



Ressonância Magnética Nuclear de Próton como Ferramenta Analítica para Avaliação da Conversão em Ésteres Metílicos

Luana B. Damasceno¹, Jessica J. P. Nascimento², Emanuelle F. Braga¹, Débora H. A. Brito³, Igor M. Figueredo⁴, Tassio L. Nascimento⁵, Luciana M. Bertini⁵, Maria A. S. Rios^{1,3}

¹Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Ceará (UFC)
Fortaleza – CE – Brasil

² Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Ceará (UFC) – Fortaleza – CE – Brasil

³Departamento de Química
Universidade Federal do Ceará (UFC) – Fortaleza – CE – Brasil

⁴Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará (UFC)
Fortaleza – CE – Brasil

⁵ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN)
Apodi – RN – Brasil

luanabd@alu.ufc.br, jessicaporfirio@alu.ufc.br, manufbraga@gmail.com,
deborahellen@ufc.br, igormfigueredo@gmail.com,
tassio.lessa@ifrn.edu.br, luciana.bertini@ifrn.edu.br,
alexandrarios@ufc.br

Resumo. O objetivo do trabalho foi produzir biodiesel a partir dos óleos de soja, babaçu e fritura, utilizando duas metodologias, e avaliar o uso da Ressonância Magnética Nuclear de próton como ferramenta para avaliação da conversão em ésteres metílicos. As amostras foram produzidas por transesterificação. De acordo com os resultados, a 2ª metodologia contribuiu para o aumento da conversão na ordem de 22,14% (BOS), 2,64% (BOB) e 10,16% (BOF). A RMN¹H foi eficaz na determinação das conversões em ésteres metílicos, obtendo-se a mesma tendência dos resultados da cromatografia a gás, bem como na análise dos perfis dos ácidos graxos das matérias-primas, indicando diferença de intensidade dos sinais em ~ 4,1 – 4,3 e ~ 5,3 ppm.

Abstract. The objective of the work was to produce biodiesel from soybean, babassu, and frying oils using two methodologies and to evaluate the use of proton Nuclear Magnetic Resonance as an analytical tool for assessing the conversion into methyl esters. Biodiesel samples were produced by transesterification. According to the results, the 2nd methodology contributes to the increase of conversion into methyl esters in the order of 22.14% (BOS), 2.64% (BOB), and 10.16% (BOF). ¹H NMR was efficacy in determining the conversions into methyl esters, obtaining the same trend as the gas chromatography, as well as in the analysis of the fatty acid profiles of the raw



materials, indicating a difference in the intensity of the signals in the regions ~ 4.1 – 4.3 and ~ 5.3 ppm.

1. Introdução

No século XXI está cada vez mais em evidência as preocupações com as mudanças climáticas e ambientais advindas da superexploração dos recursos naturais e da poluição. Os poluentes emitidos pela queima de combustíveis fósseis, além de causar danos à saúde, fazem parte dos compostos responsáveis pelo aquecimento global e alterações climáticas (Gioda 2018, ANP 2023 e ANP 2020). Dessa forma, os biocombustíveis atuam como fontes de energia alternativa.

De acordo com a Lei nº 13.576 de 27.12.2017, ficou instituída a Política Nacional de Biocombustíveis (Abiove 2020) como parte integrante da política energética nacional. Dentre os objetivos da Renovabio estão: contribuir com a adequada relação de eficiência energética e redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE) na produção, comercialização e uso de biocombustíveis; promover a adequada expansão da produção e uso de biocombustíveis na matriz energética nacional e contribuir com a previsibilidade para a participação competitiva dos diversos biocombustíveis no mercado nacional de combustíveis (ANP 2020).

Em se tratando da certificação de qualidade do biodiesel, a conversão da matéria-prima em éster ocupa uma das primeiras posições do ranking de conformidades, atestadas pelos atos normativos Resolução ANP nº 920/2023, Resolução ANP nº 30/2016 e Resolução ANP nº 798/2019. Como exigência da Resolução ANP nº 920/2023, Tabela de Especificação do Biodiesel, o teor de éster deve ser no mínimo 96,5% (em massa). A conformidade desse parâmetro é de fundamental importância para a qualidade da combustão e conseqüentemente, para o bom funcionamento dos motores do ciclo Diesel (Aparecida et al 2005, Dunn 2002, Encinar et al 2022 e Dorado 2003).

Assim, visando contribuir para a certificação de qualidade do biodiesel quanto a conversão em ésteres metílicos, a pesquisa contempla dois passos estratégicos inerentes à produção de biodiesel que são: 1) produção de biodiesel de óleo de soja, óleo de babaçu e óleo de fritura por transesterificação e 2) avaliação da conversão em ésteres por RMN ¹H.

A produção anual de biodiesel no Brasil em 2022 foi de 6,27 milhões de m³ (BiodieselBR 2023), com projeção de aumento para 10,2 milhões em 2025, considerando a retomada do cronograma de misturas mandatórias, que prevê uma mistura de 15% de biodiesel ao diesel a partir de 2025 (NTC & Logística 2023). Dentre as matérias-primas utilizadas têm-se o óleo de soja, responsável por mais de 65% da produção de 2022, a gordura bovina com 7,9% e outros materiais graxos com mais de 16% (ANP 2023).

A soja (*Glycine max*) cultivada no Brasil é uma planta herbácea, família Fabaceae e gênero *Glycine* L. (Embrapa 2020). As sementes são fonte de óleo de alta qualidade, com teor em torno de 18%. O óleo se caracteriza por ser rico em ácidos graxos insaturados e é a principal matéria-prima para produção de biodiesel no Brasil. No entanto, o preço do óleo de soja pode sofrer flutuações em decorrência da cotação do grão no mercado externo, sendo importante buscar novas opções de matérias-primas para produção do biocombustível.



Nesse contexto, tem-se o babaçu (*Attalea speciosa* Mart.), matéria-prima integralmente aproveitada pelas famílias que sobrevivem da agricultura de subsistência associada à exploração da palmeira (Porro 2019). Do fruto, 6 a 8% são sementes, e destas, são extraídos 65 a 68% de óleo (Żarska et al 2014), o qual possui propriedades semelhantes ao óleo de dendê (ou palma), com alto teor de ácido láurico (C12:0). Por apresentar elevado percentual de ácido graxo saturado, o biodiesel de óleo babaçu possui boa estabilidade oxidativa, além de facilitar a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem de forma mais efetiva com o agente transesterificante e catalisador (Da Rós et al 2014, Alexandre et al 2022, Figueredo et al 2020 e Nogueira et al 2020).

Uma outra alternativa seria a utilização do óleo de fritura na produção de biodiesel, que no Brasil já é uma realidade, embora ainda represente menos de 2% do total produzido (Biodiesel BR 2020). Dessa forma, a conscientização da população e a estruturação da logística de coleta do óleo de fritura poderiam contribuir significativamente para o aumento da utilização desse resíduo como matéria-prima na produção de biodiesel. De acordo com a Petrobras Biocombustível, até 2014, já haviam sido processados 701 toneladas de óleos e gorduras residuais (JBS Biodiesel 2020), uma vez que essas matérias-primas contribuem para uma produção sustentável, a preços competitivos, além de auxiliar na obtenção de importantes benefícios ambientais e sociais.

Ademais, a aplicação do óleo de fritura na produção de biodiesel contribui para o fortalecimento da coleta seletiva, adequação da reciclagem de matérias graxas residuais, incentivo à produção mais limpa, seguindo os preceitos da Química Verde (Ningaraju et al 2022, Jia-Liang et al 2024), e impacto positivo relacionado aos aspectos educacionais, culturais e socioeconômicos que estão interconectados com a agenda global dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial o 4, 7, 11, 12 e 13, que dizem respeito à educação de qualidade, energia limpa e acessível, cidades e comunidades sustentáveis, consumo e produção responsáveis e combate às alterações climáticas (GTSCA2030 2023).

Face ao exposto, o principal objetivo do trabalho foi produzir biodiesel a partir dos óleos de soja, babaçu e fritura, a partir de duas metodologias, e avaliar o uso da Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN ¹H) como ferramenta analítica para determinação da conversão em ésteres metílicos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Coleta e caracterização das matérias-primas

O óleo de soja refinado foi adquirido no comércio local de Fortaleza-CE e o óleo de babaçu refinado no comércio local de Teresina-PI. A amostra de óleo de fritura foi cedida gentilmente de uma residência do município de Fortaleza e posteriormente, foi armazenada em garrafa PET e identificada. Para proceder com as caracterizações do óleo de fritura realizou-se a etapa de filtração com o objetivo de remover os resíduos sólidos provenientes das frituras (Figura 1).

