2,85 (6H)
19	4,10	quardripleteo	7,1	1,00 (2H)
11 e 14	2,79	tripleto	6,2	1,74 (4H)
2	2,27	tripleto	7,6	1,00 (2 H)
8 e 17	2,05	multipleteo	-	1,78 (4H)
3	1,60	quintupleto	7,3	1,28 (2H)
4 a 7	1,30	multipleteo	-	5,89 (11H)
20	1,24	tripleto	7,2	
18	0,96	tripleto	7,5	1,16(3H)
Total de H na molécula: 34				Total: 34,36 H

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio pode-se observar que a integração observada coincide relativamente bem com a esperada.

#### 4.6 Espectrometria de Lente Térmica

A técnica de Lente Térmica tem como base o aumento da temperatura de uma amostra induzido pela absorção de luz. A luz absorvida resulta na geração de calor. Com a incidência do laser sobre a amostra uma distribuição radial da temperatura é criada, ocasionando uma variação no índice de refração em função do aquecimento. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser. Esta mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica (A), variação do índice de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ), a condutividade (K) e a difusividade térmica (D). O estudo de técnicas fototérmicas, como a lente térmica visa conhecer parâmetros térmicos que regem fluxos de calor e oscilações de temperatura em diversos materiais.

Este trabalho propõe o uso da Técnica de Lente Térmica para caracterização do biodiesel. As propriedades térmicas revelam informações importantes dos processos físico-químicos do material. Através da Lente Térmica podemos determinar a difusividade térmica (D), que mede o tempo de termalização do material.

Tratando o efeito de Lente Térmica (LT) segundo o modelo aberrante para o modo descasado ele é calculado através da evolução temporal do perfil de temperatura na amostra  $\Delta T(r,t)$  (ANDRADE, 2002). A propagação de um feixe através da lente formada resulta em uma variação na intensidade axial,  $I(t)$ , registrada no detector, que é calculada através da integral de difração:

$$I(t) = I(0) \left[ 1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2$$

onde  $m = (w_p/w_e)^2$ ,  $w_p$  é o raio do feixe de prova e  $w_e$  é o raio do feixe de excitação,  $V = z/z_0$ ,  $z$  é a distância entre a cintura do laser de prova e a amostra e  $z_0$  é o parâmetro confocal do feixe de prova.  $I(0)$  é o valor de  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta$  é zero;  $t_c$  é o tempo característico da difusão de calor e é dado por:

$$t_c = w_e^2 / 4D$$

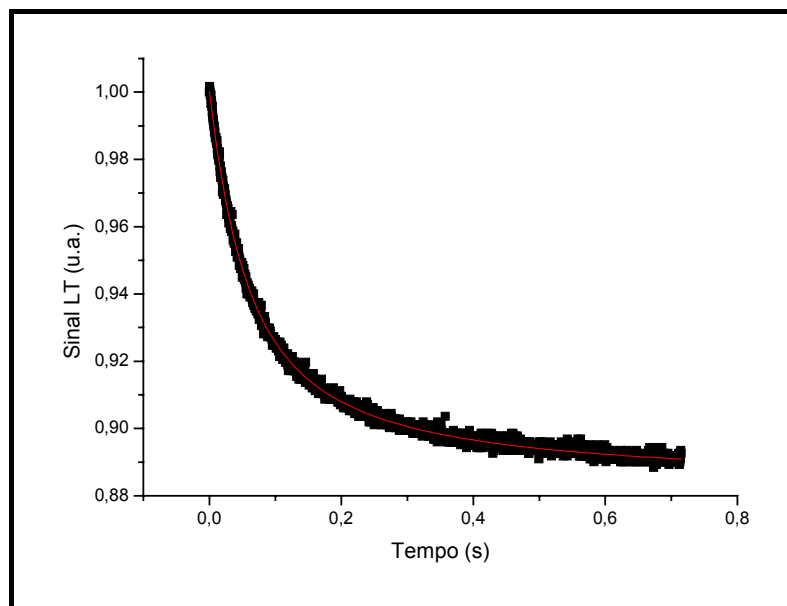
$D$  é difusividade térmica do material. A amplitude do sinal de LT,  $\theta$ , é dada pela equação:

$$\theta = (PAL_{eff} / K\lambda_p) dn/dT$$

onde  $P$  é a potência do feixe de excitação em milivolts,  $A$  é o coeficiente de absorção da amostra em recíprocos de centímetros,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova em nanômetros,  $K$  é a condutividade térmica da amostra e,  $L_{eff} = (1 - e^{-AL})/A$  sendo  $L$  a espessura da amostra em centímetros e  $A$  o coeficiente de absorção.

