



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DAS MISTURAS BIODIESEL:DIESEL POR INFRAVERMELHO

Lílian Lefol Nani Guarieiro, Núbia Moura Ribeiro, Angelo C. Pinto

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 21945-970, Brasil. E-mail: lefol@iq.ufrj.br

Resumo - O biodiesel é um combustível renovável e, portanto, uma alternativa aos combustíveis tradicionais, obtidos do petróleo. Considerado o sucedâneo mais adequado para o óleo diesel mineral, ele poder ser utilizado misturado a este em qualquer proporção. Sua utilização traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais. A lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, misturado ao diesel em um percentual mínimo obrigatório de 2%. Porém para que os consumidores e revendedores estejam cientes de que a mistura comercializada de biodiesel:diesel contenha o percentual correto, torna-se necessário o emprego de metodologias de análises que quantifiquem a proporção de biodiesel adicionada. Este trabalho apresenta uma metodologia simples, de baixo custo e rápida para avaliar a proporção de biodiesel em misturas biodiesel:diesel, baseada em espectroscopia no infravermelho. A metodologia se aplica a ésteres metílicos ou etílicos de óleos vegetais. Foram analisadas misturas de biodiesel:diesel com biodiesel preparado a partir de óleo de algodão, canola, girassol, linhaça, milho e soja.

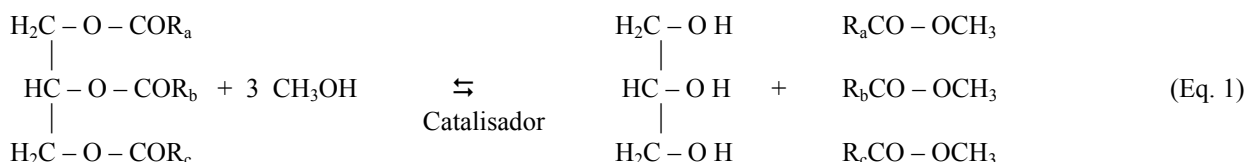
Palavras-Chave: biodiesel; mistura biodiesel:diesel; infravermelho.

Abstract – The biodiesel is a promising substitute of diesel, and it can be mixed with diesel in any proportion. In Brazil, the government encourages blending of biodiesel and diesel in a rate of 2%. On the other hand, awering the customers and resellers about the right rate of biodiesel added on the biodiesel:diesel sold, it is necessary to use different analyses method to measure the quantity of biodiesel added. The aim of this study is to show a simple, cheap and fast way for check the proportion of biodiesel present in mixtures biodiesel:diesel, based on infrared spectroscopy. This method is suitable for fatty acid methyl and ethyl esters derived from vegetable oil and animal fats. Biodiesel prepared from cotton, colza, sunflower, linseed, castor and soybean oils were analysed.

Keywords: biodiesel, mixture biodiesel:diesel, infrared.

1. Introdução

Dentre os biocombustíveis líquidos, o biodiesel se destaca como um combustível sucedâneo ao óleo diesel. Esse mérito é devido ao biodiesel ser um combustível renovável, biodegradável, não tóxico e ambientalmente correto podendo ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel em diversas proporções. Quimicamente o biodiesel é uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos (MEHER, 2004). Atualmente o processo mais empregado para produção de biodiesel é a transesterificação que consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador ácido ou básico. Como resultado, obtém-se ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (biodiesel) e a glicerina, de acordo com a Equação 1 (RAMADHAS, 2003).



Recentemente, com a valorização dos aspectos ambientais, econômicos e da geração de renda no campo, e com a consolidação do programa europeu de biodiesel, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que entrou em vigor em 2005. A lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 incrementa a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional. O biodiesel está introduzido nessa matriz, sendo fixado o uso de 2% de biodiesel misturado ao diesel. As perspectivas são de uso de 2% de biodiesel misturado ao diesel. A Resolução 36 do Diário Oficial da União de 24 de novembro de 2004, estabeleceu que deverá ser certificada a qualidade da mistura biodiesel:diesel através de análises laboratoriais evitando que o produto seja adulterado. Dessa forma, há uma necessidade atual de metodologias de análises para avaliação das misturas biodiesel:diesel, certificando que tais misturas estejam dentro das normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

A literatura científica apresenta relatos sobre o uso de espectroscopia no infravermelho (IV) para avaliar a adulteração de óleos vegetais (OZEN, 2002). Esta técnica pode ser usada também para quantificar o percentual de biodiesel presente em misturas biodiesel:diesel. Como estes combustíveis apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho deles contêm bandas inequivocadamente distintas. A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho. Assim, pode-se propor a utilização de espectroscopia no infravermelho para análises das misturas biodiesel:diesel (SILVERSTEIN, 1998).