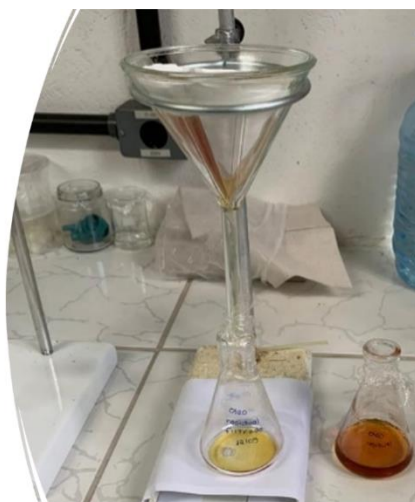


Figura 1. Etapa de filtração das amostras de óleo de fritura

Os índices de acidez e saponificação foram determinados para todos os óleos, para fins de cálculo dos quantitativos de KOH e metanol utilizados nos procedimentos reacionais.

2.2. Índice de acidez

Foi utilizada a metodologia descrita no manual de métodos físico-químicos do Instituto Adolfo Lutz (2008), para análise do índice de acidez (IA) de óleos e gorduras. Inicialmente pesou-se 2 g de cada amostra e em seguida, adicionou-se 25 mL da solução neutra de éter-etanol (2:1). Na sequência, acrescentou-se 2 gotas de fenolftaleína 1% e procedeu-se com a titulação com solução padrão de NaOH 0,1 mol/L até o aparecimento da cor rósea. O volume gasto foi anotado e o IA determinado pela Equação 1.

$$IA = \frac{28,2 * f_{NaOH} * V_A * M_{NaOH}}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual f_{NaOH} é o fator da solução de NaOH, V_A é o volume gasto na titulação da amostra, m é a massa da amostra e M_{NaOH} é a molaridade do NaOH.

2.3. Índice de saponificação

Para esse parâmetro foi utilizada a metodologia do manual de métodos físico-químicos do Instituto Adolfo Lutz (2008), na qual pesou-se 4 g de cada amostra em um erlenmeyer de 250 mL e posteriormente, adicionou-se 50 mL de uma solução alcoólica de KOH 4%. Na sequência, o sistema, sob refluxo, foi aquecido por 1 hora. Após essa etapa, adicionou-se 1 mL do indicador fenolftaleína e titulou-se com uma solução de HCl 0,5 mol/L. Os volumes das titulações das amostras e do branco foram utilizados na Equação 2 para o cálculo do índice de saponificação (IS).



$$IS = \frac{28,05 * f_{HCl} * (Vb - Va)}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual m é a massa da amostra, V_b e V_a são os volumes gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente, f_{HCl} é o fator de correção da solução de HCl e IS o índice de saponificação (mg KOH/g de óleo).

2.4. Produção de biodiesel (1ª metodologia (uma etapa))

A produção das amostras de biodiesel foi realizada por meio do processo de transesterificação convencional, utilizando-se hidróxido de potássio (KOH) e metanol (Dabdoub et al 2009, Marques et al 2019, Rangel et al 2020). O processo reacional foi executado em uma etapa, razão molar de 1:6 (óleo:metanol) e 1,5% de KOH, considerando a massa de óleo, ver Equações 3, 4 e 5.

$$m_{KOH} = (0,015) * m_{\text{óleo}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$m_{\text{álcool}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{MM_{\text{óleo}}} * MM_{\text{álcool}} \quad (\text{Equação 4})$$

$$V_{\text{álcool}} = \frac{m_{\text{álcool}}}{d_{\text{álcool}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Nas quais m_{KOH} é a massa de KOH, $m_{\text{óleo}}$ é a massa do óleo e $m_{\text{álcool}}$ é a massa do álcool, o termo $MM_{\text{óleo}}$ é a massa molar do óleo e $MM_{\text{álcool}}$ é a massa molar do álcool, $V_{\text{álcool}}$ é o volume do álcool e $d_{\text{álcool}}$ é a densidade do álcool.

Na sequência, a massa de óleo foi acondicionada em um balão reacional, em sistema sob refluxo. Com o auxílio de um termômetro a temperatura do banho foi monitorada em 60 °C (± 5). A mistura KOH/metanol, previamente homogeneizada, foi adicionada ao óleo e o sistema foi mantido sob agitação constante por 1 h, Figura 2.

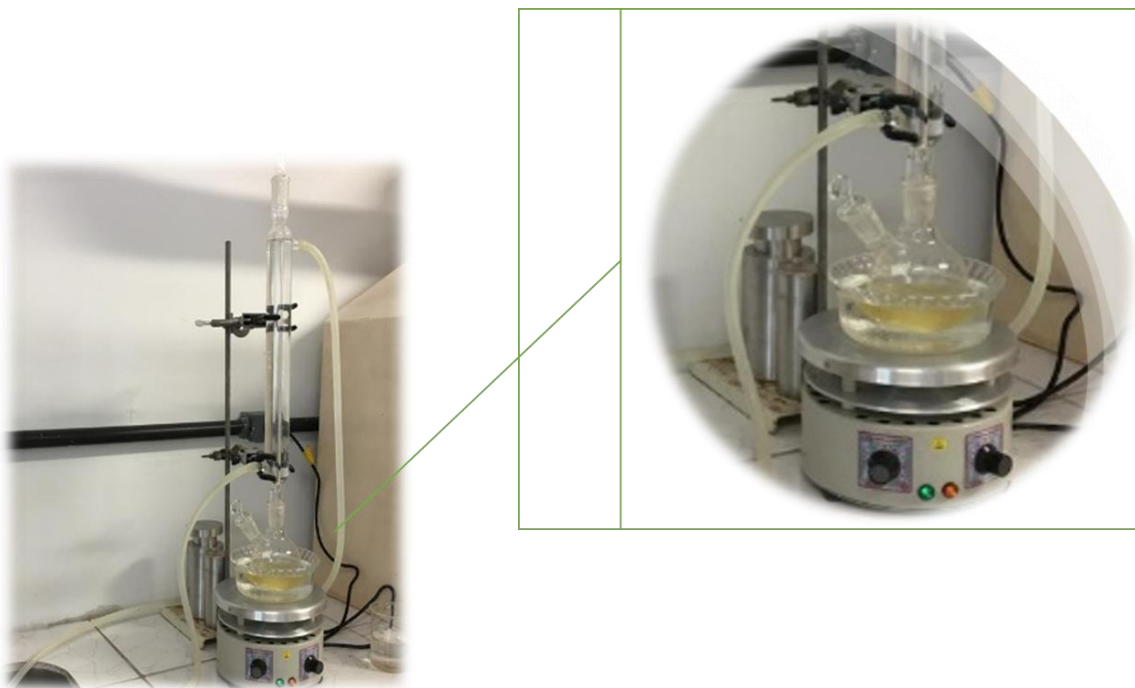


Figura 2. Sistema sob refluxo para produção de biodiesel

Posteriormente, iniciou-se a etapa de purificação, na qual a mistura reacional foi transferida para um funil de separação obtendo-se as fases éster (superior) e glicerina (inferior). A glicerina foi removida e a fase éster foi lavada com água destilada até obtenção de pH 7,0. Na etapa final, a mistura de ésteres metílicos foi submetida a um processo de destilação e armazenada em frasco âmbar no dessecador. As etapas da 1ª metodologia seguiram procedimentos previamente publicados por Paula et al 2019, Mamede et al 2020, Nascimento et al 2020 e Silva Neto et al 2021, com algumas adaptações.

2.5. Produção de biodiesel (2ª metodologia (duas etapas))

Nessa metodologia o processo de produção foi realizado em duas etapas, a primeira utilizando-se a razão molar óleo/metanol de 1:6 e 1,5% de KOH com base na massa de óleo. Na segunda etapa utilizou-se 15% de metanol, com base na massa dos ésteres metílicos da primeira etapa, e 0,5% de KOH. Para aplicação dos percentuais de metanol e hidróxido de potássio utilizou-se como base os procedimentos publicados por Figueredo et al 2020 e Rangel et al 2021. Para o cálculo das quantidades de álcool e KOH foram utilizadas as Equações 6 e 7.

$$m_{\text{álcool}} (g) = \frac{2 * m_{\text{óleo}} * MM_{\text{álcool}} * (IS - IA)}{MM_{\text{KOH}} * 1000} \quad (\text{Equação 6})$$

$$m_{\text{KOH}} = \frac{(0,015) * m_{\text{óleo}}}{\text{pureza}_{\text{KOH}}} \quad (\text{Equação 7})$$

Nas quais $m_{\text{álcool}}$ é a massa do álcool, $m_{\text{óleo}}$ é a massa do óleo, $MM_{\text{álcool}}$ é a massa molar do álcool, MM_{KOH} é a massa molar do KOH, IS é o índice de saponificação, IA é o índice de acidez e m_{KOH} é a massa de KOH.

