

Determinação de Misturas de Biodiesel de Soja e Mamona em Diferentes Matrizes de Óleo Diesel Usando RMN de ¹H

Monteiro, Marcos R.^{1*}; Ambrozin, Alessandra R. P.¹; Lião, Luciano M.²; Ferreira, A. Gilberto³

¹Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM, UFSCar/UNESP, São Carlos/SP; *e-mail: monteiro@ccdm.ufscar.br

²Instituto de Química – IQ/UFMG, Goiânia/GO

³Departamento de Química – DQ/UFSCar, São Carlos/SP

Resumo:

A utilização de biodiesel como combustível alternativo aos derivados de petróleo tem despertado grande interesse nos últimos anos. Constituído essencialmente por ésteres alquílicos graxos, o biodiesel, obtido por meio da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, possui propriedades físicas muito parecidas com o óleo diesel. No Brasil a adição de 2 % (v/v) de biodiesel ao óleo diesel será obrigatória a partir de 2008, e 5% em 2013. Assim, é essencial o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de misturas biodiesel/diesel, complementares aos atualmente descritos para monitoramento da qualidade do produto. Estas metodologias devem ser adequadas para determinar o conteúdo de biodiesel em óleo diesel de diferentes pontos de revenda no país. Nesse trabalho, foi desenvolvida uma metodologia analítica por RMN de ¹H para a quantificação de biodiesel metílico de mamona e soja em três amostras comerciais de óleo diesel, coletadas em diferentes localidades do Brasil. Para a construção da curva de calibração foram preparadas 20 misturas de cada biodiesel, com concentrações variando de 0,5 % a 30 %, em cada uma das três amostras de óleo diesel comercial, perfazendo um total de 120 amostras preparadas em laboratório. Análises de misturas biodiesel/diesel foram utilizadas para verificar a eficiência do método. Os resultados obtidos indicam que o método é bastante adequado para a determinação do conteúdo de biodiesel metílico em diferentes matrizes comerciais de óleo diesel.

Palavras-chave: RMN, biocombustível, biodiesel, diesel, combustível

1. Introdução

O uso de combustíveis alternativos aos derivados do petróleo tem crescido nos últimos anos devido a questões de preservação ambiental e conservação de energia, assim como à busca de desenvolvimento sustentável (Agarwal, 2007). Nesse sentido, o biodiesel, que é constituído majoritariamente por ésteres alquílicos graxos obtidos por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras, aparece como a principal alternativa ao diesel fóssil. De fato, além de ser originário de fonte renovável, seu uso implica na diminuição dos níveis de emissão dos principais poluentes e de substâncias carcinogênicas, assim como possui baixo conteúdo de enxofre e não influencia o “efeito estufa” (Agarwal, 2007; Pinto *et al.*, 2005). Além dessas diversas características ambientais favoráveis, possui propriedades físicas muito próximas ao diesel, fazendo com que seu uso em motores a diesel possa ser viável sem que sejam necessárias alterações; o mesmo acontecendo com os sistemas de transporte e armazenamento (Agarwal, 2007; Tan & Van Gerpen, 1999).

A designação B100 é usada para o biodiesel puro e, para misturas, utiliza-se a denominação BXX, que indica a porcentagem XX, em volume, de biodiesel na mistura. Por exemplo, B2 possui 2 % (v/v) de biodiesel e 98 % (v/v) de diesel; B5, 5 % (v/v) de biodiesel e 95 % (v/v) de diesel (Agarwal, 2007; Pinto *et al.*, 2005). No Brasil, a utilização de B2 será obrigatória a partir de 2008 e de B5 em 2013, conforme estabelece a legislação em vigor (Lei 11.097/2005 de 13/01/2005). A obrigatoriedade de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, evidencia a necessidade de métodos analíticos adequados para a quantificação do biodiesel em diferentes matrizes de diesel.

