

Química Experimental Avançada

Síntese de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais

Qualidade do biodiesel como combustível

– Determinação do número de iodo (NI), Número de saponificação, Número de acidez e cálculo do Número de Cetano para BD e OB –

1º semestre de 2023

Relevância das experiências

O link (<https://www.youtube.com/watch?v=qeGQgPQsJJI>) mostra a diferença básica entre a operação dos motores a diesel (explosão espontânea) e de combustão interna (iniciado por faísca). Um dos parâmetros que caracterizam a qualidade do diesel como combustível é o número de cetano (NC). Este mede o atraso de tempo (delay, em ms) entre a injeção do combustível sob pressão pela bomba injetora e a queima (explosão). Óleos diesel com NC alto tem menor atraso de tempo.

O valor de NC depende sobre a estrutura química (alifáticos saturados ↑; alifáticos ramificados e aromáticos ↓) e algumas propriedades físico-químicas do combustível, entre os quais é a viscosidade que foi determinada pelo grupo. Óleos diesel que são muito viscosos não vaporizam bem; óleos que são muito pouco viscosos não tem efeito lubrificante do motor.

O NC é determinado usando um motor diesel especial (normalmente em uma refinaria de petróleo) que compara o desempenho do combustível com o de uma mistura autêntica de cetano (n-hexadecano, NC = 100) e isocetano (2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano, NC = 0). Uma outra maneira é calcular o NC usando a estrutura química dos componentes, ou as suas propriedades físico-químicas. Os dados obtidos são comparados com os resultados experimentais (usando o motor padrão) para estabelecer uma correlação NC x propriedade físico-química.

Este último laboratório é dedicado a determinação do índice de saponificação e número de iodo para posterior cálculo de NC. No Brasil, a legislação define o NC de no mínimo 42 para o óleo diesel metropolitano e, em países com legislação ambiental mais rigorosa, esse número pode alcançar valores mínimos de 50.

1. Objetivo específicos

Determinar o grau de insaturações presentes no óleo de babaçu (OB) e óleo de caroço de algodão (OCA) e do biodiesel (BD) por meio da determinação do número de iodo (NI); calcular o número de cetano (NC) do BD e OB usando parâmetros como os números de saponificação e de iodo.

2. Procedimento Experimental

2.1 Número de iodo

O procedimento que será utilizado para a determinação do número de iodo (NI) é baseado em titulação simples, rápido, de baixo custo e “verde”, pois não utiliza o reagente de Wijs (I-Cl, monocloreto de iodo, corrosivo).

Nesse procedimento, ca. 0,5 g de amostra de BD e de OB/OCA (*anotar a massa exata*) deverão ser pesadas, separadamente, cada em um frasco de Erlenmeyer de 500 mL com tampa e dissolvidos em 15 mL de álcool etílico **sob vigorosa agitação magnética** por 5 minutos. Após esse período, adicionar 20 mL de solução etanólica de iodo 0,1 mol.L⁻¹ recém-preparada e agitar a solução (tampada) durante mais 5 minutos. Na sequência, adicionar 200 mL de água destilada e **agitar o sistema lentamente** mantendo **o frasco fechado** (*esses procedimentos são importantes para reduzir a perda do iodo da solução por sublimação*). Fazer, em paralelo, uma experiência de “branco”, sem OB ou BD.

Finalizado as adições, as amostras deverão ser tituladas com solução 0,1 mol.L⁻¹ de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). Carregar a bureta com a solução titulante e iniciar a titulação até que a solução contendo a amostra de cor marrom tijolo (*Fig. 1A*) apresente uma coloração amarela mostarda (*Fig. 1B*). Na sequência, adicionar cerca de 2 a 3 mL de indicador (solução de amido 1%) no frasco Erlenmeyer e prosseguir a titulação **lentamente** até que haja o descoloramento da cor azul escura (*Fig. 1C,1D*) para uma solução com aspecto branco leitoso (*Fig. 1E*). Realizar o mesmo procedimento para a amostra “branco”, *anotar os volumes de titulantes gastos em cada situação*.

Notas: Toda a titulação deve ser feita usando agitador magnético. A titulação deve ser feita **devagar**, especialmente após a adição da solução de amido.

