

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DE BIODIESEL SINTETIZADO POR CATALISADOR HOMOGÊO E HETEROGÊNEO POR MEIO DE ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Bruno Alves Casemiro

Aluno de Graduação da Engenharia Química 6º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2015 a julho de 2016,
bcasemiro@cetem.gov.br

Julio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.
jguedes@cetem.gov.br

Alexandre Nelson Martiniano Carauta

Co-orientador, Bacharel em Química, D.Sc.
ancarauta@gmail.com.br

Resumo

O biodiesel é uma aposta em energias verdes e sua produção tem crescido no Brasil. Com isso, existe a necessidade de utilização de métodos para o controle de qualidade do biocombustível. O objetivo deste trabalho foi utilizar a quimiometria, por meio da análise de componentes principais (PCA), para avaliação de amostras de biodiesel obtidas a partir de óleo vegetal comercial. Utilizando dezoito amostras sintetizadas por dois catalisadores diferentes (KOH e K_2CO_3), o método quimiométrico foi aplicado separadamente para as amostras obtidas por cada catalisador. A análise permitiu agrupar as amostras em que as contaminadas estão separadas das não contaminadas em função das duas primeiras componentes principais, apresentando a técnica como uma potencial ferramenta analítica para controle de qualidade para além dos parâmetros físico-químicos.

Palavras chave: biodiesel, quimiometria, PCA.

ANALYSIS AND COMPARISON OF BIODIESEL SYNTHESIZED FROM HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYST BY MEANS OF PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS

Abstract

Biodiesel is presented as an interesting alternative of green energy and its production has been rising in Brazil. Therefore it is necessary to develop methods that aim the quality control of the biofuel. The goal in this study was to evaluate biodiesel samples, by means of chemometrics, applying the Principal Components Analysis (PCA). The samples were obtained through synthesis using commercial vegetable oil. Eighteen samples synthesized by two different catalysts (KOH and K_2CO_3) were sorted by catalyst, then analyzed separately. After the analysis, it has been possible to segregate biodiesel from the vegetable oil using the first two principal components. Thus, the technique may be an analytical tool for quality control in a way that stands beyond the physical chemistry parameters.

Keywords: biodiesel, chemometrics, PCA.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, observa-se que houve um crescimento da produção de Biodiesel ao longo da última década. Segundo dados da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) foram produzidos, em 2015, um total de 3.937.269 m³ pelas unidades produtoras autorizadas pela ANP, contra apenas 69.002 m³ em 2006 (ANP, 2016).

A obtenção do biodiesel é realizada através de uma reação de transesterificação de um ácido graxo na presença de um álcool e um catalisador, sendo que os mais utilizados são os catalisadores homogêneos alcalinos, como hidróxido de sódio ou potássio, que promovem melhor custo-benefício para produção (LÔBO *et al.*, 2009). Nesse contexto, é necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam analisar a qualidade do biodiesel, tanto para evitar adulterações quanto para o controle de qualidade (PIMENTEL *et al.*, 2006). Análises físico-químicas, entretanto, não são métodos capazes de detectar pequenas quantidades de adulterantes ou contaminantes, assim, a análise multivariada mostra-se necessária como uma nova forma de avaliação. (SOARES *et al.*, 2011).

A quimiometria é uma poderosa ferramenta para análise qualitativa e quantitativa com ampla versatilidade e aplicações. A Análise de Componentes Principais, ou PCA (Principal Components Analysis), é uma técnica quimiométrica bem conhecida e utilizada para redução da dimensionalidade de problemas multivariados, de modo a obter novos eixos ortogonais de coordenadas com apenas as dimensões mais significativas, transformando linearmente as variáveis correlacionadas em variáveis com novos valores em novos eixos cartesianos (VARMUZA e FILZMOSER, 2008).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar, por meio da quimiometria, a conversão e contaminação do biodiesel sintetizado pelos catalisadores KOH e K₂CO₃.

3. METODOLOGIA

Foram utilizados dezoito espectros de infravermelho médio (FTIR) tomados dos produtos da síntese de biodiesel metílico de soja (CONCEIÇÃO, 2012) em diferentes condições de análise, sendo nove análises de biodiesel sintetizado por KOH e nove amostras sintetizadas por K₂CO₃ (identificadas como amostras L e amostras B, respectivamente). A caracterização das amostras foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho Spectrum 100 FT-IR Perkin Elmer.