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica amplamente utilizada na identificação de compostos, sendo inclusive empregada na avaliação da qualidade de produtos (Boffo *et al.*, 2007; Daolio *et al.*, 2007; Lião *et al.*, 2007), bem como em estudos de monitoramento da reação de transesterificação de óleos/gorduras e na verificação da pureza do biodiesel (Costa Neto *et al.*, 2004; Gelbard *et al.*, 1995; Ghesti *et al.*, 2007; Knothe, 2000). Knothe (2001) propôs o uso da RMN de ^1H em combinação com NIR (espectroscopia no infravermelho próximo) para a quantificação do conteúdo de biodiesel metílico de soja em diesel mineral.

No presente trabalho, é proposta a utilização da RMN de ^1H para a quantificação de biodiesel metílico proveniente de soja e mamona em diferentes amostras comerciais de óleo diesel, com o objetivo de obter um método analítico confiável e versátil para a verificação da qualidade das misturas diesel/biodiesel.

2. Materiais e métodos

2.1. Análise por RMN de ^1H

As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo AVANCE DRX 400 – 9,4 Tesla (operando em 400.23 MHz para frequência do hidrogênio) utilizando uma sonda de 5mm no modo de detecção inversa, temperatura de 298 K e TMS como referência interna. As amostras foram preparadas a partir de 300 μL de CDCl_3 e 300 μL das soluções de óleo diesel, biodiesel (mamona e soja) e suas respectivas misturas nas proporções: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 e 30.0 % (v/v).

2.2. Amostras de biodiesel e diesel

As amostras de biodiesel foram gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos (EESC-USP/São Carlos) e por uma empresa privada do setor.

Nove amostras de óleo diesel foram coletadas em diferentes pontos de revenda do combustível nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Tocantins e Goiás, e no Distrito federal. As amostras foram analisadas para verificação de suas conformidades para os seguintes parâmetros: teor de enxofre (ASTM D4294), destilação (ASTM D 86), ponto de

fulgor (NBR 14598) e massa específica a 20°C (NBR 14065). Além destes, análises de RMN de ^1H foram realizadas para avaliação do perfil espectroscópico de cada uma das amostras.

O critério de escolha do óleo diesel para a preparação das misturas foi baseado no atendimento dos requisitos da qualidade, conforme legislação em vigor, e diferenças qualitativas observadas nos espectros de RMN de ^1H para cada uma das amostras analisadas. Nesta avaliação, foram selecionadas três amostras: uma do Estado de São Paulo, uma do Estado de Minas Gerais e outra do Distrito Federal.

2.3. Preparo das misturas

Foram preparadas misturas de biodiesel ao diesel, considerando-se as duas fontes de biodiesel e as três fontes selecionadas de óleo diesel. As concentrações preparadas foram de: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 e 30.0 % (v/v). Desta forma, foram preparadas em laboratório 120 diferentes misturas diesel/biodiesel.

Além destas, foram preparadas 8 amostras diesel/biodiesel (B2, B5, B10 e B20 de soja e mamona) para avaliação da metodologia empregada.

3. Resultados e discussões

Todas as amostras preparadas em laboratório foram analisadas por RMN de ^1H . Na Figura 1 são apresentados os espectros de uma amostra de óleo diesel, biodiesel de soja e da mistura 5 % (v/v) de biodiesel com óleo diesel.

