

DETERMINAÇÃO DA GLICERINA LIVRE EM AMOSTRAS DE BIODIESEL ETÍLICO POR RMN DE HIDROGÊNIO

RESUMO

Nesse trabalho se procurou propor e demonstrar, um novo modelo para a determinação da glicerina livre em amostras de biodiesel etílico pela tecnologia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio, relacionando-se os prótons pertencentes à molécula de glicerina nos seus respectivos deslocamentos químicos no espectro integrado de RMN- ^1H , com seu peso molecular. O resultado final se mostrou satisfatório, sendo possível prever a concentração da glicerina livre nas amostras estudadas.

Palavras-chave: glicerina livre, espectrometria, RMN

SUMMARY

In this work we tried propose and demonstrate a new model for the determination of free glycerin in ethylic biodiesel samples by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance technology, linking up the protons belonging to the molecule of glycerol in their chemical shifts in the ^1H -NMR spectrum integrated with glycerol molecular weight. The result was satisfactory and it was possible to predict the concentration of free glycerin in the samples studied.

Keywords: free glycerin, spectrometry, NMR

INTRODUÇÃO

O Biodiesel vem ganhando popularidade como combustível alternativo limpo, obtido de fontes renováveis como óleos vegetais, gordura animal etc. O biodiesel obtido é derivado de uma reação química de transesterificação de onde se obtém etil-ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e um resíduo importante, a glicerina (2,7). Esta precisa ser separada cuidadosamente do biodiesel, porque sua presença no biocombustível pode causar danos aos motores do ciclo diesel, além da sua combustão nesses motores produzir um composto altamente tóxico ao meio ambiente denominado acroleína (8).

A quantidade de glicerina livre e total em amostras de biodiesel é também um indicativo de qualidade do biocombustível. A ANP preconiza uma metodologia complexa para a determinação da glicerina livre e total nas amostras (1).

A finalidade desse trabalho foi propor um modelo alternativo para a determinação da glicerina livre em qualquer amostra de biodiesel por espectrometria de RMN de hidrogênio, com o intuito de tornar tal determinação mais rápida e reprodutível.

*Seme Youssef Reda¹,
Bill Costa² e
Renato Sossela³*

¹Doutorando em Processos Biotecnológicos – UFPR

²Diretor Técnico do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) – Doutor

³Professor do Curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos - Doutor

*Autor para correspondência:
R. Espírito Santo, 592
CEP: 84070-310
Ponta Grossa, PR
E-mail: sreda@bol.com.br

MATERIAL E MÉTODOS

O biodiesel foi obtido a partir de óleos vegetais adquiridos no comércio local, em que o biocombustível foi produzido por meio de reação de transesterificação via rota etílica.

Adicionou-se 54 ml de etóxido de sódio, produzido na hora pela reação entre 54 ml de etanol e 30 mg de NaOH 0,1 N, a 100 g de óleo vegetal previamente aquecido a 65°C. A adição se fez sob agitação constante, onde ocorreu a reação de transesterificação durante um tempo de 40 minutos. Ao final da reação, o meio reacional foi aquecido até 80°C por 15 min, para a evaporação do etanol. A mistura foi transferida para um funil de decantação para a separação da glicerina. Após a retirada da glicerina decantada, adicionou-se hexano para se extrair a fase orgânica do meio reacional, seguindo-se a evaporação do hexano e recuperação do biodiesel. O biodiesel recuperado foi seco em sulfato de sódio anidro e utilizado para as determinações analíticas propostas nesse trabalho.

As determinações físico-químicas foram conduzidas segundo metodologias recomendadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2004).