Na espectroscopia de infravermelho há uma proporcionalidade direta entre a quantidade de radiação absorvida em comprimentos de onda específicos e a concentração de soluções. Isso permite a utilização dessa técnica espectroscópica como método quantitativo. Para isso, é necessário possuir valores de referência ou, melhor ainda, uma relação entre absorvâncias registradas experimentalmente para uma série de soluções conhecidas, o que equivale, na prática, à construção de curvas de calibração. Quando forem conhecidos valores de absorvância de soluções das amostras (misturas biodiesel:diesel) o recurso às curvas de calibração permite determinar matematicamente as concentrações respectivas.

Com base no acima exposto, foi desenvolvida uma metodologia de análise para quantificar o percentual de biodiesel no diesel mineral. Para o desenvolvimento de tal metodologia, foram produzidos biodiesel dos óleos de algodão, canola, girassol, linhaça, milho e soja através da rota metílica, utilizando carbonato de potássio como catalisador.

2. Materiais e Métodos

2.1. Produção do biodiesel

Os ensaios para produção dos ésteres metílicos foram realizados utilizando óleos comerciais refinados. A transesterificação dos óleos de algodão, colza, girassol, linhaça, mamona e soja foi realizada com metanol anidro sob as seguintes condições experimentais: razão molar metanol:óleo de 30:1, catálise alcalina com 3% (mol/mol) de carbonato de potássio/óleo e sob refluxo à 70°C. Após 1h e 30 min de agitação vigorosa, o metanol foi evaporado sob pressão reduzida e a fase glicerínica foi imediatamente separada, carreando consigo o excesso de catalisador. A camada superior, contendo o produto desejado, foi lavada primeiramente com hexano para evitar a formação de emulsão. Em seguida, foi lavada com água para remover qualquer catalisador residual e outros contaminantes, produzindo biodiesel límpido, de cor amarelo claro. Os traços de água na fase hexânica foram removidos com sulfato de magnésio anidro. O excesso do solvente foi retirado por evaporação sob pressão reduzida.

A determinação da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi realizada através da análise dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) do biodiesel produzido. Os sinais relevantes para obter a conversão são o da metoxila nos ésteres metílicos em 3.7 ppm (singlete) e os do metileno α-carbonila presente em todos os ésteres derivados de ácidos graxos em 2.3 ppm (tripleto).

2.2. Preparação das amostras

Levando em conta a proposta do governo brasileiro de utilizar 2% de biodiesel misturado ao óleo diesel, foram preparadas amostras na faixa de 1 a 5% de biodiesel adicionado ao diesel. Para identificar a concentração de biodiesel na mistura com óleo diesel, é comum a utilização de uma nomenclatura específica definida como BX, onde X é o percentual de biodiesel adicionado ao diesel. Assim, foram preparadas misturas B1, B2, B3, B4 e B5 de cada biodiesel produzido a partir dos óleos de algodão, canola, girassol, linhaça, milho e soja.

2.3. Metodologia de análise por IV

Para a determinação das concentrações das misturas biodiesel:diesel, foi utilizado neste trabalho um espectrômetro de infravermelho (IV) da marca NICOLET, modelo Avatar 330 FT-IR, utilizando o método de reflectância atenuada (ATR) e porta-amostra de cristal de germânio da marca PIKE.

As misturas preparadas do biodiesel oriundo dos óleos de algodão, colza, girassol, linhaça, mamona e soja foram analisadas, colocando-se no porta-amostra 0,2mL de cada mistura. Foram obtidos os espectros de IV das misturas B1, B2, B3, B4, B5, B100 (biodiesel puro) e o espectro do óleo diesel utilizado.

As análises foram realizadas em triplicata. Foi feita uma curva de calibração para as misturas de biodiesel:diesel ilustrada pela Figura 1, medindo-se a intensidade da banda de deformação axial da carbonila dos ésteres, localizada em aproximadamente 1745cm^{-1} .