Para as medidas de lente térmica o ajuste matemático das curvas características do sinal de LT, foi feito mantendo-se os parâmetros  $m$  e  $V$  fixos. Foram obtidos os valores da amplitude do sinal ( $\theta$ ) e o tempo característico ( $t_c$ ) e, conseqüentemente, o valor da difusividade.

Na **Figuras 56** temos o sinal característico de LT para os ésteres graxos e o ajuste matemático para a obtenção dos parâmetros. As difusividades térmicas obtidas das amostras encontram-se da **Tabela 23**.



**Figura 56** – Curva característica do sinal de LT para o linolenato de etila.



**Tabela 23** – Propriedades térmicas dos componentes do biodiesel

<b><i>Amostra</i></b>	<b><i>Difusividade (cm<sup>2</sup>/s) x 10<sup>-3</sup></i></b>
Ricinoleato de etila	0,83 ± 1,99x10 <sup>-6</sup>
Miristato de etila	0,93 ± 4,3x10 <sup>-6</sup>
Palmitato de etila	0,94 ± 2,36x10 <sup>-6</sup>
Linolenato de etila	0,95 ± 2,7x10 <sup>-6</sup>
Oleato de etila	0,98 ± 2,81x10 <sup>-6</sup>
Estearato de etila e palmitato de etila 1:1	1,00 ± 3,98x10 <sup>-6</sup>
Linoleato de etila	1,02 ± 7,35x10 <sup>-6</sup>
Estearato de etila e palmitato de etila 2:1	1,05 ± 5,22x10 <sup>-6</sup>
Estearato de etila	1,05 ± 4,31x10 <sup>-6</sup>
Erucato de etila	1,29 ± 4,94x10 <sup>-6</sup>

Os ésteres com maiores pesos moleculares foram os que apresentaram maior difusividade térmica, ou seja, há uma tendência no aumento da difusividade com o aumento do número de carbonos para os ésteres etílicos graxos. Para ésteres com mesmo número de carbonos, mas com diferentes graus de insaturação, notamos uma tendência do aumento do valor da difusividade térmica com a diminuição do grau de insaturação, exceto para o linoleato de etila, sendo justamente esta a medida com maior erro.

## 5 CONCLUSÃO

A síntese dos ésteres etílicos graxos foi realizada em rendimentos variando de razoáveis a bons (57% a 86%). Os produtos apresentaram elevados graus de pureza e, através dos espectros obtidos, concluiu-se que não houve reações colaterais que alteraram suas identidades. A análise dos espectros mostrou que não há diferenciação acentuada entre as assinaturas espectrais na região do infravermelho. Entretanto, as técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectrometria de massas mostraram grande diferenciação nas assinaturas, principalmente entre os ésteres saturados e insaturados. Já que a existência ou não de insaturações na cadeia carbônica tem inferência significativa em propriedades como o número de cetanas abriu-se a possibilidade de usar estas técnicas (RMN e EM) como uma forma de avaliação desta propriedade.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Síntese dos ésteres de ácidos graxos

A partir dos ácidos graxos palmítico, esteárico, oléico, ricinoléico e mirístico foram sintetizados os respectivos ésteres etílicos, o protocolo emprega o ácido graxo, brometo de etila e carbonato de potássio como catalisador em dimetilformamida. Em 53 mL de N,N-dimetilformamida adicionaram-se 18 mmol de ácido graxo, 5 mL de brometo de etila (54,5 mmol) e 3,5 g de carbonato de potássio. Após agitação do meio reacional por 1h a 50 °C adicionaram-se 20 mL de solução de ácido clorídrico 1 mol.L<sup>-1</sup>. Extraiu-se o meio com duas porções de 20 mL de hexano e lavou-se a fase orgânica com 20 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Após a evaporação dos voláteis, em evaporador rotatório FISATOM, o óleo residual foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel, empregando como eluente acetato de etila 2% (v/v) em hexano.

Os produtos foram purificados em coluna cromatográfica com 2,5 cm de diâmetro com 40 g de sílica gel 60 MERCK. As reações e colunas cromatográficas para purificação dos ésteres graxos foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (ccd), sendo utilizadas cromatofolhas de alumínio MERCK com sílica gel 60 GF<sub>254</sub> como fase estacionária.

Para a determinação das identidades das amostras foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização em chama SHIMADZU modelo 17A (LCQUI-UENF). Utilizando o método com as seguintes especificações:

- Coluna DB-1, 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm
- Gás de arraste: Hidrogênio
- Temperatura do injetor: 280°C
- Temperatura do detector 230°C.
- Programação de temperatura para a coluna:
  - Temperatura inicial: 50°C,
  - Temperatura final:280°C (7min)
  - Gradiente de temperatura: 15°C/min.

- Temperatura do detector: 230 °C
- Programa de pressão
  - Pressão inicial: 50 kPa,
  - Pressão final: 65,0 kPa (7 min)
  - Gradiente de gradiente de 1,0 kPa/min.