Para a análise por RMN H^1 , as amostras de biodiesel foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e seus espectros de RMN foram registrados em espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz, operando no modo FT à temperatura ambiente. Para os núcleos de hidrogênio-1 foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: pulso: 45° , tempo de relaxação: 1,359 s; tempo de aquisição: 3,64 s; largura de varredura: 4.120 Hz, largura de linha 0,3 Hz. Foram acumuladas 16 repetições para cada decaimento induzido livre (FID).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio dos espectros integrados de RMN de hidrogênio de uma amostra de biodiesel foi possível propor um modelo para a determinação de glicerina livre em amostras de biodiesel. Os espectros das amostras de biodiesel possuem um espectro bem resolvido em que os diversos prótons dos etil-ésteres de ácidos graxos que constituem o biodiesel etílico podem ser estudados nos seus respectivos deslocamentos químicos em um gráfico integrado de RMN de hidrogênio. Os hidrogênios relevantes à molécula de alquil-ésteres de ácidos graxos possuem características próprias em seus deslocamentos químicos no gráfico de RMN- H^1 , como é demonstrado na Figura 1 e na Figura 2, onde se observa a boa resolução e separação dos diversos hidrogênios presentes numa amostra de biodiesel etílico.

Na análise da Figura 1 é possível observar com clareza os diversos hidrogênios que constituem especificamente a molécula de biodiesel.

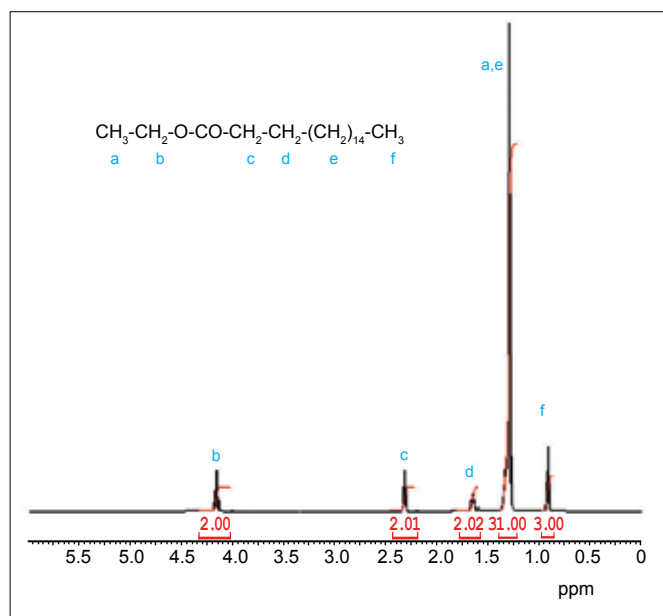


Figura 1. Espectro integrado do etil-éster do ácido esteárico
Fonte: (GUNSTONE, F. D.; KNOTHE, G. H., 2007).