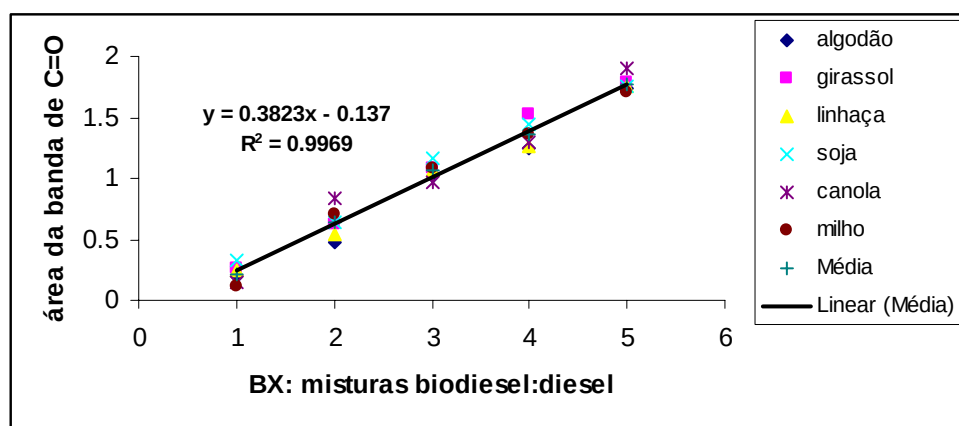


Figura 1. Curva de calibração das misturas biodiesel:diesel B1, B2, B3, B4 e B5

3. Resultados e Discussão

A obtenção dos ésteres metílicos transcorreu sem problemas segundo as condições experimentais descritas no item anterior. Os produtos foram cuidadosamente purificados para não ocasionar a formação de emulsões e, quando estas foram formadas, a solução teve seu pH neutralizado, quebrando-se assim a emulsão.

Tabela 1. Conversões e rendimentos da transesterificação dos óleos de algodão, canola, girassol, linhaça, milho e soja.

Óleo	Conversão (%)	Rendimento (%)
Algodão	96,4	93
Canola	96,4	92
Girassol	92	74,3
Linhaça	95	77,5
Milho	95	71,3
Soja	100	77,6

Mediante os espectros de RMN ^1H foram calculadas as conversões das reações que ficaram na faixa de 92-100%. O rendimento dos ésteres produzidos foram calculados levando-se em conta a estequiometria da reação de transesterificação e calculando-se a massa molecular média dos triglicerídeos com base na composição de ácidos graxos descrita na literatura para cada um dos óleos utilizados. O maior rendimento em ésteres metílicos foi obtido para o óleo de algodão 93% e o menor para o óleo de milho 71,3% (Tabela 1).

Foram obtidos espectros de infravermelho das misturas B1, B2, B3, B4, B5, B100 e do óleo diesel mineral utilizado. O espectro do óleo diesel mineral contém as bandas características de hidrocarbonetos alifáticos. As principais bandas desse espectro são as deformações axiais e angulares de C-H na faixa de $2962\text{--}2853\text{cm}^{-1}$. A principal absorção no espectro dos ésteres de óleos vegetais que os diferenciam do diesel mineral é a deformação axial de C=O

de éster em aproximadamente 1745 cm^{-1} . Os ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa apresentam também um padrão com três bandas próximas de 1250 , 1205 e 1175 cm^{-1} . A banda próxima a 1175 é a mais intensa. A Figura 2, ilustra claramente a diferença dos espectros de IV do óleo diesel e do biodiesel obtido do óleo de algodão (B100). O espectro do óleo diesel está em vermelho e do biodiesel de algodão em azul. É notória a diferença entre os espectros, o que levou a confirmação das funções presentes nos óleos e ao prosseguimento deste estudo para as misturas biodiesel:diesel.

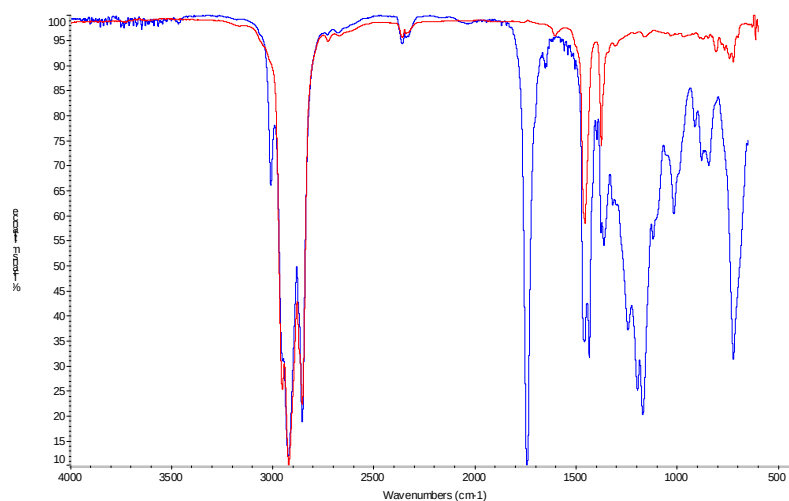


Figura 2. Espectros de IV do óleo diesel (vermelho) e do biodiesel de algodão (azul)

