

Determinação de biodiesel em diesel mineral utilizando RMN de ^1H e métodos quimiométricos

Marcos R. Monteiro^{1*} (PQ), Alessandra R. P. Ambrozini¹ (PQ), Luciano M. Lião² (PQ), Elisângela F. Boffo³ (PG), Márcia M. C. Ferreira⁴ (PQ), Antonio G. Ferreira³ (PQ). *monteiro@ccdm.ufscar.br

(1) Laboratório de Combustíveis/CCDM, DEMa-UFSCar, São Carlos, SP; (2) IQ-UFG, Goiânia, GO; (3) Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, DQ-UFSCar, São Carlos, SP; (4) IQ-UNICAMP, Campinas, SP.

Palavras Chave: biodiesel, diesel, RMN, PLS, PCR

Introdução

No início de 2008, o uso de misturas contendo 2 % (v/v) de biodiesel em diesel mineral tornou-se obrigatório no Brasil. A quantificação dessas misturas é principalmente realizada por métodos espectroscópicos^{1,2}. Estudos envolvendo o uso de RMN de ^1H para a determinação de qualquer tipo de biodiesel metílico em diferentes matrizes de diesel mineral vem sendo realizados pelo nosso grupo de pesquisa³. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver modelos de calibração por análise multivariada (PLS e PCR) dos dados de RMN de ^1H para quantificação de biodiesel metílico em diesel mineral.

Resultados e Discussão

Para a construção das curvas de calibração foram preparadas 120 soluções, com biodiesel metílico de mamona ou soja, em três diferentes matrizes de diesel mineral e concentrações de 0 a 30 % (v/v). Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em um equipamento Bruker DRX 400 – 9,4 Tesla, utilizando uma sonda de 5 mm de detecção inversa, a 298 K e TMS como referência. As amostras foram preparadas a partir de 300 μL de CDCl_3 e 300 μL das soluções. Os dados espectrais foram submetidos à análise quimiométrica por PLS e PCR, utilizando-se autoescalamento, validação cruzada, normalização e 1ª derivada a cada 25 pontos. Para análise dos dados, foram selecionadas regiões dos espectros referentes aos hidrogênios alifáticos (3,30-0,42 ppm), aromáticos (8,80-6,50 ppm) e metoxila (3,65-3,55 ppm) - regiões em branco na Fig. 1. Desta forma, foram obtidas 36 curvas de calibração, utilizando-se dois tipos de biodiesel metílico, três fontes de diesel mineral, dois modelos de calibração e três diferentes relações entre regiões espectrais.

Os modelos de calibração foram avaliados através da análise de 8 amostras preparadas em laboratório (amostras de validação) e 15 amostras comerciais. Cada amostra foi quantificada em cada uma das 36 curvas dos modelos.

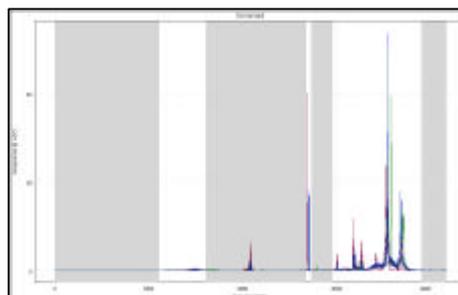


Fig. 1. Gráfico de linhas dos espectros de RMN ^1H das misturas biodiesel-diesel.

Os resultados indicaram que o tipo de biodiesel e a fonte de diesel não influenciam na quantificação, ou seja, o método permite a quantificação de qualquer biodiesel metílico em diferentes matrizes de diesel. Isto também foi observado anteriormente, quando se utilizou relações de integrais para a quantificação³. A avaliação dos resultados também permitiu concluir que, quando são utilizadas as regiões dos aromáticos e metoxila, o modelo PCR consegue prever com menor desvio as concentrações das misturas. Já quando as regiões dos alifáticos e metoxila são selecionadas, tanto PCR quanto PLS foram adequados para quantificação das misturas. Se forem escolhidas as três regiões, o melhor modelo é PLS. Entretanto, essas quantificações apresentaram maiores desvios que os obtidos pelas relações de integrais utilizadas por Monteiro *et al.*³.

Conclusões

A RMN de ^1H é uma técnica bastante útil para a quantificação de diferentes tipos de biodiesel metílico em diesel mineral. Para isso, podem ser empregados métodos quimiométricos, mas as relações entre integrais são mais adequadas para estas determinações.

Agradecimentos

CCDM, CNPq e FINEP.

¹ Knothe, G. *Trans. ASAE* **2001**, *44*, 193.

² Knothe, G. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1025.

³ Monteiro M. R. et al. 16º Encontro Regional da SBQ, regional IPWS, 13-14/11/2007, Franca, SP.