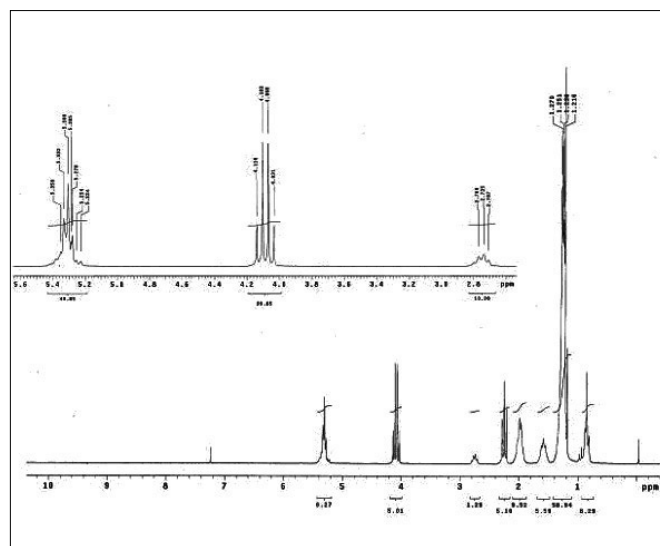


Figura 2. Espectro integrado do biodiesel etílico de canola

Segundo Gunstone e Knothe (2007), tem-se uma análise pormenorizada do etil-éster de ácido esteárico (biodiesel), em que os diversos hidrogênios da molécula são classificados de a até f e os seus respectivos deslocamentos químicos identificados. Assim, uma população de hidrogênios importantes caracterizados são os classificados pela letra b, localizados em campo mais baixo (hidrogênios menos blindados), contabilizando os hidrogênios do carbono metilênico do radical etóxi e que possui um deslocamento químico em δ 4,2 ppm. Um segundo grupo de hidrogênios importantes, localizados em campo mais alto (hidrogênios sob efeito de maior blindagem) é observado em δ 2,2 ppm (letra c) e caracterizados como pertencentes ao carbono esterificado ao radical acil na molécula de etil-éster do ácido esteárico. Os demais hidrogênios classificados com as letras a, d, e, f são os hidrogênios alifáticos da cadeia carbônica da molécula.

À luz dessas considerações foi possível calcular o rendimento qualitativo em porcentagem de etil-ésteres de ácidos graxos produzidos na reação de transesterificação por rota etílica, relacionando-se o valor da integral em δ 4,2 ppm e em δ 2,2 ppm conforme a Equação 1:

$$R_{\%} = \frac{Val_{i4,2ppm}}{Val_{i2,2ppm}} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

$R_{\%}$: rendimento da reação de transesterificação em porcentagem de etil-ésteres de ácido graxo produzidos;

$Val_{i4,2ppm}$: valor da integral em 4,2 ppm;

$Val_{i2,2ppm}$: valor da integral em 2,2 ppm;

Contudo, embora a maioria das reações seja conduzida com o maior cuidado, ainda permanece uma pequena porcentagem indesejável de glicerina livre no biodiesel produzido. Esse resíduo precisa estar dentro de quantidades estreitas para não prejudicar o funcionamento dos motores diesel, necessariamente permanecendo até 0,020 % (p/p) no biodiesel, segundo a Agência Nacional de Petróleo (1). Logo, seu doseamento é parte integrante na análise da qualidade de qualquer amostra de biodiesel produzido.

A quantificação da glicerina livre pelo método oficial é complexo e trabalhoso, podendo o resultado final perder em sensibilidade se a metodologia não for seguida com extrema cautela. Logo, é importante a proposição de outros modelos para a sua determinação.

Alguns modelos são fundamentados na espectrofotometria de UV (5), na eletroforese capilar (3) e na cromatografia gasosa (6). Todas essas técnicas inovadoras propuseram uma metodologia alternativa, mais sensível, reprodutível e uma tentativa de rápida resolução da quantidade de glicerina livre em amostras de biodiesel. Contudo ainda esbarram em certa complexidade na sua realização.

No estudo do espectro integrado de RMN de hidrogênio de amostras de biodiesel, nota-se a perfeita disposição dos diversos prótons na molécula de biodiesel (Figura 2). A pesar disso, os prótons pertencentes à glicerina ficam dispostos no espectro em deslocamentos específicos, sobrepostos pelos demais prótons pertencentes à molécula de biodiesel, como os prótons olefínicos, por exemplo. Logo, pode-se estimar que os prótons sn-2 do glicerol estão em δ 5,3 – 5,2 ppm, juntamente com os prótons olefínicos da molécula, e em δ 4,17 – 4,33 ppm dos prótons sn-1 e sn-3 (4).

Portanto, ao se relacionar o valor da integral em δ 5,2 ppm e o valor da integral em δ 4,2 ppm é possível propor um modelo alternativo para o doseamento da glicerina livre em amostras de biodiesel.

Inicialmente, encontra-se o valor da metade do valor da integral em δ 4,2 ppm, aqui denominada variável integral r , conforme a Equação 2:

$$r = \frac{\text{Val}_{i4,2\text{ppm}}}{2} \quad (2)$$

Em que:

r : variável integral;

$\text{Val}_{i4,2\text{ppm}}$: valor da integral em δ 4,2 ppm;

Em seguida, subtrai-se o valor da integral em δ 5,2 ppm de r , dividindo-se o resultado por r novamente e também pelo peso molecular da glicerina (92,1), conforme a Equação 3:

$$\text{GL} = \frac{\text{Val}_{i5,2\text{ppm}} - r}{r \times \text{PM}(\text{glicerina})} \quad (3)$$

Em que:

GL: concentração da glicerina livre na amostra;

$\text{Val}_{i5,2\text{ppm}}$: valor da integral em δ 5,2 ppm;

r : variável integral;

Na Tabela I é mostrado as determinações realizadas da glicerina livre pelo método oficial e por RMN-H¹.