Inicialmente a massa de óleo foi transferida para um balão de reação e aquecida em banho maria a $60\text{ }^{\circ}\text{C} (\pm 5)$, durante 30 minutos. A solução catalisadora (MeOH + KOH) foi preparada em um erlenmeyer, sob agitação, até completa dissolução do KOH. O tempo inicial de reação foi contabilizado a partir da adição da solução catalisadora ao óleo previamente aquecido. Ao sistema de refluxo foi adicionado um termômetro para monitoramento da temperatura ($60\text{ }^{\circ}\text{C} (\pm 5)$), durante o período reacional de 2 h, sendo 1 h para cada etapa. Na Figura 3 está apresentado um fluxograma geral com o processo de produção de biodiesel em duas etapas.

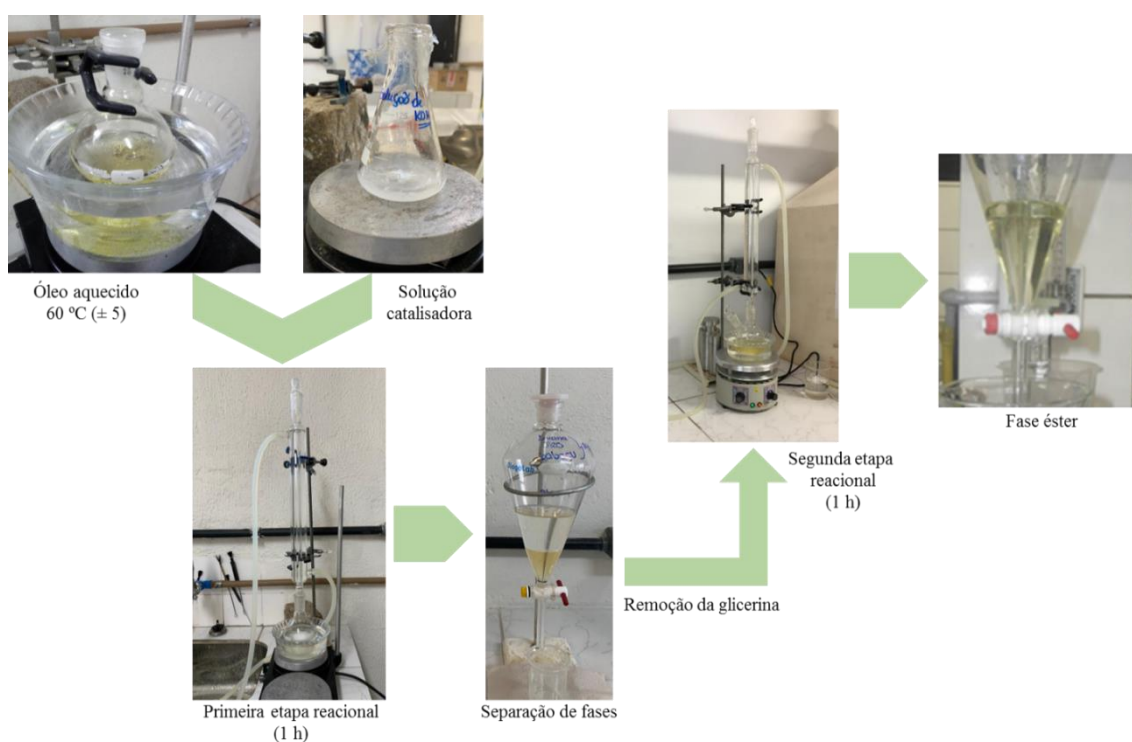


Figura 3: Fluxograma geral do processo de produção de biodiesel em duas etapas.

As etapas finais da 2ª metodologia foram similares as etapas da 1ª metodologia. Posteriormente, as amostras foram transferidas para frascos âmbar e acondicionadas no dessecador, até execução dos ensaios para caracterização físico-química.

2.6. Caracterização físico-química

Para caracterização físico-química foram determinados índice de acidez (mg KOH/g (Zenebon 2005), massa específica a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (kg/m^3 , ASTM D 1298-12b 2017) em um densímetro digital marca Anton Paar® modelo DMA 4500, viscosidade cinemática a 40



°C (mm²/s, ASTM D 445-21 2021) em um viscodensímetro da marca Anton Paar® modelo DA3000 e o teor de éster (% massa, ABNT NBR 15764 2015) em um cromatógrafo da marca Varian modelo GC 450 e coluna CP-Wax 52 CB. Os parâmetros utilizados foram: volume injetado de amostra: 1,0 µl; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 250 °C; programação do forno: início a 80 °C mantido por 2 min, taxa de aquecimento de 15 °C/min até 200 °C e 200 °C por 28 min e vazão do gás de arraste (nitrogênio): 1,0 ml/min. O teor de ésteres metílicos foi determinado utilizando-se a Equação 8.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{m_p \cdot A_b}{A_p \cdot m_b} \right) \cdot f \cdot 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Na qual m_p é a massa do padrão interno; A_b é a soma das áreas dos picos referentes ao biodiesel; A_p é a área do pico do padrão interno; m_b corresponde a massa do biodiesel e f é o fator de correção (0,8).

2.7. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H)

Para avaliação da conversão em ésteres metílicos utilizou-se a Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H), espectrômetro Avance DRX 500 MHz (Bruker) e clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente, analisando-se os sinais correspondentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres (-CO-O-CH₃) identificados na região de 3,7 ppm e aos prótons metilênicos α-carbonílicos (-CH₂-CO-O-) entre 2,2 – 2,4 ppm. A taxa de conversão foi calculada por meio da Equação 9 (Gelbard et al 1995, Rodrigues et al 2018, Morgenstern et al 2006 e Colzato et al 2008).

$$\text{Conversão (\%)} = 100 * \left(\frac{2 \cdot A_{HME}}{3 \cdot A_{PM\alpha-C}} \right) \quad (\text{Equação 9})$$

Na qual A_{HME} é a integral da área correspondente aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres e $A_{PM\alpha-C}$ é a integral da área dos prótons metilênicos α-carbonílicos.

A Ressonância Magnética Nuclear tem se tornado um dos principais instrumentos de avaliação de óleos vegetais e conversão destes em ésteres metílicos e etílicos (Gelbard et al 1995, Rodrigues et al 2018, Morgenstern et al 2006, Colzato et al 2008 e Knothe 2006). Dentre as principais vantagens da RMN sobre outros métodos analíticos tem-se: (1) não requerer padronização ou derivatização das moléculas (Doudin 2021) e (2) não necessitar de calibrações padrão cada vez que uma amostra é analisada (Ng e Yung 2019).

Essa ferramenta analítica também vem sendo utilizada em análises quali e quantitativas de óleo em sementes. Segundo Constantino et al. (2014), o método pode fornecer o teor de óleo de forma rápida, sem destruir a amostra (Constantino et al 2014). Reda e Carneiro (2006) utilizaram o programa PROTEUS RMN ¹H para calcular o índice de iodo, o peso molecular médio e o índice de saponificação do óleo de milho *in natura* e sob aquecimento, obtendo cálculos mais rápidos para os parâmetros físico-químicos do óleo.



Jin et al. (2007) utilizaram a técnica espectroscópica para identificar os intermediários na reação de transesterificação do óleo de colza e Jesus et al. (2015) avaliaram-na como ferramenta analítica para determinação da conversão do óleo de soja em ésteres etílicos.

Ainda no uso da RMN para avaliação da qualidade do biodiesel, Doudin 2021 utilizou a técnica para caracterizar e atribuir a estrutura molecular do biodiesel de óleo de girassol e avaliar os ésteres insaturados de cadeia longa. Além disso, determinou a conversão, o percentual de glicerídeos não reagidos, ácidos graxos livres e a quantidade de álcool residual. Mantovani et al 2020 investigaram a oxidação térmica do biodiesel por RMN de ^1H , na qual foi possível analisar as intensidades dos sinais dos prótons olefínicos, bis-álílicos e alílicos, obter as proporções dos grupos oleico, linoleico, linolênico e acil saturado, bem como observar e classificar produtos de oxidação como hidroperóxidos e aldeídos. Com base nos resultados, os autores recomendaram a utilização da RMN como alternativa aos métodos oficiais para caracterizar amostras de biodiesel.

Para análise dos dados de conversão em ésteres metílicos utilizou-se o teste *t-Student* para amostras independentes, presumindo variâncias equivalentes, com o propósito de comparar as médias das conversões obtidas por RMN ^1H e Cromatografia Gasosa (CG). O teste F foi aplicado para avaliar a igualdade entre as variâncias. Foram considerados resultados estatisticamente significativos para valores de $p \leq 0,05$.

3. Resultados e Discussão

Dentre os parâmetros regulamentados pela ANP foram avaliados o índice de acidez, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C e o teor de ésteres. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 1 a 3.