## 5.2 Caracterização Espectroscópica

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR-8300) de marca Shimadzu (LCQUI – UENF), usando placas de cloreto de sódio (NaCl), na faixa de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  em filme fino.

Para análises de espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (CG-EM) utilizou-se um equipamento SHIMADZU modelo QP5050A (LCQUI-UENF), utilizando o método com as seguintes especificações:

- Coluna DB-5, 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm
- Gás de arraste: Hélio
- Temperatura do injetor: 280°C
- Temperatura do detector 280°C.
- Programação de temperatura para a coluna:
  - Temperatura inicial: 100°C,
  - Temperatura final: 280°C (7min)
  - Gradiente de temperatura: 20°C/min.
- Temperatura do detector: 230 °C
- Programa de pressão
  - Pressão inicial: 111,0 kPa,
  - Pressão final: 194,0 kPa (7 min)
  - Gradiente de gradiente de 9,5 kPa/min.

Os espectros de RMN –  $H^1$  foram obtidos em um equipamento de Ressonância Magnética Nuclear Jeol (Eclipse+ 400) em 9,4 Teslas (LCQUI – UENF). O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado ( $CDCl_3$ ).

### **5.3 Espectrometria de lente térmica**

As difusividades térmicas foram medidas para as amostras de estearato de etila, palmitato de etila, oleolato de etila, ricinoleato de etila, miristato de etila linoleato de etila, linolenato de etila e erucato de etila. Nas medidas de LT realizadas utilizou-se a configuração no modo descasado. O laser de excitação utilizado foi um laser de argônio Spectra – Physics, Stabilite 2017 de comprimento de onda fixado em 588,2 nm. O laser de prova é um laser de He-Ne, de baixa potência, sem absorção pela amostra e comprimento de onda em 632,8 nm. O osciloscópio é da marca Tektronix modelo TDS 1002 (LCFIS – UENF), que envia o sinal para o computador, de onde obtemos após um ajuste linear a difusividade (D) do material e a variação de fase ( $\theta$ ). As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 2 mm de caminho óptico.

## 6 BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, A. A. C. (2002) “Aplicações das Técnicas de Lente Térmica e Z-scan no estudo de sólidos dopados” Tese (Doutorado), São Carlos, SP, Universidade de São Paulo, p. 16-21.

AGARWAL, A. K. e DAS, L. M. (2001) “*Biodiesel development and characterization for use as fuel in compression ignition engines*” **Journal of Engineering For Gas Turbines And Power-Transactions Of The Asme**, 123, 440-447.

ATKINSON, R. (2000) “***Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>***”. *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.

BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; RATHMANN, R. e PADULA A. D. (2006) - Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do Biodiesel no Brasil. *Teoria e Evidência Econômica*, Ed. Especial, vol. 14, Passo Fundo, pág. 81-107.

BERG, J. M., TYMOCZOKO, J, L. e STYER, L. “Bioquímica” 5ª ad., Guanabara Koogan S. A. Editora: Rio de Janeiro, 2004, pág. 334-336.

CONSTANTINO, R. (2006) “*Aplicação de Espectroscopia de lente térmica e de técnicas convencionais no estudo do biodiesel de mamona em função da temperatura*” Tese (Mestrado) Maringá, PR, Universidade Estadual do Maringá, p. 14-17.

DABDOUB, M. J.; DABDOUB, V. B.; HURTADO, G. H.; AGUIAR, F. B.; BATISTA, A. C. F.; HURTADO, C. R. e FIGUEIRA, A. C. B.; *Anais do Congresso Internacional de Biodiesel*, Ribeirão Preto, Brasil, 2003.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J. e MITTELBACH, M., (2004) “*Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production*”. **Energy Fuels**, 18, 77-85.

DUNN, D. O., (2002) “*Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)*” **Journal American Oil Chemistry Society** 79, 915-920.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E. e RAMIRO, M. J., (1999) “*Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil.*” **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 38, 2927-2931.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J. e TEJEDOR, A., (2002) “*Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol.*” **Energy Fuels**, 16, 443-450.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. e SCABIO, A. (2005) “*Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*” **Química Nova**, 1, 28, 40-42.

FREDDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O. e PRYDE, E. H. (1984) "*Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*" **Journal of the American Oil Chemist's Society** 61,10, 1638-1643.

FREMING, B. D.; RAYNOR, C. M. e KEOUGH, K. M. W. (1983) "*Some characteristics of monolayers of 1-palmitoyl-2-oleoyl-phosphatidylglycerol with and without dipalmitoylphosphatidylcholine during dynamic compression and expansion*" **Biochemistry and Biophysical Acta**, 732, 243-250.

GERIS, R. SANTOS, A. N. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D. e CARVALHO, J. R. M. (2007) "*Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química Orgânica*" **Química Nova**, 30, 1369-1373.