Observa-se na Tabela I certa discrepância entre o valor da GL pelo método oficial e pelo modelo proposto por RMN. Isso se deve, provavelmente, às pequenas distorções na aplicação do método de bancada, em sua complexidade na determinação da glicerina livre, resultando em discretos erros de precisão. Pois por menores que sejam os arredondamentos nos cálculos e as pequenas falhas no manuseio da técnica de bancada, eles acabam se somando no decorrer da sua realização,

Tabela I. Determinações de glicerina livre (GL) pelo método oficial e por RMN-H¹.

Biodiesel	GL método oficial (%p/p)	GL por RMN-H ¹
Canola	0,014	0,016
Algodão	0,020	0,015
Milho	0,015	0,017
Soja ₁	0,018	0,016
Soja ₂	0,015	0,013
Soja ₃	0,016	0,020

As amostras de biodiesel de soja 1, 2 e 3 são respectivamente, três amostras de biodiesel de soja produzidos em laboratório, aleatoriamente.

interferindo no resultado final, onde se buscam valores na ordem de milésimos.

Isso não ocorre pelo método da determinação da GL por RMN- H^1 , onde se têm valores exatos e devido à tecnologia aplicada de RMN na determinação da GL, a precisão é proporcional à exatidão no resultado final.

CONCLUSÕES

Embora encobertos pela presença dos demais prótons da molécula de biodiesel e estando mesmo em concentrações mínimas nas amostras foi possível prever a concentração da glicerina livre em amostras de biodiesel etílico. Assim, de posse de um espectro integrado de RMN- H^1 de qualquer amostra de biodiesel etílico é possível calcular rapidamente a concentração de glicerina livre na amostra, simplesmente aplicando a fórmula inclusa no modelo proposto neste trabalho.

Contudo, são necessários maiores estudos e testes sobre o modelo, para sua completa firmação.

Embora se tenha tido resultados satisfatórios, o método preconizado pela ANP ainda é deve ser respeitado como o método oficial para a determinação de glicerina livre em amostras de biodiesel etílico.

Referências

1. ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP, n. 42. Nov. 2004.
2. DURÁN, A.; LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. Neural networks estimation of diesel particulate matter composition from transesterified waste oils blends. *Fuel*, v. 84. 2005.
3. GONÇALVES FILHO, L. C.; MICKE, G. A. Determinação de glicerina total em amostras de biodiesel por eletroforese capilar. *Revista Analytica*, n. 30. 2007.
4. GUNSTONE, F. D.; KNOTHE, G. H. NMR SPECTROSCOPY OF FATTY ACIDS AND THEIR DERIVATIVES. 2007. <<http://www.lipidlibrary.co.uk/ms/masspec.html>> Acesso em Novembro de 2007.
5. LOUZEIRO, H. C. et al. Determinação do Teor de Glicerina Livre em Biodiesel por Espectrofotometria do UV-Visível. 2006. <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/DeterminacaoTeor12.pdf>> Acesso em Novembro de 2007.
6. RUPPEL, T.; HALL, G. Glicerina Livre e Total em Biodiesel B100 por Cromatografia a Gás. *Revista Analytica*, n. 30. 2007.
7. RAMADHAS, A. S.; MURALEEDHARAN, C.; JAYARAJ, S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy*, v. 30. 2005.
8. STELLA, S. O Biodiesel é Nosso. *Jornal da USP*, 2003. <<http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2003/jusp669/pag0809.htm>> Acesso em Dezembro de 2007.