Tabela 1. Resultados para o biodiesel de óleo de soja (BOS)

Parâmetros	1 ^a Metodologia*	2 ^a Metodologia**	RANP 45/2014	Unidade
Índice de acidez	0,5	0,5	$\leq 0,5$	mg KOH/g
Massa específica a 20 °C	884,5	884,5	850 – 900	kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40° C	4,44	4,44	3,0 a 6,0	mm ² /s
Teor de ésteres***	76	92,83	$\geq 96,5$	% em massa

* 1^a metodologia (uma etapa reacional)

** 2^a metodologia (duas etapas reacionais)

*** Determinação por Cromatografia a gás (CG)

Tabela 2. Resultados para o biodiesel de óleo de babaçu (BOB)

Parâmetros	1 ^a Metodologia*	2 ^a Metodologia**	RANP 45/2014	Unidade
Índice de acidez	0,22	0,5	≤0,5	mg KOH/g
Massa específica a 20 °C	884,2	883,2	850 – 900	kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40° C	4,41	4,30	3,0 a 6,0	mm ² /s
Teor de ésteres***	91,89	94,32	≥ 96,5	% em massa

* 1^a metodologia (uma etapa reacional)

** 2^a metodologia (duas etapas reacionais)

*** Determinação por Cromatografia a gás (CG)

Tabela 3. Resultados para o biodiesel de óleo de fritura (BOF)

Parâmetros	1 ^a Metodologia*	2 ^a Metodologia**	RANP 45/2014	Unidade
Índice de acidez	0,34	0,30	≤0,5	mg KOH/g
Massa específica a 20 °C	885	884	850 – 900	kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40° C	4,5907	4,5068	3,0 a 6,0	mm ² /s
Teor de ésteres***	86,69	95,50	≥ 96,5	% em massa

* 1^a metodologia (uma etapa reacional)

** 2^a metodologia (duas etapas reacionais)

*** Determinação por Cromatografia a gás (CG)

De acordo com os resultados pode-se inferir que a 2^a metodologia, na qual o processo é realizado com duas etapas reacionais, contribui positivamente para o aumento da conversão em ésteres metílicos. Em termos percentuais obteve-se um aumento de 22,14% para o BOS quando comparadas a primeira e a segunda metodologias, 2,64% para o BOB e 10,16% para o BOF.

3.1. Avaliação da conversão em ésteres metílicos

Como ferramenta analítica para avaliação da conversão em ésteres metílicos utilizou-se a Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN ¹H), com foco nas regiões referentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres e aos prótons metilênicos α-carbonílicos. Nas

Figuras 4 a 10 estão apresentados os espectros dos óleos de soja, babaçu e biodieséis produzidos.

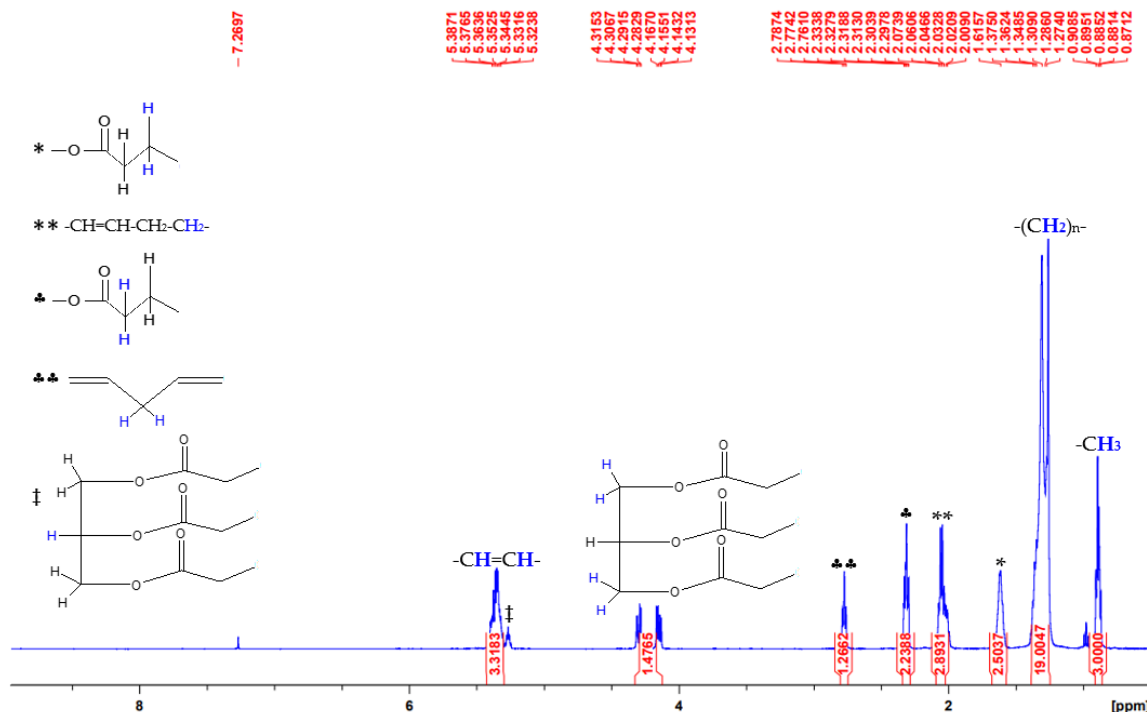


Figura 4: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja.

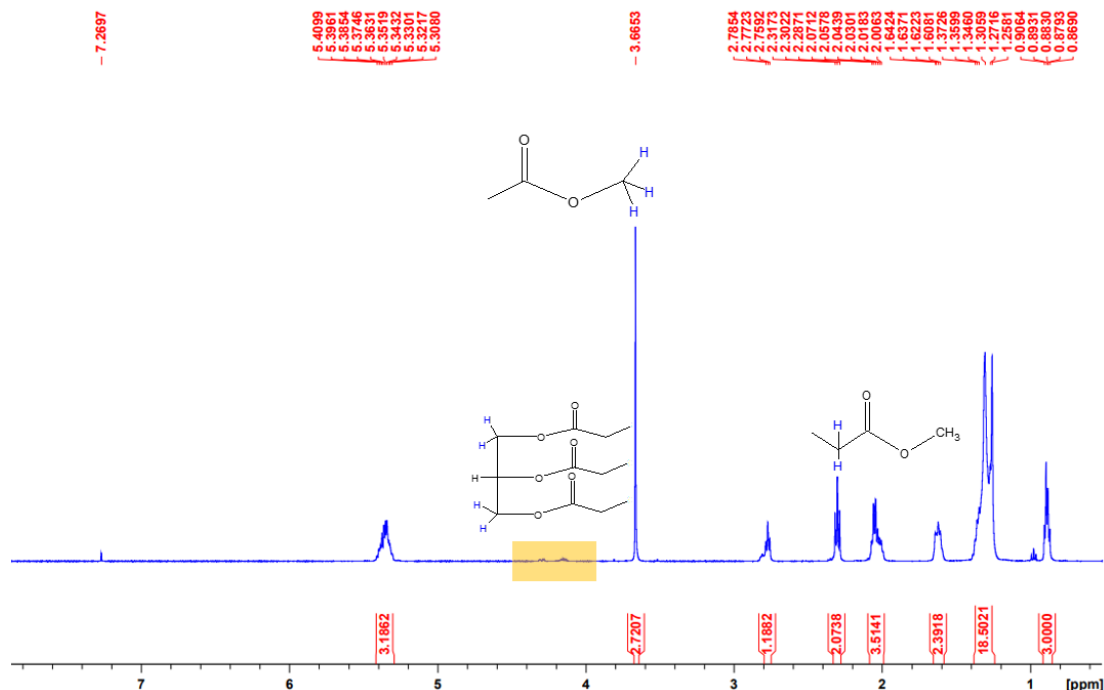


Figura 5: Espectro de RMN ^1H do biodiesel de óleo de soja obtido com a 1ª metodologia.

