

QUANTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE MONOÉSTERES ETÍLICOS POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO: UMA AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL APLICADA ÀS MISTURAS COMERCIAIS DE PETRODIESEL E BIODIESEL

Christiane Rayssa Miguel¹
Alan José dos Reis Drumond²
Anderson Hollerbach³

Resumo: A demanda tanto mundial quanto brasileira por fontes renováveis de energia, tem dado destaque ao tema energético atualmente com fortes influências nas relações políticas, econômicas e sociais. A necessidade de utilização de combustível fóssil quanto seus derivados, tem incentivado o desenvolvimento e o investimento em projetos e pesquisas que busquem o desenvolvimento nesta área. Neste sentido, este projeto objetiva a obtenção de amostras de biodiesel, quantificando-os em misturas comerciais com petrodiesel, utilizando o método da curva padrão obtida por espectrometria no infravermelho.

Palavras-chave: Biodiesel; Infravermelho; Transesterificação.

Abstract: The global and Brazilian demand for renewable sources of power highlighted the energy theme recently, with strong influences in political relations, as well as economic and social. The need to use fossil fuel along its derivatives had incentivized the development and the investment in projects and researches looking to develop in this area. In this sense, this project's goal is to obtain samples of biodiesel, quantifying them in commercial petrodiesel blends, using the standard curve obtained by infrared spectrometry.

Keywords: Biodiesel; Infrared; Transesterification.

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, percebe-se que existe uma grande necessidade de se encontrar uma fonte renovável de energia que possa substituir a matriz energética mundial, que é o petróleo. O desenvolvimento e o investimento em projetos e pesquisas que busquem a obtenção de fontes alternativas e renováveis de energia são crescentes não somente no Brasil, mas mundialmente. Dentre as fontes renováveis e alternativas de energia, pode ser destacada a produção do biodiesel.

Segundo o Ministério de Minas e Energia, o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, utilizado em motores diesel (SILVA, 2010; PEREIRA, 2013; FURTADO, 2012). O biodiesel pode ser utilizado puro, em mistura ou como aditivo no diesel de petróleo, sem que nenhum tipo de modificação mecânica em motores de ciclo diesel seja feita em função da sua utilização (MARTINS, 2007), sendo um importante instrumento de desenvolvimento econômico e social a partir do lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), pelo Governo Federal em 2004.

A principal metodologia para obtenção do biodiesel envolve a reação de transesterificação de triacilgliceróis de origem vegetal ou animal com alcoóis comerciais (MARTINS, 2007; SILVA, 2010; RIBEIRO 2011; RIBEIRO 2011a; PEREIRA, 2013). A transesterificação de triacilgliceróis (triésteres do glicerol) requer a utilização de catalisadores que acelerem a sua hidrólise e posteriormente a sua reação com o álcool requerido, gerando um novo éster, chamado de monoéster. Neste contexto são utilizados catalisadores básicos como hidróxidos metálicos, alcóxidos, sais inorgânicos, catalisadores ácidos e catalisadores heterogêneos (GALVÃO, 2012; SOARES, 2012).

O monitoramento da reação de transesterificação envolve desde técnicas clássicas como cromatografia em camada delgada mediante comparação com padrões previamente sintetizados, até técnicas espectrofotométricas na região do visível e do infravermelho (AMORIM, 2013; CASTILHO-ALMEIDA, 2012; VÉRAS, 2012). Entretanto, a principal técnica para quantificação do teor de monoéster é a cromatografia em fase gasosa, segundo as normas 14833 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), D 4057 da ASTM (American Society Testing and materials), 5555 da EM-ISO (International Organization for Standardization) e normas específicas da ANP (Agência Nacional de Petróleo) como ANP RE (Resolução) 42 de 2008 e ANP RE 41 de 2008 (MARTINS, 2007).

No intuito de demonstrar e ratificar a utilização da es-

pectrometria no infravermelho como uma possibilidade técnica na quantificação de monoésteres constituintes do biodiesel, o presente trabalho apresenta um estudo dos parâmetros estatísticos envolvidos na linearidade aplicada à regressão linear entre a área da absorção carbonílica, e a concentração de monoésteres etílicos diluídos em óleo mineral. A linearidade reflete a capacidade de um método analítico originar resultados em proporção direta a concentração estabelecida, dentro de uma faixa analítica previamente determinada (MARTINS, 2007). Como certificação da qualidade da curva de regressão linear obtida, determina-se o coeficiente de correlação r . Este é considerado um ajuste ideal dos dados na curva quando r assume valor maior ou igual a 0,99, de acordo com a RDC 899 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), ou valor superior a 0,90 de acordo com o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO).

