

Avaliação da oxidação de misturas de biodiesel e diesel em função do tempo de armazenamento, por mapas espectrofluorimétricos e PCA

Alexandre K. Guimarães¹(IC), Pedro R. C. Neto²(PQ), Cristina M. Quintella^{1*}(PQ). cristina@ufba.br

¹ Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo, SN, Campus Universitário de Ondina - Salvador-Bahia.

² Univ. Tecnológica Federal do Paraná, av. sete de setembro 3165, Curitiba-PR.

Palavras Chave: mapas de fluorescência, oxidação, PCA.

Introdução

Misturas de biodiesel e diesel quando estocadas por longos períodos, podem se oxidar e gerar produtos residuais como gomas, ácidos orgânicos aldeídos etc. Esses produtos causam problemas no funcionamento do motor e no sistema de injeção.¹ As técnicas existentes de análise da oxidação de combustíveis, investigam os produtos volatilizados ou, por meio de técnicas mais elaboradas, determinam o teor de produtos oxidados presentes nas amostras, como por exemplo, análise de infravermelho.² Esse trabalho propõe o uso da técnica de mapas espectrofluorimétricos associada à análise de componentes principais (PCA), para o estudo do envelhecimento de misturas de biodiesel de mamona e óleo diesel.

Resultados e Discussão

As misturas foram preparadas nas concentrações de 4, 5, 7 e 9 % (B4, B5, B7 e B9), usando biodiesel de mamona obtido por transesterificação metílica e diesel puro. Os combustíveis foram analisados por espectrofluorimetria em 2006, quando as amostras foram preparadas, e novamente analisadas após 33 meses de estocagem sem presença de luz. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 200 nm e foi variado o λ de emissão entre 230 – 700 nm, com incremento de 0,5 nm. Depois foram acrescentados 50 nm ao λ de excitação e de emissão, e obtiveram-se novos espectros. Esse procedimento foi repetido até o espectro final, com excitação de 650 nm.³ Os mapas espectrofluorimétricos de cada amostra (Figura 1) foram montados justapondo os espectros obtidos. Nas amostras estocadas, foi observado batocromia com deslocamento do máximo de 450 nm para cerca de 500 nm, sendo atribuída a alteração da constituição química das amostras por oxidação.

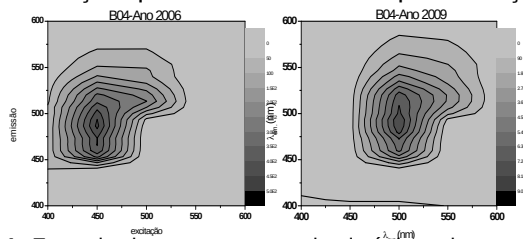


Figura 1. Exemplo de mapas espectrofluorimétricos da amostra de biodiesel/diesel (B4), analisada em 2006 (esquerda) e depois de 33 meses de armazenamento (direita).

Tabela 1. Comprimentos de onda dos máximos dos mapas espectrofluorimétricos das amostras de biodiesel/diesel.

Amost.	2006			2009		
	Exc. (nm)	Emis. (nm)	Intens. (u.a.)	Exc. (nm)	Emis. (nm)	Intens. (u.a.)
Diesel	450	486	519	500	509	286
B04	450	496	431	495	500	837
B05	450	485	486	493	500	740
B07	450	487	465	487	500	898
B09	450	485	466	450	454	311

Foram observadas não só alterações na posição dos picos de fluorescência (Tabela 1), como também nos perfis dos espectros de emissão. Para interpretação dos espectros como um todo foi utilizado PCA com autoescalamento e *unfolding*. PC1 e PC2 explicaram 82% da variância e separaram os dados obtidos em 2006 dos obtidos em 2009.

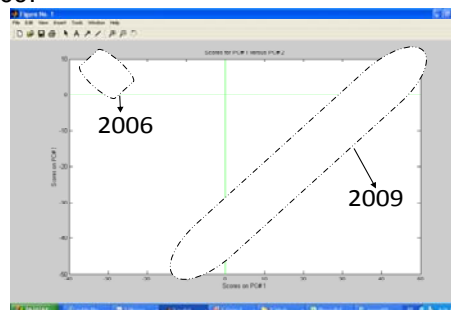


Figura 2. Escores de PC1 versus PC2.

Conclusões

Mapas espectrofluorimétricos associados à análise por PCA se apresentaram sensíveis para o estudo de envelhecimento de misturas de diesel e biodiesel sendo possível identificar as amostras novas das estocadas por 33 meses por padrões fluorescentes.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Quimis, Petrobrás, Planta de Biodiesel da UFBA.

¹Jensen, P.N., Christensen J., Engelsen S.B. *Eur Food Technol.* **2004** 219, 294-304

²Lee, J., Park, J., Kim, J., Lee, J-P, Park, S-C, Kim, Y-J, *Biores.Techn.* **99, 2008**, 1196-1203

³Guimarães, A., K., Quintella, C.M., Musse, A.P. *Prêmio Petrobras de Tecnologia* **2006**