

Potencialidade da Espectroscopia Raman no Monitoramento e Quantificação de Biodiesel Obtido por Esterificação de Ácidos Graxos

Julio L. de Macedo (PG)*, Grace F. Ghesti (PG), Andréia A. Costa (PG), Esdras S. de Figuerêdo (IC), Ana B. do A. Cotrim (IC), Maria Grazielle L. da Silva (IC), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias (PQ)*

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, julio@unb.br e scdias@unb.br.

Palavras Chave: Biodiesel, esterificação, ácido oléico, borra ácida, etanol, espectroscopia Raman.

Introdução

Ésteres de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais, têm se tornado cada vez mais atraentes devido ao seu grande potencial como combustíveis alternativos (biodiesel). Um dos métodos para produção de biodiesel é a esterificação de ácidos graxos presentes em borra ácida, subproduto de refinarias de óleos vegetais.¹ Neste trabalho, será reportado um novo método, utilizando Raman para a medida da conversão de ácido oléico em oleato de etila.

Resultados e Discussão

O oleato de etila padrão foi preparado por esterificação do ácido oléico com etanol catalisado por H_2SO_4 . A pureza do produto foi verificada por 1H e ^{13}C RMN e não foi observado contaminantes.

Os espectros FT-Raman foram adquiridos em um módulo FRA 106/S acoplado a um espectrômetro Equinox 55 (Brüker) usando uma cubeta de quartzo (128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1}), laser de excitação (Nd:YAG) e potência do laser de 1064 nm e 250 mW, respectivamente, sendo o sinal medido por um detector de Ge resfriado por N_2 líquido.

Um total de 21 amostras foi preparado pesando-se misturas de ácido oléico e oleato de etila, variando-se de 0 a 100 % (m/m) de oleato de etila. Resultados anteriores obtidos pelo nosso grupo de pesquisa, para um método similar aplicado à reação de transesterificação,² mostraram que o uso de um padrão interno de normalização ($=CH$ em 3012 cm^{-1}) resulta em melhores resultados quando o modelo é aplicado a amostras de concentrações desconhecidas. Para as análises multivariadas utilizou-se o método PLS-1 com validação cruzada.

Embora haja diversas diferenças entre os espectros Raman do ácido oléico e oleato de etila, os resultados reportados aqui se concentram na região com maior variância espectral (3052 até 2765 cm^{-1}). Os resultados de calibração (Figura 1) e validação mostraram, respectivamente, valores de R^2 de 0,9993 e 0,9989.

Ao aplicar o modelo Raman/PLS às amostras de concentração conhecida, mas tratadas como desconhecidas, obteve-se valores excelentes (vide 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1). A correlação entre os dados reais e os previstos mostrou um $R^2 = 0,9987$.

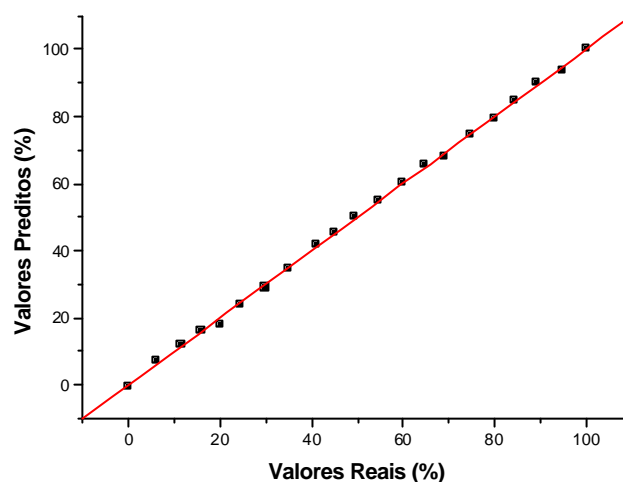


Figura 1. Curva analítica do modelo Raman/PLS.

Tabela 1. Valores previstos pelo modelo Raman/PLS para amostras de concentração conhecida tratadas como desconhecidas.

valores reais (m/m %)	valores previstos (m/m %)
20,45	20,65
40,39	40,21
59,85	59,87
79,62	83,83

Conclusões

Neste trabalho, desenvolveu-se um novo método de análise, baseado em FT-Raman e quimiometria, para medidas de conversão da reação de esterificação de ácidos graxos utilizando o ácido oléico como molécula prova. Estabeleceu-se uma boa correlação entre os valores reais e os previstos.

Agradecimentos

UnB-IQ (FUNPE), CNPq, FINATEC, FINEP/CT-Petro, FINEP/CT-Infra, FAPDF/SCDT/CNPq.

¹ Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1207.

² Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Braga, V. S.; de Souza, A. T. C. P.; Parente, V. C. I.; Figuerêdo, E. S.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 597-601.