Quanto maior a concentração de biodiesel adicionado ao óleo diesel mineral, maior será o teor de ésteres no diesel, sendo assim, a banda da carbonila ficará mais intensa. Os espectros presente na Figura 3, ilustra a diferença na intensidade das bandas de carbonila das misturas biodiesel:diesel B1, B2, B3, B4 e B5. Foram obtidas as áreas das bandas de carbonila, nos espectros do biodiesel de algodão, canola, girassol, linhaça, milho e soja. Foram calculadas as médias dos valores das áreas encontradas, sendo essas, transformadas em gráficos. Em seguida foi obtida uma curva de calibração, apresentada na Figura 1. Esta curva de calibração pode ser aplicada na análise de misturas biodiesel:diesel. A equação característica da reta apresentada é $y = 0,3823x - 0,137$ e o fator de correlação $R^2 = 0,9969$, comprova a proximidade dos pontos em relação a média encontrada.

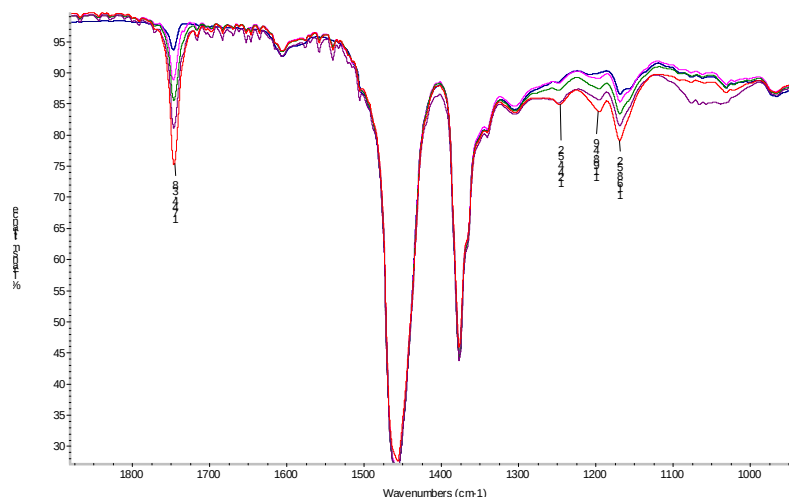


Figura 3. Região do espectro de IV correspondente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ e $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ de misturas biodiesel:diesel

De modo geral, a metodologia proposta neste estudo é aplicável, pois além de excelentes resultados preliminares, ela foi testada com diversas misturas, indicando teores de biodiesel iguais ao percentual de biodiesel presente nas misturas e confirmando-se, assim, a aplicabilidade da técnica.

4. Conclusões

Com o incentivo do governo brasileiro para a utilização da mistura B2, o Brasil poderá ter não somente vantagens ambientais mais também sociais, com a geração de emprego e renda no campo. Para assegurar aos consumidores e revendedores a garantia do produto, assegurando a proporção de biodiesel misturada ao diesel mineral, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias de análise das misturas biodiesel:diesel. Este estudo tem como objetivo contribuir para a diminuição dos problemas de comercialização de combustíveis apresentando uma metodologia para essas análises.

A existência de bandas distintas no espectro no infravermelho do diesel mineral e do biodiesel permite que esse tipo de análise seja aplicado para quantificar o percentual de biodiesel misturado ao diesel. Este estudo demonstrou que a espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta analítica que pode ser utilizada para quantificar misturas biodiesel:diesel, pois é simples, rápida, de baixo custo e não destrutiva.

5. Agradecimentos

A ANP, Ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro e ao CEFET Química (UNil) pelo uso do espectrofotômetro.

6. Referências

- Diário Oficial. 24/11/2004. Seção I, pag. 51(artigo 4^o).
- MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renew Sustain Energy Rev.*, v. xx, p. 1-21, 2004.
- OZEN, B. F., MAUER, L. J. Detection of Hazelnut Oil Adulteration Using FT-IR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* v. 50, p. 3898-3901, 2002.
- RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels-A review. *Renewable Energy*, v. 29, p. 727-742, 2003.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora. 6^a ed, 1998.