A aplicação da técnica de PCA permite uma melhor visualização das variáveis obtidas pelo espectro em um plano cartesiano, o que permite a separação das amostras em grupos. O *software* empregado para a análise PCA foi o *Statistica* 12 no qual as amostras foram selecionadas conforme o catalisador utilizado na síntese. As bandas do espectro utilizadas para análise que foram adotadas são mostradas na Tabela 1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizar a análise de componentes principais, utilizando as janelas supracitadas, foi possível notar uma nítida separação entre os pontos representados pelo biodiesel e pelo óleo vegetal no eixo de componentes.

Tabela 1: Regiões do Infravermelho Médio utilizadas neste trabalho (GUZZATO *et al.*, 2012)

Região (cm ⁻¹)	Atribuição	Óleo de soja	Biodiesel de soja
1425-1447	Deformação angular assimétrica CH ₃	Ausente	Presente
1188-1200	Deformação axial ou estiramento O-CH ₃	Ausente	Presente
1370-1400	Grupos O-CH ₂ glicéridos de tri, di ou monoclicéridos	Presente	Ausente
1075-1111	Deformação axial assimétrica O-CH ₂ -C	Presente	Ausente

Para o PCA, nas amostras envolvendo o catalisador homogêneo, conforme a Figura 1, o primeiro eixo de componentes principais, PC1, detém quase toda a variância obtida, de modo que as distâncias neste eixo são as mais significativas. Deste modo, pode-se observar à extrema esquerda o óleo vegetal, enquanto à direita têm-se de modo praticamente colinear os pontos das amostras B1 a B9 e biodiesel padrão BB. Isto indica que o biodiesel sintetizado se assemelha ao biodiesel padrão. O resultado corrobora com o esperado observando a densidade, que está dentro do padrão estipulado para o biodiesel e com os valores de conversão esperados para a reação.

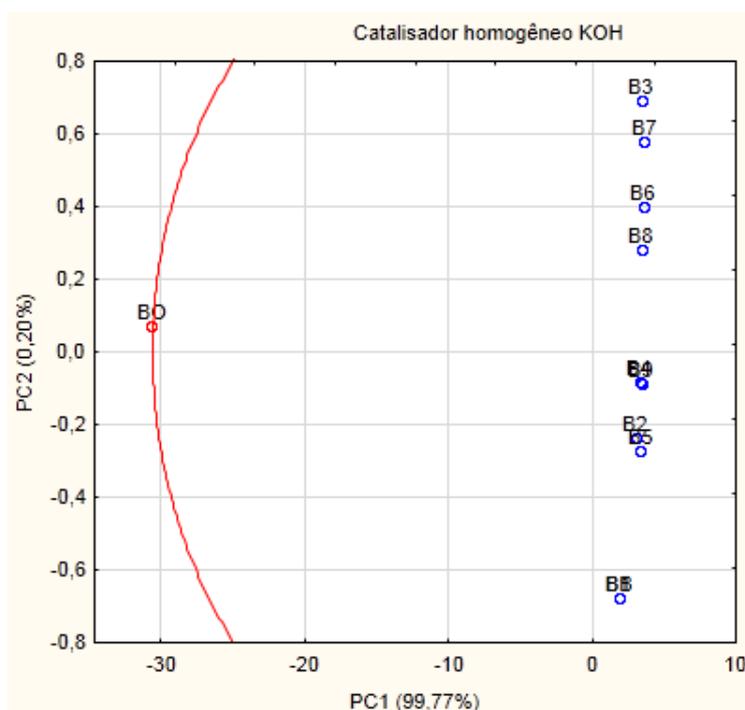


Figura 1: Análise de componentes principais para amostras referentes ao catalisador homogêneo (B1 a B9 – amostras de biodiesel, BO – óleo vegetal e BB – biodiesel padrão).

O resultado do PCA para as amostras de catalisador heterogêneo mostraram-se diferenciadas, apresentando maior espalhamento. Assim como a análise anterior, a primeira componente principal possui grande representação do sistema, de modo que esse eixo também mostra a separação entre o óleo e biodiesel padrão. A projeção dos pontos na PC1 mostram que os pontos L1 e L3 estão próximos ao ponto LO, enquanto L4, L6, L7, L8 e L9 mais próximas do ponto LB, já os pontos L2 e L5 mostram-se intermediários.