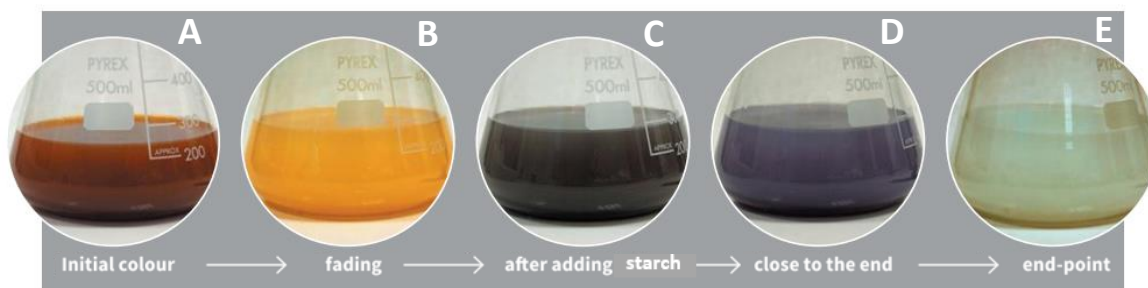


Figura 1. Evolução da coloração das amostras durante a determinação do número de iodo.

O número de iodo (NI) corresponde a medida do número de ligações duplas presentes na amostra e é descrito como a quantidade de iodo (massa em gramas de I_2) que é consumida por 100 gramas de amostra (óleos, gorduras ou biocombustível) em reações de halogenação dos compostos insaturados.

$$\text{Número de iodo (NI)} = \frac{(B-A) \times C \times 12,69}{m}$$

Onde:

B é o volume necessário para titular o branco, em mL;

A é o volume necessário para titular a amostra, em mL;

C é concentração da solução padrão de tiosulfato de sódio em mol por litro;

m é a massa de BD e OB/OCA utilizada, em g

2.2 Número de saponificação (NS)

Adicionar de 1,5 a 2 g do OB/OCA ou BD, separadamente, em 25 mL de solução etanólica de KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Preparar um branco, adicionando apenas 25 mL de solução etanólica de KOH sem a amostra de óleo. Refluxar a mistura óleo/solução KOH etanólica até a saponificação, o que deve ser atingido em 1h, e é caracterizado por ausência de aspecto oleoso e uma solução visualmente límpida. Lavar o condensador com aproximadamente 10 mL de etanol quente, para evitar perda de material. Titular o excesso de KOH com solução HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada, utilizando 1 mL de fenolftaleína como indicador. Titular também o branco.

$$\text{Número de Saponificação (NS)} = \frac{(B-A) \times C \times 56,1}{m}$$

Onde:

B é o volume necessário para titular o branco, em mL;

A é o volume necessário para titular a amostra, em mL;

C é concentração normal (nesse caso equivale à molar) da solução padrão de HCl, em normalidade; m é a massa de óleo utilizada, em g.

2.3 Número de Acidez

Pesar cerca de 2 g de OB/OCA e adicionar 25 mL de etanol e 1 mL de fenolftaleína. Preparar um branco de amostra com 25 mL de álcool e 1 mL de indicador. Ferver as misturas por 5 minutos e titular a quente com solução aquosa de KOH 0,5 mol.L⁻¹ padronizada. É ideal que o volume de solução alcalina titulante não exceda 10 mL.

$$\text{Número de Acidez (NA)} = \frac{(B-A) \times C \times 56,1}{m}$$

Onde:

B é o volume necessário para titular o branco, em mL;

A é o volume necessário para titular a amostra, em mL;

C é concentração normal (nesse caso equivale à molar) da solução padrão de HCl, em normalidade; m é a massa de óleo utilizada, em g.

2.4 Número de cetano (NC)

Nessa aula, o NC e o índice de diesel do OB/OCA e do BD serão calculados utilizando o índice de saponificação e o número de iodo, conforme as seguintes relações:

$$NC = \frac{5458 + NS \times (46,3 - 0,225 \times NI)}{NS}$$

Onde:

NS é o número de saponificação;

NI é o número de iodo.

$$\text{Índice de diesel} = \frac{NC - 10}{0,72}$$

Referências:

- Karonis, D.; Lois, E.; Stournas, S.; Zannikos, F. *Energy & Fuels*, v. 85, p.815, 2006
- Margosches, B. M.; Hinner, W.; Friemann, L., *Angewandte Chemie*, 1924, 37, 334
- Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodrigues, L.; Pérez. Á. *Bioresource Technology*, 2009, 100, 261
- Shimamoto, Gustavo & Aricetti, Juliana & Tubino, Matthieu. (2016). A Simple, Fast, and Green Titrimetric Method for the Determination of the Iodine Value of Vegetable Oils Without Wijs Solution (ICI). *Food Analytical Methods*. 9. 10.1007/s12161-016-0401-1.
- Adepoju, T. F.; Olatunji, O. M.; Ibeh, M. A.; Salam, K. A.; Olatunbosun, B. E.; & Asuquo, A. J. (2020). *Heavea brasiliensis* (Rubber seed): An alternative source of renewable energy. In *Scientific African* (Vol. 8, p. e00339). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00339>