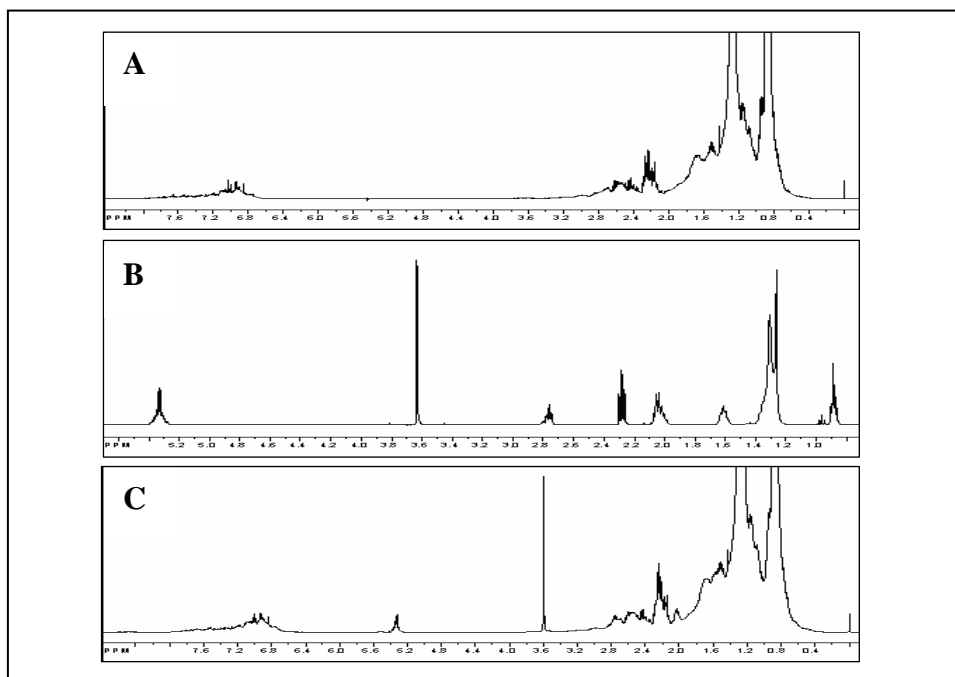


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) de diesel puro (A), biodiesel de soja (B) e da mistura 5 % de biodiesel de soja em diesel (C).

As relações entre as integrais dos sinais em 3,58-3,61 e 0,42-3,30 ppm, relativos a metoxila do éster graxo e aos diversos hidrogênios alifáticos presentes no diesel e no biodiesel foram selecionadas para a construção da curva de calibração. Essas relações foram obtidas para as 120 misturas e seu valor médio de \log foi plotado em relação ao de \log da concentração. A curva obtida (Fig. 2) apresentou ótima linearidade na faixa de 0,5-100 % de concentração de biodiesel, com um valor de R de 0,99926.

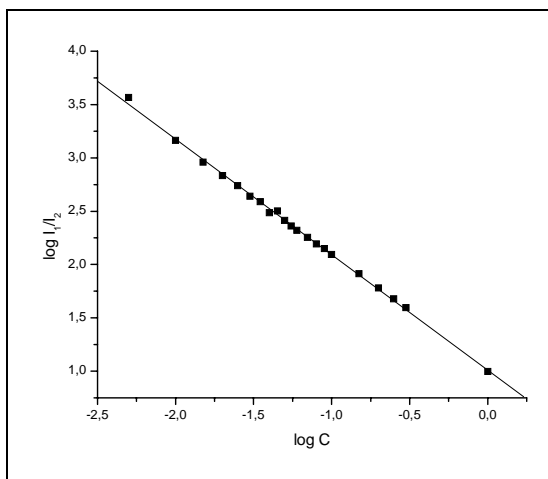


Figura 2. Curva de calibração.

A curva de calibração na faixa de concentração de 1.0 a 6.0 % (Fig. 3), que abrange as misturas comerciais B2 e B5, também apresentou boa linearidade, apesar do valor de R (0,99782) ser menor que para a curva de calibração com a faixa completa de concentração (Fig. 2). Entretanto, este valor de R ainda é satisfatório e indica que os onze pontos, relativos a concentrações de 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 e 6.0 %, aproximam-se bastante de uma reta.

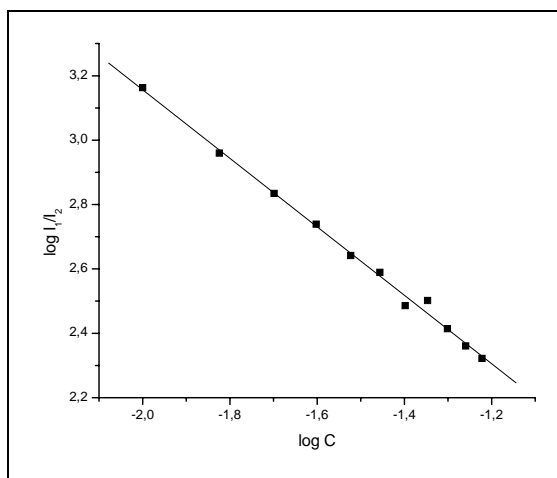


Figura 3. Curva de calibração para a faixa de concentração 1.0 a 6.0 %.

