

Aplicabilidade da CLAE no monitoramento da produção e da qualidade de biodiesel a partir de diversos óleos vegetais e graus de conversão

Débora França de Andrade^{1*} (PG), José Luiz Mazzei² (PQ), Luiz Antonio d'Avila¹ (PQ)

*debora.franca.andrade@gmail.com

¹ Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Departamento de Biofísica e Biometria, Instituto de Biologia Roberto Alcantara Gomes, Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Palavras Chave: biodiesel, CLAE, óleos vegetais, controle de qualidade.

Introdução

Durante o processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel, intermediários como monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) são formados. Além destes intermediários, os triacilgliceróis (TAG) não reagidos também podem contaminar o produto final. Dentre os métodos desenvolvidos para a análise do teor de ésteres de ácidos graxos (EsAG), MAG, DAG e TAG, pode-se destacar a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Apesar de não ser tão difundida quanto a cromatografia gasosa¹, a CLAE apresenta as vantagens de separar componentes de diferentes números de ligações duplas (NLD), da redução da ocorrência de isomeria cis-trans², e da análise sem derivatização¹.

A aplicação da CLAE na análise dos produtos de transesterificação de óleos vegetais vêm sendo reportada na literatura unicamente para os óleos de canola³ e soja⁴. No entanto, em vista da diversidade de óleos vegetais e gorduras naturalmente disponíveis, encontram-se diversas opções para a produção do biodiesel brasileiro. Como consequências, surgem problemas no controle de qualidade químico do mesmo.

O principal objetivo do presente estudo foi a avaliação da aplicabilidade da CLAE na análise química de sete matrizes, totalizando mais de quarenta composições diferentes de biodiesel, obtidos a diversos graus de conversão, partindo dos óleos de soja, milho, girassol, canola, linhaça, algodão e pinhão-manso.

Resultados e Discussão

As transesterificações foram realizadas sob refluxo, variando o tempo de reação (5, 10, 15, 30 e 90 min) e a razão molar óleo:metanol (1:3 e 1:9). A conversão dos produtos, seguindo a literatura⁵, foi determinada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). Os óleos de mamona e de dendê não foram convertidos satisfatoriamente nestas condições ($\leq 2\%$ de rendimento).

As análises cromatográficas foram realizadas a partir do método de Holcapek *et al.*⁶, em coluna de 250x4,6 mm, com fase Microsorb RP18 (5 μ m) à temperatura ambiente, com vazão de 1 mL/min e

gradiente ternário com os solventes metanol e 2-propanol:hexano (50:40). A detecção foi acompanhada a 205 nm.

A metodologia por CLAE permitiu a separação dos MAG, EsAG, DAG e TAG, nesta ordem de eluição, com resolução analítica entre os constituintes de diferentes NLD. Observou-se a composição majoritária por derivados de ácidos oleico (O), linoleico (L) e linolênico (Ln).

Foi evidente a diferenciação dos perfis cromatográficos dos TAG em quatro classes, agrupadas segundo o NLD de maior intensidade: soja e linhaça (LLLn+OLnLn e LLL+OLLn), algodão, milho e girassol (LLL+OLLn), pinhão-manso (LLL+OLLn e OLL+OOLn) e canola (OLL+OOLn).

A conversão dos produtos foi determinada por CLAE e a comparação com os resultados de RMN ¹H demonstrou uma correlação aceitável ($R^2 > 0,95$).

Conclusões

A metodologia empregada mostrou-se factível no monitoramento dos produtos de transesterificação de diferentes matrizes e graus de conversão. Foram apresentados diferentes perfis cromatográficos para matrizes distintas de biodiesel, demonstrando o potencial dessa técnica para o acompanhamento da qualidade do processo de produção do biodiesel.

Agradecimentos

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro.

¹KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual de Biodiesel*. Editora EDAGard Blucher, 1^a Edição, 2006.

²LI, Z.; GU, T.; KELDER, B.; KOPCHICK, J.J. *Chromatographia*, v.54 (7-8), p.463-467, 2001.

³KOMERS, K.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J.; SKOPAL, F. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, v.103, n.6, p.363-371, 2001.

⁴NOUREDDINI, H.; ZHU, D. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.74, n.11, p.1457-1463, 1997.

⁵GELBARD, G.; BRÉS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.72, p.1239-1241, 1995.

⁶HOLCAPEK, M.; JANERA, P.; FISCHER J.; PROKES, B. *Journal of Chromatography A*, v.858, p.13-31, 1999.