Neste sentido, este projeto objetiva correlacionar a concentração do monoésteres diluídos em petrodiesel, e a espectrometria no infravermelho, e avaliar a possibilidade de quantificação dos monoésteres constituintes do biodiesel diluídos em petrodiesel, através da correlação entre a concentração % V/V dos monoésteres e a área do pico de absorção carbonílica por espectrometria no infravermelho médio ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$).

2. METODOLOGIA

A metodologia contemplou a síntese de amostras de biodiesel e a diluição das amostras para análise por espectrometria no infravermelho, já descritos na literatura (RIBEIRO, 2001; RIBEIRO, 2011a; PEREIRA, 2013).

3. DESENVOLVIMENTO

3.1 Obtenção das amostras de biodiesel

As amostras de biodiesel foram obtidas utilizando-se como matéria-prima óleos de soja, girassol, milho, canola e amendoim todos refinados e comerciais. Todas as reações de transesterificação foram executadas sob catálise básica.

Cada amostra de 250 mL de óleo refinado foi aquecida em banho de água a $42 \text{ }^\circ\text{C}$, adicionando-se em seguida 1,5 g de hidróxido de sódio microperolizado previamente dissolvido em 150 mL de álcool etílico anidro sob agitação vigorosa. Após manutenção de coloração constante por vinte minutos, a mistura reacional foi decantada por 24 horas adicionando-se 20 mL de glicerina anidra à mistura.

Após decantação, a fase mais densa foi separada, e a

fase menos densa lavada por três vezes com 100 mL de ácido clorídrico 5%v/v em água fervente. A fase menos densa foi lavada uma vez com 100 mL de água fervente, que depois de separada foi testada com fenolftaleína. Após comprovação da ausência residual de base, a fase oleosa foi filtrada à vácuo por duas vezes sobre de sulfato de sódio sólido.

3.2 Infravermelho

Para cada uma das amostras de biodiesel foram preparadas dez soluções de concentrações diferentes: 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22% v/v, diluídas em óleo mineral em balões volumétricos de cinco mililitros. Cada solução foi analisada por espectrometria no infravermelho médio em espectrômetro *Spectrum One FT-IR* Perkin-Elmer acoplado ao acessório de amostragem universal ATR, no modo transmitância.

Para cada solução obtida foram feitas três leituras espectrais, calculando-se a área do pico de maior intensidade do estiramento simétrico da ligação carbonílica C=O, referente ao monoéster etílico diluído. Tal absorção foi obtida entre 1761 e 1725 cm^{-1} na escala espectral. As áreas expressas em $\%T/\text{cm}^{-1}$ foram calculadas no software *Spectrum* Perkin-Elmer acoplado ao espectrômetro. Todo o procedimento descrito foi repetido cinco vezes em três dias consecutivos. Todas as leituras de amostras, bem como cálculos de área dos sinais, foram

executadas no laboratório de pesquisa do Centro Universitário Newton, Campus Silva Lobo na cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais.