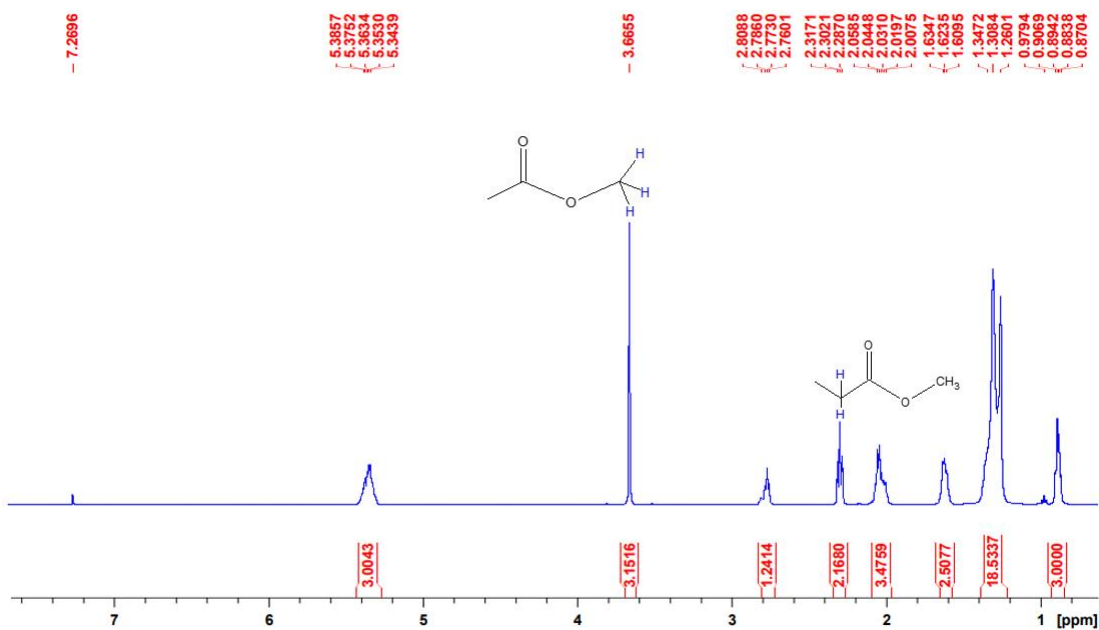


Figura 6: Espectro de RMN ¹H do biodiesel de óleo de soja obtido com a 2ª metodologia.

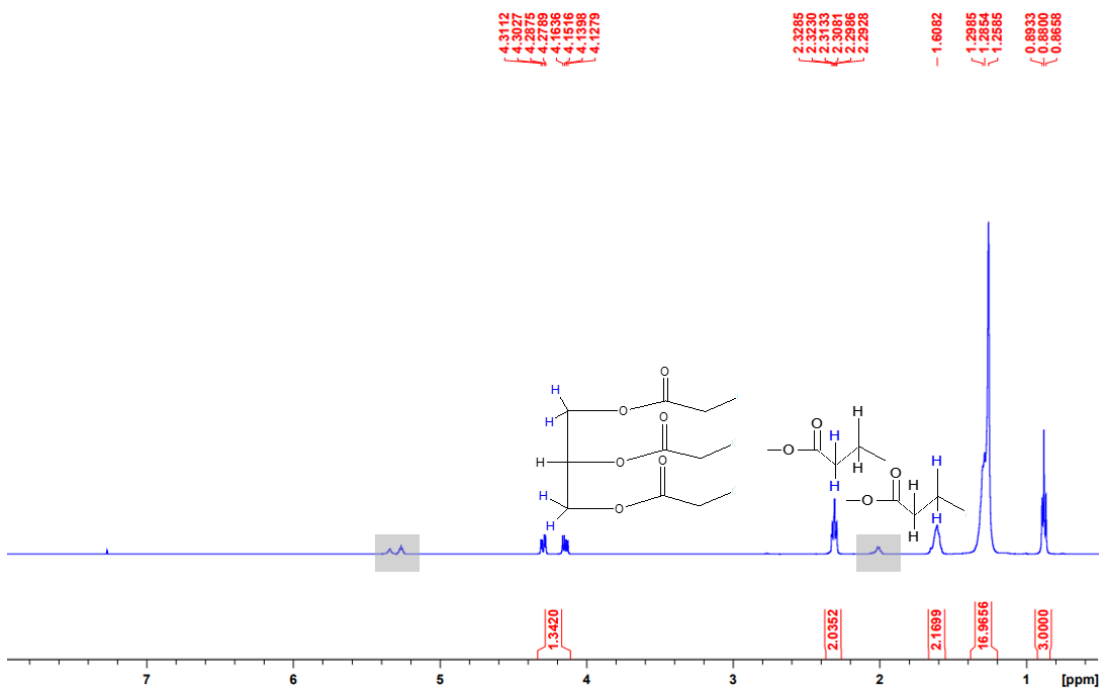


Figura 7: Espectro de RMN ¹H do óleo de babaçu.

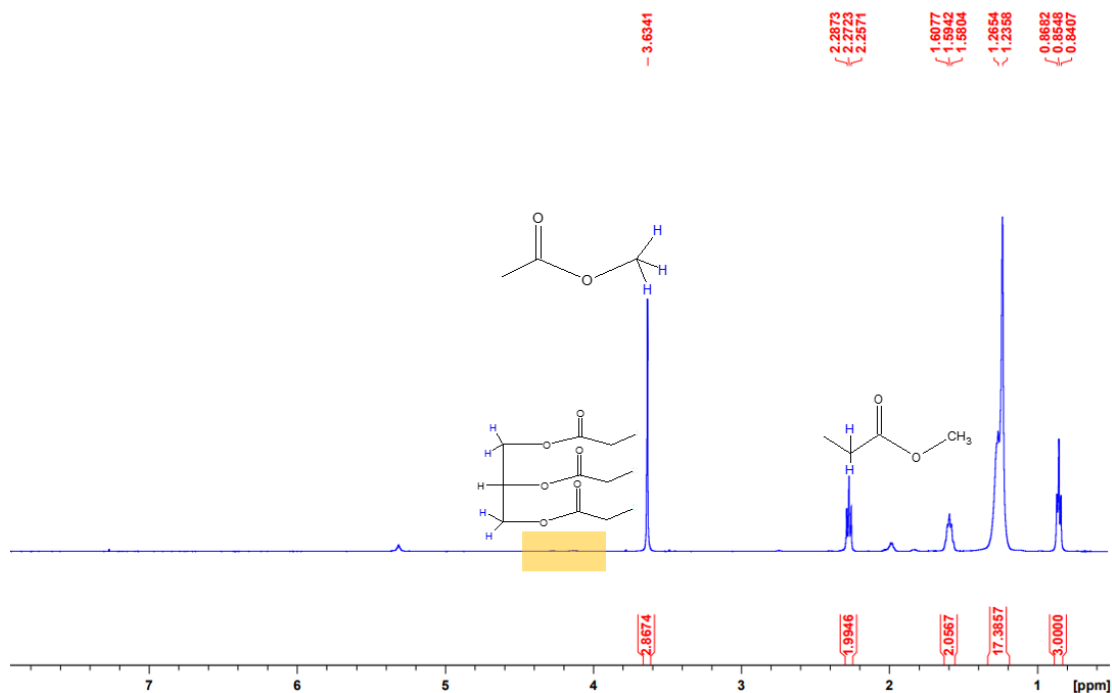


Figura 8: Espectro de RMN ¹H do biodiesel de óleo de babaçu obtido com a 1^a metodologia.

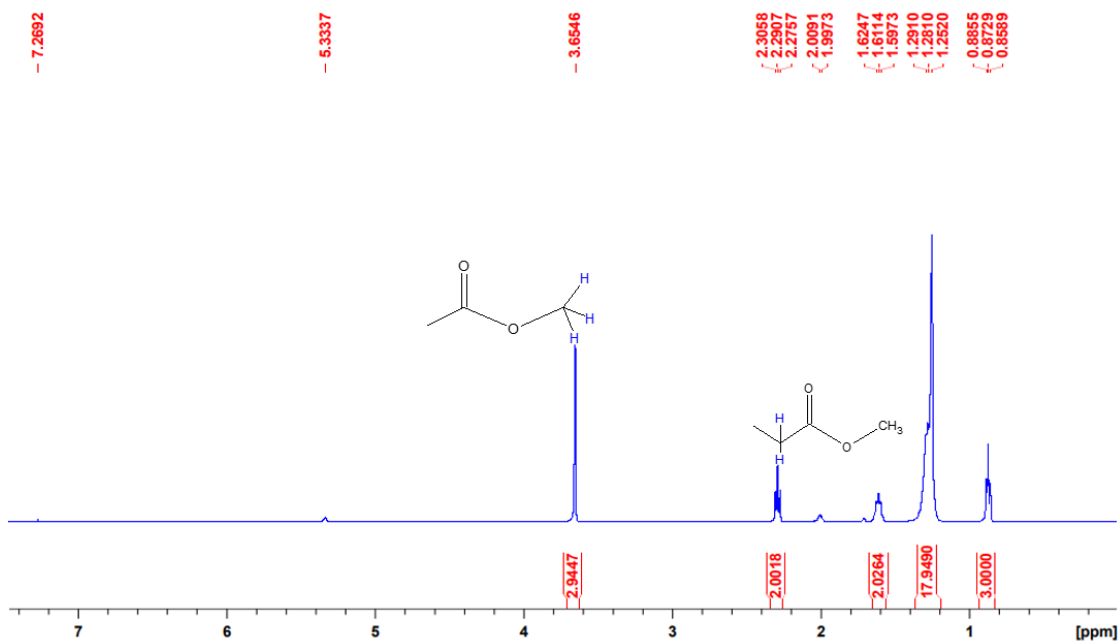


Figura 9: Espectro de RMN ¹H do biodiesel de óleo de babaçu obtido com a 2^a metodologia.