De fato, as amostras L1 e L3 apresentaram densidade fora da faixa estipulada para o biodiesel, uma vez que os cálculos convencionais tiveram um rendimento maior que 100%, indicando que reação não sucedeu como deveria. Já as amostras L7, L8 e L9 têm densidade e conversão conforme os parâmetros esperados, se aproximando do ponto correspondente ao biodiesel pela PC1. Para L2, L5 e L6, os dados obtidos estiveram fora das especificações com conversões medianas. Por último, L4 apresentou um rendimento acima de 100%, porém, pode-se notar que o agrupado com as amostras convertermam-se em biodiesel, tendo ocorrido uma provável contaminação.

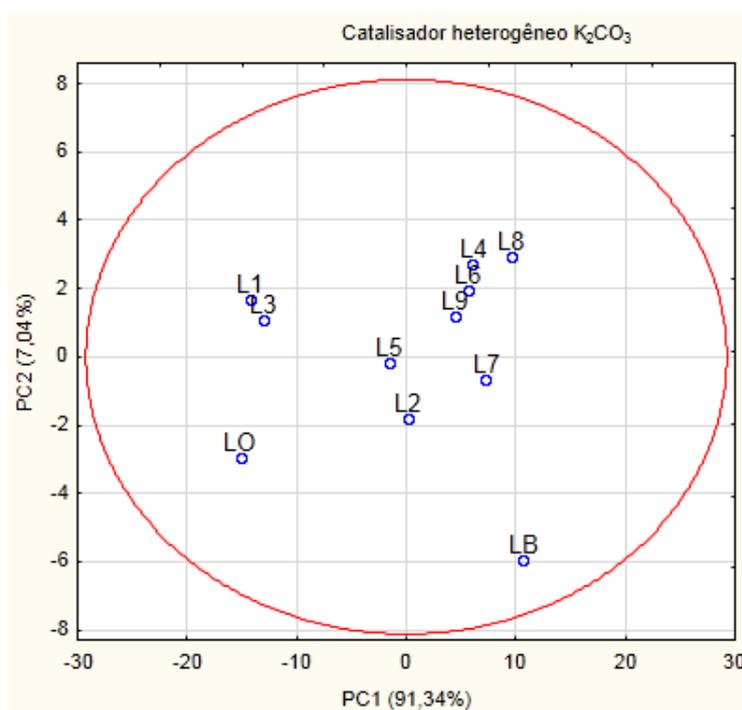


Figura 2: Análise de componentes principais para amostras referentes ao catalisador heterogêneo (L1 a L9 – amostras de biodiesel, LO – óleo vegetal e LB – biodiesel padrão).

5. CONCLUSÕES

A análise de componentes principais (PCA) mostrou-se como um método potencial para avaliar qualitativamente diferentes amostras para o catalisador homogêneo KOH comercial, separando o biodiesel do óleo vegetal em duas regiões opostas. Além disso, permitiu uma melhor compreensão das amostras sintetizadas pelo catalisador heterogêneo K_2CO_3 , que tem maiores diferenças entre si, e mostraram a possibilidade de contaminação, ou má conversão, durante o processo de transesterificação.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura oferecida, a CATE, especialmente aos integrantes do laboratório de modelagem molecular (LabMol), e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em www.anp.gov.br, acesso em junho de 2016.

GUZZATO, R.; DEFFERRARI, D.; REIZNAUTT, Q. B.; CADORE, I. R.; SAMIOS, D. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel** v. 92, p 197–203, 2012.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n° 6, p 1596-1608, 2009.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n° 6, 1401-1406, 2006.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; FILHO, J. G. A. P.; TEIXEIRA, L. S. G. **MicrochemicalJournal**, v.82, p.201-206, 2006.

SOARES, I. P.; RUSSO, R. M. O.; PRATES, R. G. D.; AUGUSTI, R.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. **Química Nova**, v. 34, n° 8, 1439-1442, 2011.

VARMUZA, K.; FILZMOSER, P. **Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics**. 1. ed. USA: CRC Press, 2008. 336p.