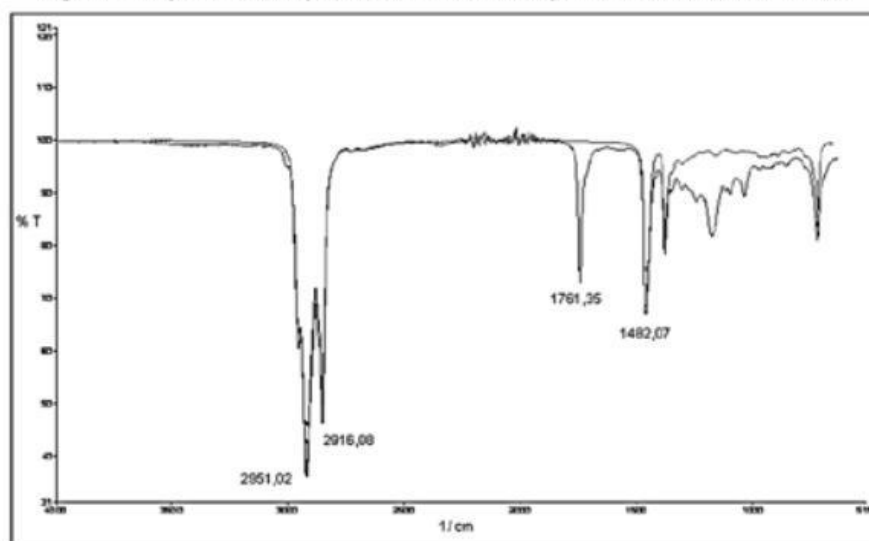
3.3 Análise dos dados

Todos os dados de leituras espectrofotométricas foram submetidos a análise estatística no software *Origin 6.1* e *Microsoft Excel*, originando a curva padrão e coeficientes de correlação para avaliação da linearidade.

3.4 Seletividade do método

A seletividade da análise pode ser observada nos espectros de infravermelho sobrepostos do biodiesel e do óleo mineral apresentados na figura 1. O espectro do óleo mineral não apresentou nenhum tipo de absorção na região especificada para análise, faixa entre 1765 e 1725 cm^{-1} . Esta absorção correspondente ao estiramento de deformação axial simétrica da ligação carbonílica C = O. Já o espectro do biodiesel, apresenta o estiramento carbonílico em 1761,36 cm^{-1} , observado na figura 1, referente à carboxila de éster, constituinte dos monoésteres etílicos do biodiesel. Diante do exposto podemos afirmar que as absorções na faixa escolhida para análise (1761,35 cm^{-1} , figura 1) são provenientes das amostras de biodiesel diluídas, e ausentes no espectro do óleo mineral conferindo seletividade ao método escolhido.

Figura 1 – Espectros sobrepostos no infravermelho para o biodiesel e óleo mineral



Fonte: elaborado pelo autor

3.5 Curva de Linearidade

Após a preparação das soluções diluídas, de cada uma das amostras de biodiesel, foram feitas as leituras das mesmas em quintuplicata e em três dias consecutivos. As áreas das absorções obtidas foram tabeladas e as médias corresponderam à quintuplicata de cada um dos três dias.

4. RESULTADOS

Mediante a execução da metodologia proposta, os dados espectrométricos estão apresentados na tabela 1 abaixo, de acordo com o desenvolvimento proposto.

Tabela 1 - Tabela com as áreas dos picos de absorção carbonílica obtidas das amostras de monoésteres etílicos em três dias consecutivos por espectrometria no infravermelho

1º Dia										
Diluição	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%
Área	127,6	179,77	219,04	326,01	410,22	399,41	506,52	575,92	637,52	712,46
	185,49	165,19	227,26	301,19	367,17	464,75	532,81	556,24	680,85	730,96
	137,46	210,33	201,28	350	380,19	454,99	593,15	576,33	647,84	690,28
	123,6	191,3	269,02	377,47	389,37	432,33	563,74	549,52	631,44	671,65
	138,72	176,92	295,61	427,12	333,44	452,99	540,45	550,25	656,71	783,76
Σ	712,87	623,51	1213,0	1781,8	1680,4	2204,5	2736,5	2608,3	3524,4	3569,1
Média	142,57	184,7	242,6	356,35	376,07	440,89	547,29	561,65	650,87	717,82
2º Dia										
Diluição	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%
Área	182,5	214,66	273,37	353,24	376,14	483,25	604,32	525,39	603,56	649,96
	213,39	209,8	345,2	437,26	369,94	483,28	504,82	622,73	642,67	662,85
	148,8	202,53	282,15	381,55	400,98	433,12	555,37	625,08	589,93	632,53
	212,85	198,08	309,82	386,4	402,91	528,67	534,94	571,63	680,25	641,49
	145,68	221,25	276,67	421,09	411,12	482,19	513,66	562,12	578,92	640,85
Σ	903,22	1046,3	1462,2	1929,5	1961,0	2410,5	2713,1	2906,9	3095,3	3227,6
Média	180,64	209,26	293,44	395,90	392,21	482,10	542,62	581,39	619,06	645,53
3º Dia										
Diluição	4%	6%	8%	10%	12%	14%	16%	18%	20%	22%
Área	126,2	172,63	267,1	305,67	357,16	456,21	464,49	600,2	628,77	665,87
	143,01	177,63	220,94	300,78	491,15	384,95	574,09	564,11	617,9	701,54
	168,41	248,2	226,06	472,92	354,85	459,96	651,22	554,06	611,96	661,58
	126,31	165,64	310,13	317,32	341,63	403,5	528,93	571,35	618,46	645,37
	120,05	170,72	238,34	416,07	511,43	445,18	609,4	546,63	639,47	711,32
Σ	683,98	934,82	1262,6	1812,8	2056,2	2149,8	2828,1	2836,3	3116,6	3385,7
Média	136,79	188,96	252,51	362,55	411,24	429,96	565,62	567,27	623,31	677,14

