

## Análise por CG-EM e RMN<sup>1</sup>H de ésteres metílicos de óleo de girassol

Manuella Schneider(IC)<sup>1</sup>, Wolmar Alípio Severo Filho(PQ)\*, Rosana de Cassia de Souza Schneider(PQ), Sabrina Hirsch(IC)<sup>1</sup>, wolmar@unisc.br

1. Departamento de Química e Física- Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC - RS

Palavras Chave: biodiesel, ésteres metílicos, epoxidação, espectroscopia de RMN<sup>1</sup>H.

### Introdução

A química de óleos e gorduras recebeu um incremento substancial nas últimas duas décadas, tanto em estudo quanto em aplicações. Existem processos oleoquímicos industriais que muitas vezes são controladas por métodos titrimétricos. Nesta situação encontram-se os derivados epoxidados, os quais são analisados por titrimetria com ácido bromídrico em ácido acético (AOCS Cd 9-57) ou por cromatografia após derivatização com BF<sub>3</sub>/metanol. Por estes métodos analíticos, além de conterem várias etapas, consomem reagentes e geram de efluentes, o que pode ser minimizado. Em nosso trabalho temos testado e otimizado a obtenção de ésteres epoxidados empregando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e espectrometria de ressonância magnética de hidrogênio (RMN<sup>1</sup>H).<sup>1</sup> Este trabalho é resultado da comparação destes métodos para quantificação da epoxidação dos óleos.

### Resultados e Discussão

Para fins de comparação as amostras de óleo de girassol analisadas foram epoxidadas após serem transesterificadas em uma planta piloto da UNISC. A epoxidação foi realizada conforme Schneider et al.<sup>1</sup> Para análise por CG-EM foi utilizado um equipamento Shimadzu QP2010 plus com uma coluna ZB 5 (30m x 0,25 mm x 0,25 µm) com injetor em modo split (1:10) a 250°C, coluna inicialmente a 150°C, com aumento de 3 °C min<sup>-1</sup> até 250°C e 30 °C min<sup>-1</sup> até 270°C. O volume injetado foi de 1 µL com vazão da fase móvel (He) de 1 mL min<sup>-1</sup> e o detector foi utilizado no modo scan. Para a análise por RMN<sup>1</sup>H foi utilizado um equipamento X e a amostra diluída em CDCl<sub>3</sub>. Como resultado observou-se que por cromatografia gasosa a quantificação pode ser realizada de forma indireta uma vez que, a espectrometria de massas permite identificar os componentes da amostra que contém anel oxirano. O emprego da análise por similaridade auxilia e a quantificação pode ser feita por diferença em relação ao éster metílico insaturado remanescente determinado por comparação com padrões analíticos. No entanto, para óleos mais insaturados não é possível identificar se a epoxidação foi total, nestas moléculas, a não ser que seja analisada a fragmentação ocorrida durante a análise, o que é laborioso e pode representar um perfil diferente para cada amostra. Visando identificar a conversão das insaturações em epóxido a técnica de RMN<sup>1</sup>H foi mais apropriada, pois foi

possível calcular a conversão em função da integração dos sinais dos hidrogênios de interesse. A Fig. 1 apresenta um espectro de RMN<sup>1</sup>H do éster metílico de óleo de girassol epoxidado (EMGE) no qual é destacado o sinal na região de 5,30 ppm de hidrogênios vinílicos das duplas ligações e a presença de sinais na região de 2,90 à 3,10 ppm de hidrogênios metínicos do grupo oxirânico. Pode se caracterizar o produto com eficiência uma vez que a reação se dá apenas na ligação dupla. Outro aspecto relevante no emprego da RMN<sup>1</sup> é a possibilidade de identificar se o método de epoxidação empregado leva a abertura do anel com conseqüente formação de grupos hidroxila. Por CG-EM, torna-se difícil a identificação rápida desta reação secundária, uma vez que os produtos obtidos correspondem a vários picos (1 a 8), em função da posição e número de anéis em cada molécula e a presença de hidroxilas.

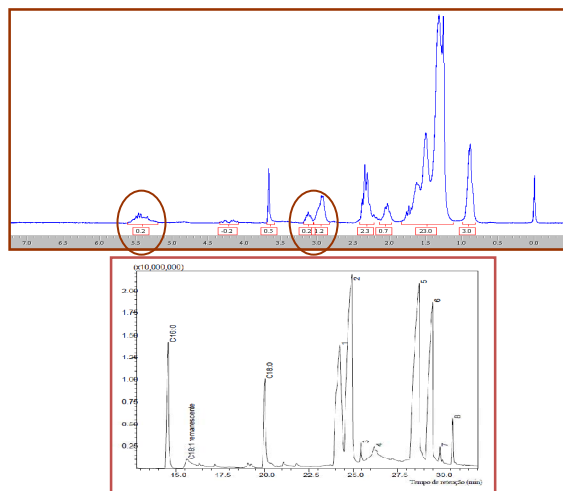


Figura 1. Espectro de RMN<sup>1</sup>H e Cromatograma íon total de CG-EM do EMGE.

### Conclusões

As análises por RMN<sup>1</sup>H e CG-EM se mostram complementares para a caracterização de óleos epoxidados, no entanto, por RMN<sup>1</sup>H tem-se uma resposta mais efetiva e rápida para conferir o grau de conversão, conforme observado para as amostras de EMGE, assim como, para outros óleos.

### Agradecimentos

FAP-UNISC, ITI-CNPq e SCT-RS

<sup>1</sup> Schneider, R. C. S et al. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, 20,(8), 1473.