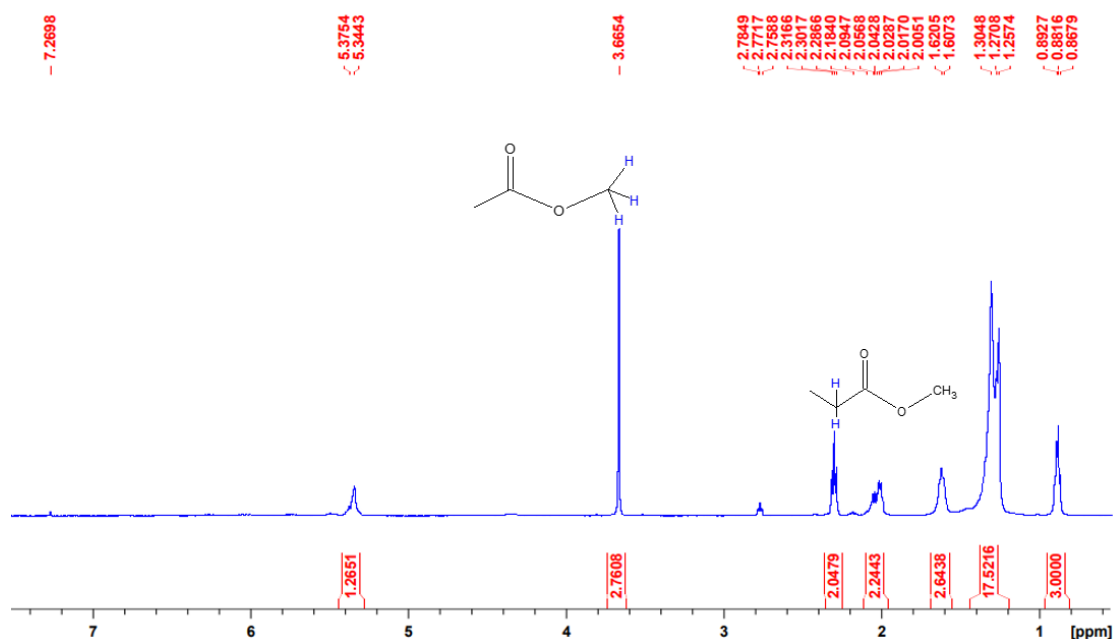


Figura 10: Espectro de RMN ^1H do biodiesel de óleo de fritura obtido com a 1^a metodologia.

De acordo com os espectros, pode-se observar que o deslocamento químico referente aos hidrogênios metilênicos da sequência glicéridica ($\sim 4,13 - 4,31$ ppm) (Ruschel et al 2016), ainda está presente, mesmo que em teor residual, nas amostras de biodiesel de soja e babaçu obtidos com a 1^a metodologia (ver Figuras 5 e 8). Com relação às amostras de biodiesel obtidas com a 2^a metodologia (ver Figuras 6, 9 e 10), nenhum sinal foi evidenciado na região entre $\sim 4,13 - 4,31$ ppm, indicando que o processo de transesterificação realizado em 2 etapas foi mais efetivo. Outra característica referente aos materiais de partida que foi observada nos espectros, diz respeito ao sinal correspondente aos prótons olefinicos na região entre $\sim 5,32 - 5,38$ ppm, os quais são mais pronunciados na amostra de óleo de soja (Figura 4) (Reda e Carneiro 2006) em comparação ao óleo de babaçu (Figura 7). Esse resultado está coerente com os perfis dos óleos relativos ao teor de ácidos graxos insaturados, tendo o óleo de soja um teor médio superior (Carvalho 2019) ao óleo de babaçu (Nascimento et al 2009).

Para avaliação da conversão em ésteres metílicos foram utilizados os sinais correspondentes aos hidrogênios metoxílicos dos ésteres ($\sim 3,7$ ppm), sinal que aparece em decorrência da formação do biodiesel (Ruschel et al. 2016), e aos prótons metilênicos α -carbonílicos ($\sim 2,2 - 2,4$ ppm), adjacentes à carbonila ($\text{C}=\text{O}$). De acordo com Ruschel et al. (2016), esse sinal é escolhido por estar presente em todas as moléculas de derivados de triglicerídeos, inclusive os mono e diglicerídeos. Os resultados dos cálculos realizados com base na Equação 9 estão apresentados na Tabela 4.



Tabela 4. Resultados dos cálculos de conversão em ésteres metílicos a partir das áreas de integração dos sinais (~ 3,7 ppm e ~ 2,2 – 2,4 ppm) dos espectros de RMN ¹H

Amostras	1 ^a Metodologia*	2 ^a Metodologia**	Unidade
Biodiesel de óleo de soja	87,46	96,91	% em massa
Biodiesel de óleo de babaçu	95,84	98,07	% em massa
Biodiesel de óleo de fritura	89,87	92,48	% em massa

* 1^a metodologia (uma etapa reacional)

** 2^a metodologia (duas etapas reacionais)

Como pode-se observar na Tabela 4, as conversões obtidas com a 2^a metodologia foram superiores às obtidas com a 1^a metodologia. Os aumentos percentuais foram da ordem de 10,8% para o biodiesel de óleo de soja, 2,3% para o biodiesel de óleo de babaçu e 2,9% para o biodiesel de óleo de fritura. Dessa forma, pode-se inferir que a RMN ¹H foi eficaz na determinação das conversões em ésteres metílicos a partir de diferentes matérias-primas, utilizando-se duas metodologias, obtendo a mesma tendência dos resultados da cromatografia a gás (CG), os quais apresentaram aumentos percentuais na seguinte ordem: biodiesel de óleo de soja (22,1%) > biodiesel de óleo de fritura (10,2%) > biodiesel de óleo de babaçu (2,6%). Na Figura 11 estão apresentados os resultados da conversão em ésteres metílicos por meio das técnicas de RMN ¹H e CG e na Tabela 5 estão apresentados os resultados da análise estatística utilizando-se os testes F e t-Student.

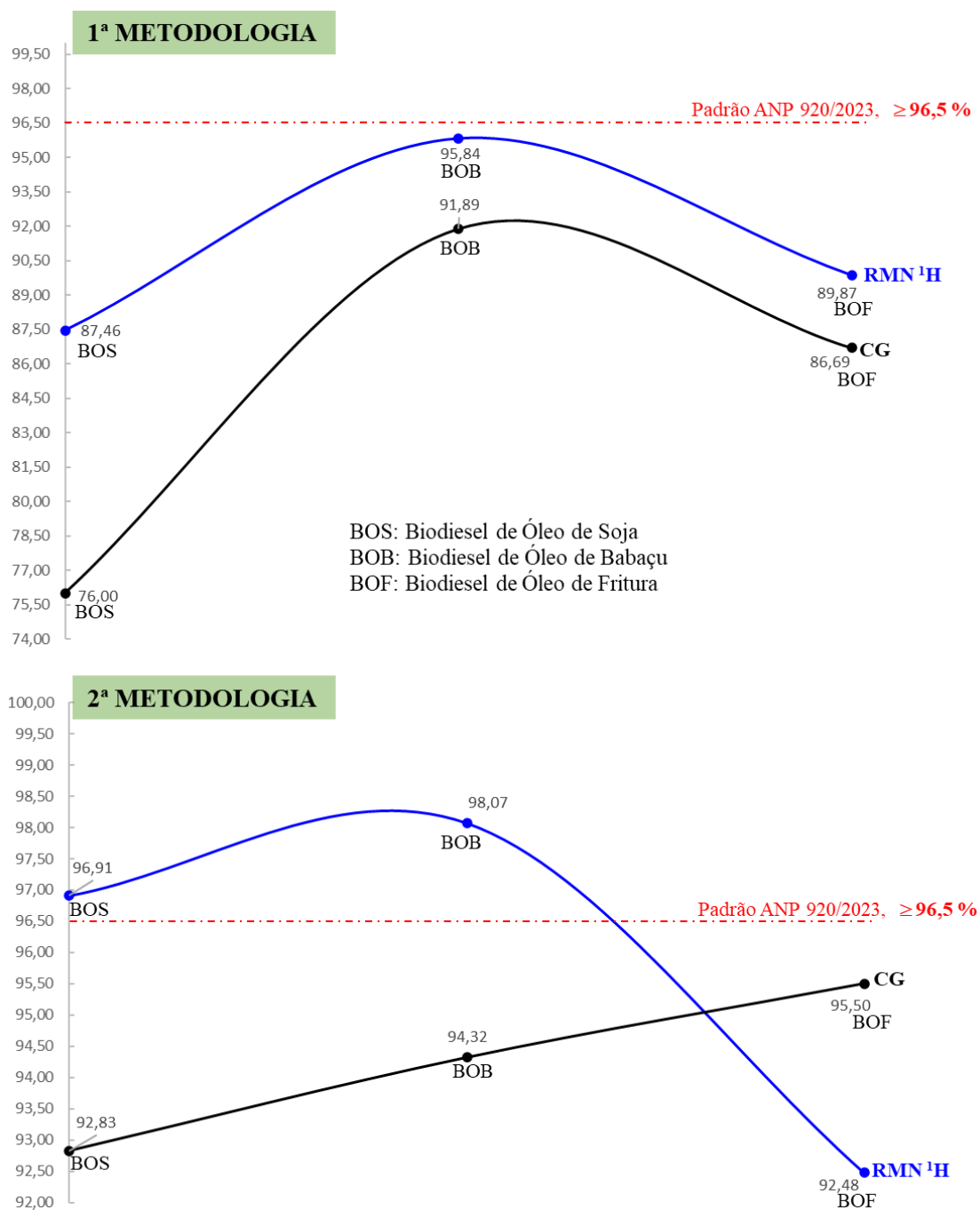


Figura 11: Gráfico comparativo dos resultados de conversão em ésteres metílicos utilizando-se as técnicas de RMN 1H e CG, para as amostras de biodiesel de óleo de soja (BOS), biodiesel de óleo de babaçu (BOB) e biodiesel de óleo de fritura (BOF).