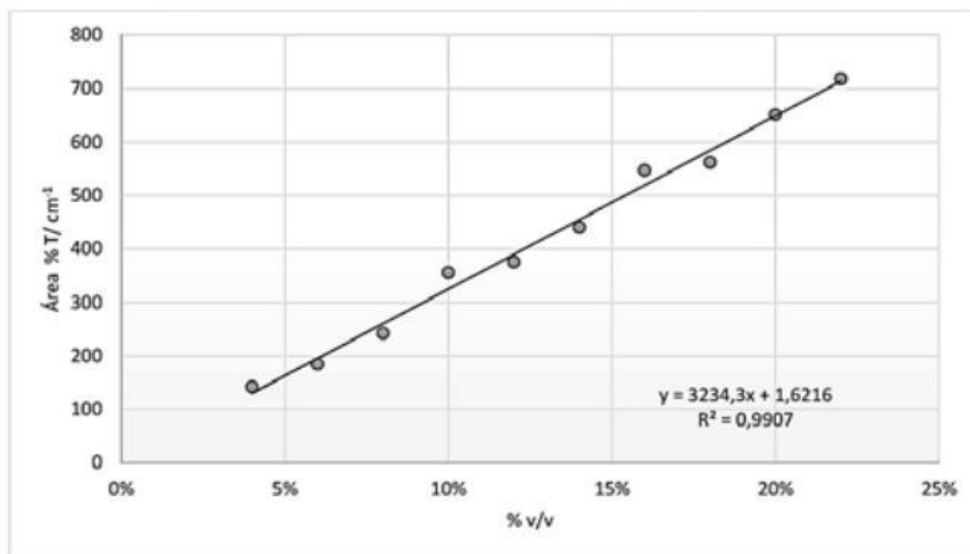
Fonte: Elaborado pelos autores.

Vale salientar que na proposta de diluição inicial, as diluições seriadas seriam feitas a partir da concentração inicial de 2% v/v. Entretanto, após a análise da sequência inicial de diluição a partir de 2% até 20% v/v, os resultados não apresentaram coeficientes de correlação adequados, levando a conclusão de que a diluição

inicial estava fora do limite de detecção da técnica.

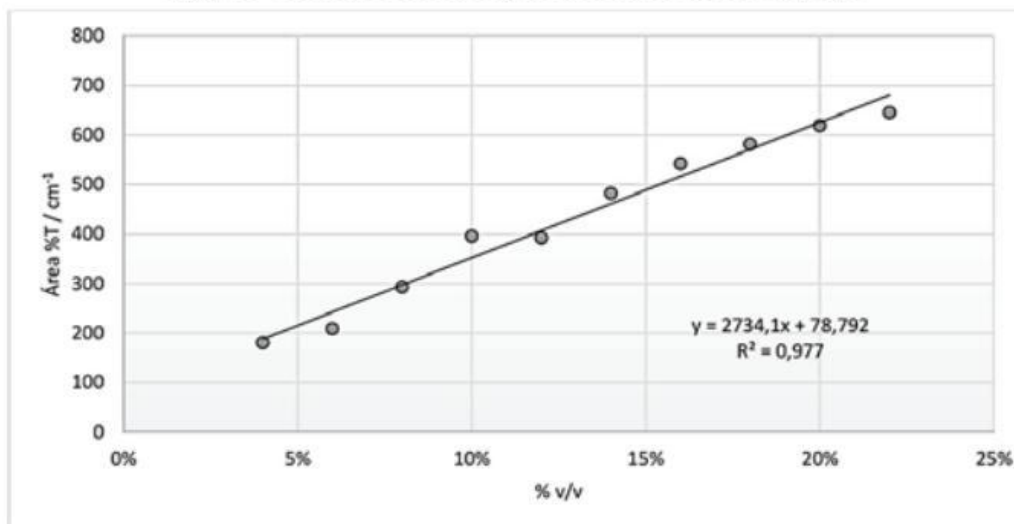
Os dados das absorções em dias consecutivos foram obtidos com cinco leituras por diluição, de 4 a 22% v/v. A linearidade avaliada pode ser observada nas figuras 2, 3 e 4 conforme as curvas de tendência apresentadas em gráficos distintos para cada um dos três dias.