GORDON, J. P.; LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S. e WHINNERY (1965) "*Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples*" **Journal of Applied Physics** 36, 3-8.

GRABOSKI, M S. e MCCORMICK, R. L. (1998) "*Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*". **Progress in Energy and Combustion Science**, 24, 125-164.

HIGAISHI, T.; IMASAKA, T. e ISHIBASHI, N. (1983) "*Thermal lens Spectrophotometry with argon laser excitation source for nitrogen dioxide determination*". **Analytical Chemistry** 55 1907-1910.

HOFFMANN, T.; ODUM, J. R.; BOWMAN, F.; COLLINS, D.; KLOCKOW, D.; FLAGAN, R. C. e SEINFELD, J. H. (1997) "*Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons*". **Journal of Atmospheric Chemistry**, 26, 189-222.

HU, C. e WHINNERY, J. R. (1973) "*New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods*". **Applied Optics**, 12, 72-73.

KAVOURAS, I. G.; MIHALOPOULOS, N. e STEPHANOU E. G. (1998) "*Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests*". **Nature**, 395, 683-686.

KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C. e RYAN III, T. W. (2003) "*Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality test*". **Fuel**, 82, 971-972.

KNOTHE, G.; BAGBY, M. O. e RYAN III, T. W. (1997) "*Cetane numbers of fatty compounds: influence of compound structure and various potential cetane improvers*". **Society of Automotive Engineers**, artigo número 971681.

KUSDIANA, D. e SAKA, S. (2001) "*Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst*" **Journal Chemistry Engineers Jpn** 34, 383-387

LAGO, R. C. A. ; SZPIZ, R. R. e HARTMAN, L. (1998). “*Transformação de óleos vegetais de alta acidez em ésteres etílicos na presença de catalisadores ácidos, para fins combustíveis.*” **Revista de Química Industrial**, 58, 666, 8-11.

LAVOIE, G. A.; HEYWOOD, J. B.; e KECK, J. C. (1970) “*Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines*” **Combustion Science**, 1, 313-326.

MA, F. e HANNA, M. (1999) “*Biodiesel production: a review.*” **Bioresource Technology**, 70, 1-15.

MCCORMICK, R. L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. e TYSON, K. S. (2001) “*Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine*”. **Environmental Science and Technology**, 35, 1742-1747.

MILLER, J. A. e BOWMAN, C. T. (1989) “*Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion*” **Progress in Energy and Combustion Science**, 15, 287-338.

MITTELBACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J. e JUNEK, H. (1983) “*Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester.*” **Energy in Agriculture**, 2, 369-384.

NELSON, D. L. e COX, M. M. “*Lehninger Princípios de Bioquímica*” 3ª ed., Savier Editora: São Paulo, 2002, pág. 280-284.

NOUREDDINI, H. e MEDIKONDURU, V., (1997) “*Glycerolysis of fats and methyl esters*” **Journal American Oil Chemistry Society**, 74, 419-425.

PARENTE, E. J. S., “*Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.*” Tecbio: Fortaleza, 2003.

PINTO, A. C.; GUARIEURI, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P. e ANDRADE, J. B., (2005) “*Biodiesel: An Overview*” **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, 16, 1313-1330.

PROD`HOMME, L. (1960), “*Thermal Lens Spectrometry*”. **Physics and Chemistry of Glasses**, 4, 1, 119-122.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N. e KANIT, K. (1996) “*Survey of seed oils for use as diesel fuels.*” **Journal of American Oil Chemical Society**, 73, 471-474.

RAMOS, L. P., COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. e ZAGONEL, G. F. (2000) “*Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*”. **Química Nova** 23, 531-537.



RASCOE, H. K. E CLEMITSHAW, K. C. (1997) "*Measurement techniques in gas-phase tropospheric chemistry: A selective view of the past, present, and future*". **Science**, 276, 1065-1072.

SHAY, E. G. (1993) "*Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities*." **Biomass and Bioenergy**, 4, 227-242.

SHEN, J; .LOWE, R. D. e SNOOK, R. D. (1992) "*A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry*" **Chemistry Physics** 165, 385-396.

SHELDON S.J.; KNIGHT L.V. e THORNE J.M., (1982) "*Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model*", **Applied Optics** 21, 1633-1668.

SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. e VARGAS, M., (1998) "*Transesterification of Vegetable Oils: a Review*" **Journal of the Brazilian Chemistry Society**, 9, 190-202.

STOURNAS, S.; LOIS, E. e SERDARI, A. (1995) "*Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel Fuel*." **Journal of American Oil Chemical Society**, 72, 436-437.

VOET, D.; VOET, J. G. e PRATT, C. W. "Fundamentos da Bioquímica" Artimed Editora: Porto Alegre 2000, pág. 220-222.