Tabela 5. Resultados da análise estatística utilizando-se os testes F e t-Student para avaliação das conversões em ésteres metílicos via RMN ¹H e CG

Amostras/1ª Metodologia	RMN ¹H	CG
Biodiesel de óleo de soja (BOS)	87,46	76,00
Biodiesel de óleo de babaçu (BOB)	95,84	91,89
Biodiesel de óleo de fritura (BOF)	89,87	86,69
Variância	12,40815556	43,75646667
Desvio Padrão	3,522521193	6,614867094
Teste F	0,44185*	
Teste t-Student	0,153596**	
Amostras/2ª Metodologia	RMN ¹H	CG
Biodiesel de óleo de soja (BOS)	96,91	92,83
Biodiesel de óleo de babaçu (BOB)	98,07	94,32
Biodiesel de óleo de fritura (BOF)	92,48	95,50
Variância	5,802066667	1,193488889
Desvio Padrão	2,408747946	1,092469171
Teste F	0,341213*	
Teste t-Student	0,219806**	

*Teste F > 0,05: variâncias supostamente iguais.

**Teste t-Student > 0,05: não rejeita-se a hipótese H₀.

A partir dos resultados apresentados na Figura 11, pode-se constatar que todas as amostras obtidas com a 2ª metodologia apresentaram conversões superiores à 1ª metodologia e ambas as técnicas analíticas (RMN ¹H e CG) foram eficazes na detecção dessa tendência. Da análise estatística utilizando-se o teste t-Student para amostras independentes, presumindo variâncias equivalentes, as médias das conversões de ambas metodologias, determinadas por RMN ¹H e CG, não apresentaram diferença significativa.

Apesar dos valores obtidos por RMN ¹H apresentarem divergências quando comparados aos valores de CG, o uso da espectroscopia por RMN se mostra vantajoso uma vez que praticamente não requer preparação da amostra, é rápido e os espectros fornecem informações que possibilitam imediata comparação (Colzato et al 2008).

Outro aspecto importante é que os espectros de RMN ¹H para os materiais de partida (óleo de soja, babaçu e de fritura) e para as amostras de biodiesel apresentaram sinais intensos em regiões específicas, os quais permitem o acompanhamento e quantificação da conversão em ésteres metílicos, além de características quanto ao perfil dos ácidos graxos, se majoritariamente saturados ou insaturados, uma vez que essa informação é valiosa para



a avaliação da estabilidade oxidativa de determinada matéria-prima e biodiesel (Colzato et al 2008).

Além dos sinais relatados anteriormente, o valor da concentração de glicerina livre no produto também pode ser identificado no espectro de próton e calculado usando as regiões $\sim 4,0 - 4,4$ ppm e $\sim 5,2 - 5,3$ ppm. A identificação dessas regiões também podem ser úteis na avaliação da eficácia dos processos de pós-tratamento da cadeia produção do biodiesel, pois o produto final deve estar livre de resíduos de reação e impurezas (Colzato et al 2008). Cabe salientar que de acordo com Lôbo et al. (2009), alguns autores apontam desvantagens no emprego da CG para análise de glicerídeos em biodiesel, tais como necessidade de derivatização, uso de padrões internos de glicerídeos, limitação na determinação dos alquilésteres e uso de diferentes padrões em função da matéria-prima. Assim, o uso da espectroscopia por RMN para análise de glicerina livre representa uma opção simples e rápida quando comparada aos métodos cromatográficos.

4. Conclusão

De acordo com os resultados, pode-se inferir que o processo de transesterificação em duas etapas (2ª metodologia) foi mais eficaz para obtenção de produtos finais (biodiesel) de qualidade. Quanto à determinação da conversão em ésteres metílicos, a espectroscopia por RMN ^1H foi efetiva e apresentou a mesma tendência dos resultados obtidos por CG, quanto aos aumentos percentuais da 1ª para 2ª metodologias. Outro aspecto favorável ao uso da RMN ^1H refere-se à análise dos perfis dos ácidos graxos das matérias-primas, como pode ser observado na diferença de intensidade dos sinais nas regiões $\sim 4,1 - 4,3$ ppm e $\sim 5,3$ ppm para os óleos de soja, predominância de ácidos graxos insaturados – maior intensidade –, e babaçu, predominância de ácidos graxos saturados – menor intensidade –. Face ao exposto, entende-se que a espectroscopia por RMN tem um futuro muito promissor e que deve ser cada vez mais explorada para o uso na determinação da qualidade de matérias-primas e produto final na cadeia produtiva do biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CNPq (308280/2017-2, 313647/2020-8); FUNCAP (PS1-00186-00255.01.00/21); FINEP; CAPES (Código de Financiamento 001), ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) pelos espectros e ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL)-GPSA-UFC pelos ensaios físico-químicos.

Referências

GIODA, A. Comparação dos níveis de poluentes emitidos pelos diferentes combustíveis utilizados para cocção e sua influência no aquecimento global. *Química Nova*, V. 41, No. 8, 839-848, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170260>

<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio>. Acesso em: 09 mar. de 2023

<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/renovabio>. Acesso em: 15 out. de 2020.



- <http://abiove.org.br/publicacoes/soja-e-biodiesel-no-brasil/>. Acesso em 15 out. de 2020.
- APARECIDA, R., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, V. 28, No. 1, 19-23, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100004>
- DUNN, R.O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, V. 79, 915–920, 2002. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0579-2>
- ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., RODRÍGUEZ, J. J., TEJEDOR, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. **Energy Fuels**, V. 16, nº. 2, 443-450, 2002. <https://doi.org/10.1021/ef010174h>
- DORADO, M. P., BALLESTEROS, E., ARNAL, J. M., GÓMEZ, J., GIMÉNEZ, F. J. L. Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine. **Energy Fuels**, V. 17, nº. 6, 1560-1565, 2003. <https://doi.org/10.1021/ef0202485>
- <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/producao-de-biodiesel-no-brasil-encolheu-7-em-2022-030223>. Acesso em: 09 mar. de 2023
- [https://www.portalntc.org.br/governo-aumenta-percentual-de-biodiesel-no-diesel-para-2024/#:~:text=O%20Governo%20Federal%2C%20por%20meio,\(B15\)%20j%C3%A1%20em%202025](https://www.portalntc.org.br/governo-aumenta-percentual-de-biodiesel-no-diesel-para-2024/#:~:text=O%20Governo%20Federal%2C%20por%20meio,(B15)%20j%C3%A1%20em%202025). Acesso em: 21 jan. de 2024
- <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBliiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTtytNGl0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22>. Acesso em: 09 mar. de 2023
- <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/soja/arvore.html>. Acesso em 15 out. de 2020
- PORRO, R. A economia invisível do babaçu e sua importância para meios de vida em comunidades agroextrativistas. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas**. V. 14, n. 1, p. 169-188, 2019. <https://doi.org/10.1590/1981.81222019000100011>
- ŻARSKA, M., BARTOSZEK, K., DZIDA, M. High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. **Fuel**, V. 125, 144-151, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.104>
- DA RÓS, P. C. M., SILVA, W. C., GRABAUSKAS, D., PEREZ, V. H., CASTRO, H. F. Biodiesel from babassu oil: Characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. **Industrial Crops and Products**, V. 52, 313-320, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.013>
- ALEXANDRE, J. Y. N. H., CAVALCANTE, F. T. T., FREITAS, L. M., CASTRO, A. P., BORGES, P. T., SOUSA JUNIOR, P. G., RIBEIRO FILHO, M. N., LOPES, A. A. S., FONSECA, A. M., LOMONACO, D., RIOS, M. A. S., SANTOS, J. C. S. A Theoretical and Experimental Study for Enzymatic Biodiesel Production from Babassu Oil (*Orbignya* sp.) Using Eversa Lipase. **Catalysts**, 12, 11, 1-20, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12111322>