Figura 2 - Curva de tendência para as leituras do primeiro dia



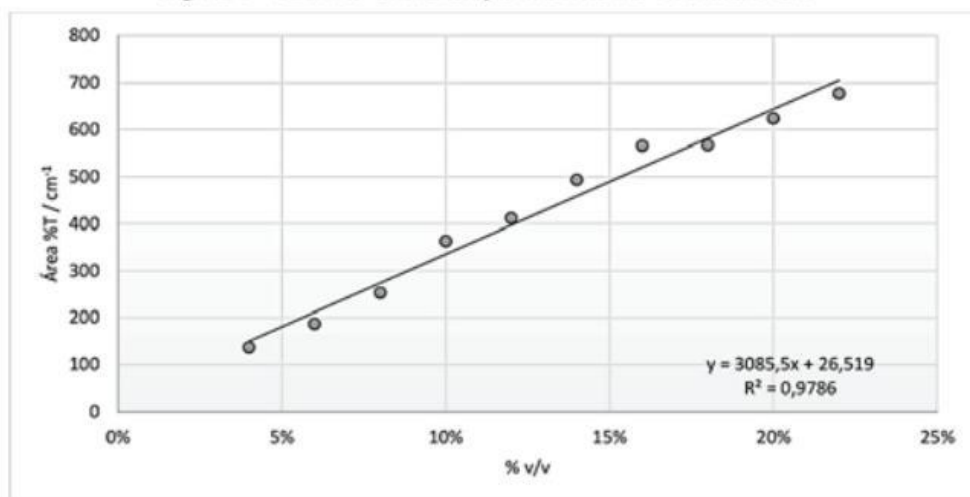
Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 3 - Curva de tendência para as leituras do segundo dia



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 4 - Curva de tendência para as leituras do terceiro dia



Fonte: Elaborado pelos autores.

Foi possível observar correlações R² iguais a 0,9977, 0,977 e 0,9786 respectivamente para o primeiro, segundo e terceiro dias; o que resulta em coeficiente de correlação r iguais a 0,9988, 0,9884 e 0,9892. Correlações entre a área do pico de absorção carbonílica e cada uma das concentrações propostas entre 0,4 e 0,22% v/v, superiores a 0,9, permitem afirmar que segundo o INMETRO, a metodologia apresenta uma proporcionalidade direta entre a variação do %V/V do monoéster etílico e a área do pico de absorção carbonílica entre 1765 e 1725 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C = O. Ou seja, a linearidade observada credencia o método para a quantificação de diluições de biodiesel pelo método da curva padrão.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos dados obtidos mediante a execução da metodologia proposta e os coeficientes de correlação linear (r) obtidos, foi possível observar a existência de linearidade na correlação entre % v/v e a área da absorção carbonílica nas diluições do biodiesel em óleo mineral. Como passo seguinte, prosseguiremos com a aplicação da mesma metodologia em diluições do biodiesel em petrodiesel, a fim de ratificarmos a utilização do método da curva padrão para quantificação do biodiesel diluído em petrodiesel por espectrometria no infravermelho médio.