O método foi avaliado através da análise de 8 misturas diesel/biodiesel, sendo 4 de biodiesel de mamona e 4 de soja, em uma amostra de diesel mineral. Os resultados obtidos entre os valores esperados e os determinados, indicam que o método é bastante adequado para a determinação da concentração de qualquer biodiesel metílico em diesel mineral. Isto foi evidenciado pelo valor de R (0,9999) da curva obtida entre os valores de $\log C$ esperado e de $\log C$ estimado (Fig. 4).

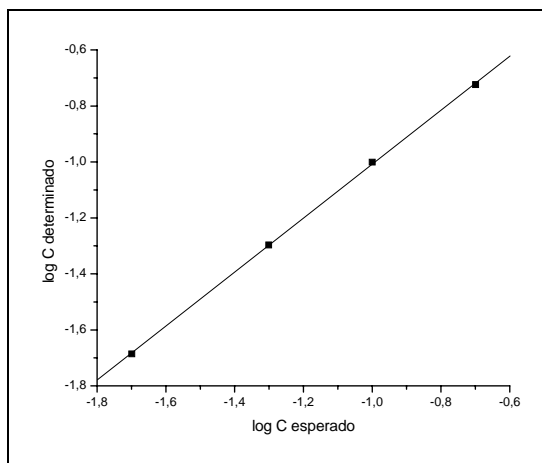


Figura 4. Curva obtida para a verificação da eficiência do método.

4. Conclusões

A metodologia de RMN de ^1H desenvolvida mostrou-se bastante adequada para análise de misturas de biodiesel, em uma ampla faixa de concentração, em diferentes matrizes de diesel. Desta forma, pode-se concluir que o método pode ser empregado na determinação da concentração de qualquer biodiesel metílico em diesel mineral com composições variadas. Estudos adicionais estão em andamento para avaliar correlações entre o método empregado neste estudo e outras metodologias já utilizadas para tal quantificação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CCDM, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

- Agarwal, A.K. "Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines". *Prog. Energ. Combust.*, **33**: 233-271, 2007.
- Boffo, E.F.; Tavares, L.A.; Ferreira, A.G.; Ferreira, M.M.C.; Tobias, A.C.T. Adulteration study in Brazilian honey by SNIF and ^1H NMR. Ed. I. A. Farhat, P.S. Belton and G.A Webb. RSC Publishing. 2007. p105-113.
- Costa Neto, P.R.; Caro, M.S.B.; Mazzuco, L.M.; Nascimento, M.G. "Quantification of soybean oil ethanolysis with ^1H NMR". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **81**: 1111-1114, 2004.

- Daolio, C.; Beltrame, F.L.; Ferreira, A.G.; Cass, Q.B.; Cortez, D.A.G.; Ferreira, M.M.C. "Classification of commercial Catuaba samples by NMR, HPLC and chemometrics". *Phytochem. Analysis*, 2007, in press.
- Gelbard, G.; Bres, 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". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**: 1239-1241, 1995.
- Ghesti, G.F.; de Macedo, J.L.; Resck, I.S.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L. "FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ¹H NMR spectroscopy methods". *Energy Fuels*, **21**: 2475-2480, 2007.
- Knothe, G. "Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**: 489-493, 2000.
- Knothe, G. "Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and ¹H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**: 1025-1028, 2001.
- Lião, L.M.; Monteiro, M.R.; Boffo, E.F.; Tavares, L.A.; Ferreira, A.G.; Ferreira, M.M.C "Study of brazilian gasoline quality using ¹H NMR and Chemometrics", 11th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting", Angra dos Reis, RJ, 2007.
- Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; de Andrade, J.B. "Biodiesel: an overview". *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**(6B): 1313-1330, 2005.
- Tat, M.E.; Van Gerpen, J.H. "The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**: 1511-1513, 1999.