- FIGUEREDO, I. M., RIOS, M. A. S., CAVALCANTE JUNIOR, C. L., LUNA, F. M. T. Effects of amine and phenolic based antioxidants on the stability of Babassu biodiesel using Rancimat and Differential Scanning Calorimetry techniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, V. 50, 18-24, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05209>
- NOGUEIRA, T. R., FIGUEREDO, I. M., LUNA, F. M. T., CAVALCANTE JR, C. L., SANTOS, J. E. A., LIMA, M. A. S., SILVA, T. S. J., LEAL, L. K. A. M., NUNES, F. M., RIOS, M. A. S., PIMENTA, A. T. A. Evaluation of oxidative stability of soybean biodiesel using ethanolic and chloroform extracts of *Platymiscium floribundum* as antioxidant. **Renewable Energy**, V. 159, 767-774, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.062>
- <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/info/oleo-reciclado-representou-12-5-do-biodiesel-fabricado-pela-jbs-em-2018-210219>. Acesso em 10 out. de 2020
- <https://jbs.com.br/marca/jbs-biodiesel/>. Acesso em 10 out. de 2020
- NINGARAJU C., YATISH K. V., MITHUN PRAKASH R., SAKAR M., GEETHA BALAKRISHNA R. Simultaneous refining of biodiesel-derived crude glycerol and synthesis of value-added powdered catalysts for biodiesel production: A green chemistry approach for sustainable biodiesel industries. **Journal of Cleaner Production**, V. 363, 132448, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132448>
- JIA-LIANG G., QING-QING S., ZHONG-QIU L., FENG-XIANG W., TINGJUN F., YUJING L., ANGUO Y. An intelligent dual stimuli-responsive Pickering emulsion for highly efficiently producing waste frying oil-based biodiesel. **Journal of Cleaner Production**, V. 436, 140638, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140638>
- <https://gtagenda2030.org.br/ods/>. Acesso em 21 jan. de 2024
- ZENEON, Odair et al. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005.
- DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L., RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, V. 32, 776-792, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300021>
- MARQUES, F. C., ALVES, I. L., RODRIGUES JUNIOR, E., OLIVEIRA, P. J. P., REPOSSI, B. F. Produção de biodiesel utilizando óleo de soja descartado por estabelecimento comercial alocado no IFES, Campus Cachoeiro de Itapemirim-ES. **Revista Ifes Ciência**, V. 5, 253-267, 2019. <https://doi.org/10.36524/ric.v5i2.463>
- RANGEL, N. V. P., SILVA, L. P., PINHEIRO, V. S., FIGUEREDO, I. M., CAMPOS, O. S., COSTA, S. N., LUNA, F. M. T., CAVALCANTE JUNIOR, C. L., MARINHO, E. S., LIMA-NETO, P., RIOS, M. A. S. Effect of additives on the oxidative stability and corrosivity of biodiesel samples derived from babassu oil and residual frying oil: an experimental and theoretical assessment. **Fuel**, V. 289, 119939, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119939>
- PAULA, R. S. F., FIGUEREDO, I. M., VIEIRA, R. S., NASCIMENTO, T. L., CAVALCANTE JR., C. L., MACHADO, Y. L., RIOS, M. A. S. Castor–babassu biodiesel blends: estimating kinetic parameters by Differential Scanning Calorimetry



- using the Borchardt and Daniels method. **SN Applied Sciences**, V. 884, 1-7, 2019. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0917-2>
- MAMEDE, A. A. .S., LOPES, A. A. S., MARQUES, R. B., MALVEIRA, J. Q., RIOS, M. A. S. Soybean and babassu biodiesel production: a laboratory scale study and an exergy analysis approach. **Matéria (Rio de Janeiro)**, V. 25, e-12850, 2020. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1150>
- NASCIMENTO, T. L., MACIEL, M. A. M., BERTINI, L. M., RIOS, M. A. S. Avaliação do óleo e biodiesel de soja (*glycine max*) a partir de parâmetros físico-químicos. **Brazilian Journal of Development**, V. 6, 12685-12694, 2020. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n3-218>
- SILVA NETO, J. F., MACHADO, J. S., MENDES, F., RIOS, M. A. S., ASSUNÇÃO, J. C. C., SILVA, F. F. M., MACÊDO, A. A. M., SOUZA, C. F. V. Óleo e azeite de coco babaçu (*Orbignya speciosa* Mart.) como matérias-primas para produção de biodiesel. **Revista ION**, V. 34, 95–104, 2021. <https://doi.org/10.18273/revion.v34n2-2021009>
- ASTM D1298-12b(2017). Standard Test Method For Density, Relative Density, Or API Gravity Of Crude Petroleum And Liquid Petroleum Products By Hydrometer Method, ASTM International, 2017. DOI: 10.1520/D1298-12BR17
- ASTM D445-21. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, 2021. DOI: 10.1520/D0445-21
- ABNT NBR15764 DE 10/2015. Biodiesel — Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa, 2015.
- GELBARD, G., BRÈS, O., VARGAS, R. M., VIELFAURE, F., SCHUCHARDT, U. F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, V.72, 10, 1239-1241, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF02540998>
- RODRIGUES, E., BRASIL, H., BARROS, T., PEREIRA, C., REIS, M. A. L., ALMEIDA, O. Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação na catálise da reação de transesterificação. **Cerâmica**, V. 64, 370, 166-175, 2018. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643702230>
- MORGENSTERN, M., CLINE, J., MEYER, S., CATALDO, S. Determination of the Kinetics of Biodiesel Production Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H NMR). **Energy Fuels**, V. 20, 4, 1350–1353, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0503764>
- COLZATO, M., FORATO, L. A., COLNAGO, L. A., ASSIS, O. B. G. Análise Comparativa dos Espectros de ¹H RMN de Óleos Comestíveis Oxidados. **Comunicado Técnico 92 da Embrapa**, ISSN 1517-4786, Novembro, 2008, São Carlos, SP.
- KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air. **European Journal of Lipid Science and Technology**, V.108, 6, 493-500, 2006. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500345>



- DOUDIN, K. I. Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods. **Fuel**, V. 284, 119114, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119114>.
- NG, M. H., YUNG, C. L. Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterisation of palm biodiesel and its blends. **Fuel**, V. 257, 116008, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116008>.
- CONSTANTINO, A. F., LACERDA JR., V., SANTOS, R. B., GRECO, S. J., SILVA, R. C., C. NETO, A., BARBOSA, L. L., CASTRO, E. V. R., FREITAS, J. C. C. Análise do teor e da qualidade dos lipídeos presentes em sementes de oleaginosas por RMN de baixo campo. **Química Nova**, V. 37, No. 1, 10-17, 2014.
- REDA, S. Y., CARNEIRO, P. I. B. Parâmetros Físico-Químicos do Óleo de Milho *in natura* e sob Aquecimento Calculado Pelo Programa PROTEUS RMN H¹ **Revista Publicatio UEPG - Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, V. 12, (2), 31-36, 2006. <https://doi.org/10.5212/publicatio.v12i02.867>
- JIN, F., KAWASAKI, K., KISHIDA, H., TOHJI, K., MORIYA, T., ENOMOTO, H. NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil, **Fuel**, V. 86, 1201-1207, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.013>
- JESUS, M. P. M., MELO, L. N., SILVA, J. P. V., CRISPIM, A. C., FIGUEIREDO, I. M., BORTOLUZZI, J. H., MENEGHETTI, S. M. P. Evaluation of Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Determining the Yield of Fatty Acid Ethyl Esters Obtained by Transesterification. **Energy Fuels**, V. 29, 11, 7343–7349, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01636>
- MANTOVANI, A. C. G., CHENDYNSKI, L. T. D., MACEDO JÚNIOR, G. F. C., BORSATO, E. M. D. Thermal-oxidation study of biodiesel by proton nuclear magnetic Resonance (1H NMR). **Fuel**, V. 274, 117833, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117833>
- RUSCHEL, C. F. C., FERRÃO, M. F., SANTOS, F. P., SAMIOS, D. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental doehlert. **Química Nova**, V. 39, (3), 267-272, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160018>
- CARVALHO, G. C. Composição de ácidos graxos em óleos vegetais obtida por cromatografia gasosa e sua correlação com propriedades térmicas, reológicas, espectroscópicas e outras propriedades físico-químicas. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ). Natal: UFRN, 2019, 142f.
- NASCIMENTO, U. M., VASCONCELOS, A. C. S., AZEVEDO, E. B. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. **Eclética Química**, V. 34, (4), 37 - 48, 2009.
- LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, V. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.