Os resultados preliminares obtidos com as diluições em óleo mineral, e as semelhanças deste como o diesel comercial como diluente para o biodiesel, nos permitem afirmar que há uma grande possibilidade de resultados promissores na utilização do método em amostras comerciais de óleo diesel, uma vez que já são comercializadas como diluições do biodiesel em petrodiesel. Atualmente a ANP comercializa o óleo diesel como B5, uma diluição de 5% de biodiesel em petrodiesel com uma demanda interna para certificação até B25 diluindo 25% de biodiesel em petrodiesel. Esta possibilidade torna esta técnica uma potencial metodologia analítica futura para biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, S.R., KLIER, A.H., ANGELIS, L.H. *Controle de qualidade na indústria farmacêutica: identificação de substâncias por espectroscopia no infravermelho*. Rev. Bras. Farm. Vol.94, Nº. 3, 234-242, 2013.
- CASTILHO-ALMEIDA, E.W., DOS SANTOS, H.F., MIRANDA, A.M., JORIO, A., FERREIRA, E.H.M., ACHETE, C.A., ARNOND, R.A.S.Z., ANCONI, C.P.A., ALMEIDA, W.B. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. *Quim. Nova*, Vol. 35, Nº. 9, 1752-1757, 2012.
- FURTADO, A.M.B., D'ANGELO, G.F., SOUZA, P.C.A., MACHADO, W., KLIER, A.H., BRANCO, K.M.G., COELHO, G.T.C.P. Cultivo in vitro de pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*) *Revista Iniciação Científica – Centro Universitário Newton Paiva*, Vol. 12, 50-56, 2012.
- GALVÃO, L.P.F.C., BARBOSA, M.N., ARAUJO, A.S., FERNANDES JÚNIOR, V.J., SANTOS, A.G.D., LUZ JR., G.E. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 E MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. *Quim. Nova*, Vol. 35, Nº. 1, 41-44, 2012.
- MARTINS, H., CARVALHO, A.M.; *BIODIESEL: produção e desafios*, Editora SEMPRE: Contagem, 2007.
- PEREIRA, A.F.A., ARAÚJO, D.G., COELHO, G.T.C.P., BRANCO, K.M.G., KLIER, A.H. Avaliação química preliminar da reação de transesterificação aplicada ao óleo de macaúba. *Pós em Revista*, Vol.2013/1, Nº. 7, 129-135, 2013.
- RIBEIRO, C.C.L., FIGUEIREDO, M.O., RODRIGUES, T.M.A.S., FRÔES, V.O., NASCIMENTO, E., KLIER, A.H., SOUSA, A.N. Síntese de biodiesel, análise dos parâmetros físico-químicos e caracterização por cromatografia líquida de alta eficiência e espectroscopia no infravermelho e ultravioleta-visível. *Revista Iniciação Científica – Centro Universitário Newton Paiva*, Vol.11, 90-100, 2011.
- RIBEIRO, C.C.L., FIGUEIREDO, M.O., RODRIGUES, T.M.A.S., FRÔES, V.O., A.N. SOUSA, KLIER, A.H., NASCIMENTO, E. *Resumo Expandido nos Anais do Sexto Congresso Internacional de Bioenergia*. Curitiba-PR, Brasil, 2011a.
- SILVA, F.C., CAVALCANTE, K.S.B., LOUZEIRO, H.C., MOURA, K.R.M., MACIEL, A.P., SOLEDADE, L.E.B., SOUZA, A.G. Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. *Ecl. Quim.* Vol.35, Nº.1, 47 - 54, 2010.
- SOARES, A.B., SILVA, P.R.N., STUMBO, A.M., FREITAS, J.C.C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. *Quim. Nova*, Vol. 35, Nº. 2, 268-273, 2012.
- VÉRAS, G., BRITO, A.L.B., SILVA, A.C., SILVA, P., COSTA, G.B., FÉLIX, L.C.N., FERNANDES, D.D.S., FONTES, M.M. Classificação de biodiesel na região do visível. *Quim. Nova*, Vol. 35, Nº. 2, 315-318, 2012.

NOTAS

1 Graduandos em Farmácia, Centro Universitário Newton Paiva. Email: mcdmiguell@globo.com, alanfarmacia6@gmail.com

2 Graduandos em Farmácia, Centro Universitário Newton Paiva. Email: alanfarmacia6@gmail.com

3 Professor orientador do Centro Universitário Newton Paiva. Email: anderson.klier@newtonpaiva.br