



MARIO HENRIQUE MONTAZZOLLI KILLNER

**EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA NIR E DE RMN ¹H DE BAIXO CAMPO NO
MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE
DE DIESEL POR RMN ¹H DE BAIXO CAMPO**

**CAMPINAS
2013**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

MARIO HENRIQUE MONTAZZOLLI KILLNER

EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA NIR E DE RMN ¹H DE BAIXO CAMPO NO
MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE
QUALIDADE DE DIESEL POR RMN ¹H DE BAIXO CAMPO

ORIENTADOR: PROF. DR. JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR MARIO
HENRIQUE MONTAZZOLLI KILLNER, E ORIENTADA PELO PROF.DR. JARBAS JOSÉ
RODRIGUES ROHWEDDER.



Assinatura do Orientador

CAMPINAS
2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

K543e Killner, Mario Henrique Montazzolli (1982-).
Emprego da espectroscopia NIR e de RMN 1H de
baixo campo no monitoramento da reação de
transesterificação para a produção de biodiesel.
Determinação de parâmetros de qualidade de diesel por
RMN 1H de baixo campo / Mario Henrique Montazzolli
Killner. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Jarbas José Rodrigues Rohwedder.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. NIR. 2. RMN. 3. 1H. 4. Biodiesel. 5. Monitoramento
on-line. I. Rohwedder, Jarbas José Rodrigues.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Application of NIR and low-field 1H NMR spectroscopy on the transesterification reaction monitoring to produce biodiesel. Determination of diesel fuel quality parameters with low-field 1H NMR spectroscopy

Palavras-chave em inglês:

NIR
1H NMR
Biodiesel
On-Line Monitoring

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Jarbas José Rodrigues Rohwedder [Orientador]
Boaventura Freire dos Reis
Marco Flôres Ferrão
Cláudio Francisco Tormena
Dosil Pereira Jesus

Data de defesa: 19/04/2013

Programa de pós-graduação: Química

À minha mãe Kátia Killner (*in memoriam*) e ao meu pai Isac Killner que não mediram esforços para eu chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

Ao Professor Jarbas Rohwedder por toda orientação, paciência, apoio e sobretudo amizade em todos estes anos que temos trabalhado juntos.

Ao Professor Benhard Blümich e Ernesto Danieli pela oportunidade, orientação e amizade na Alemanha. Gostaria de agradecer também ao Federico Casanova (da Magritek) pelo apoio.

To Professor Benhard Blümich and Ernesto Danieli for the opportunity, orientation and friendship in Germany. I also would like to thank Federico Casanova (from Magritek) for the supporting.

Aos Professores Celio Pasquini e Cláudio Tormena pela colaboração com o trabalho.

Ao meu pai Isac Killner, minha mãe Kátia Killner (*in memoriam*) e minha Noiva Tatiana Kvint por todo incomensurável apoio e amor.

Aos meus tios Gerson e Sueli por todo apoio e amor, sempre presentes na minha vida.

A todos meus familiares pelo apoio, em especial, Mariana, Sérgio, Júlia, meus avós Lady, Mercedes e Hélio e meus tios Rossi, Sara, Soraia, Chico e Lúcia.

A todos meus amigos, em especial àqueles que muito me ajudaram nestes 4 anos: Luigi Picceli, Maurício Melo, Matheus Niero, Paulo Henrique Março, Thiago Burgo e Willian Oliveira.

Aos amigos Johanes Klar e Oren Smith, pela forte amizade criada em tão pouco tempo.

To my friends Johanes Klar and Oren Smith, by our strong friendship created in a such short period of time.

Aos amigos que muito me ajudaram na Alemanha: Agnes Haber, Netto Marchi, Assueiro Meira, Stefano Lucibello, João Paulo Oliveira, Eduardo Possato, Manfred Gaspers, Vussal Huseinly, Victor Canezin, Matheus Martins, Tyler Meldrum, Geovani Dal-Ri, Gerlind Breuer e Eva Paciok.

To friends that helped me a lot in Germany: Agnes Haber, Netto Marchi, Assueiro Meira, Stefano Lucibello, João Paulo Oliveira, Eduardo Possato, Manfred Gaspers,

Vussal Huseinly, Victor Canezin, Matheus Martins, Tyler Meldrum, Geovani Dal-Ri, Gerlind Breuer e Eva Paciok.

A todos os colegas de trabalho, em especial: Diego Cambaci, Cinthia Baldin, Emanuele Nascimento, Juliana Cortez, Livia Martins, Markus Küppers, Mirla Cidade, Netto Marchi, Ricardo Orlando, Sabrina Schrimmer, Prof. Ivo Milton e Profa. Solange Cadore.

Ao pessoal do RMN que me proporcionaram condições mais que especiais de trabalho, no Brasil: Anderson, Paula e Sônia. Na Alemanha: Markus Küppers e Ines.

To the NMR fellows whom have been supporting me a lot to provide me such nices conditions of work, in Brazil: Anderson, Paula e Sônia. In Germany: Markus Küppers e Ynes.

À Bianca Kazitoris e seus familiares pelo apoio.

A todos os funcionários do **IQ-Unicamp** que muito me ajudaram, em especial: Bel, Gabriela, Mario, Miguel e Pimpim.

À **CAPES** (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida, que possibilitou o desenvolvimento do trabalho.

Ao **DAAD** (*Deutscher Akademischer Austauschdienst*) pela oportunidade de estágio na Alemanha.

Ao **INCTAA** e **FUNCAMP** pelo apoio financeiro ao projeto.

OBRIGADO !!!

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Mario Henrique Montazzolli Killner
Data de Nascimento: 15/12/1982

Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Graduação

Bacharelado em Química
Instituição: Universidade Estadual de Londrina (UEL)
Início: Março/2000 Término: Fevereiro/2004
Orientador: Jéferson Moriconi Cesário

Pós Graduação

Mestrado em Química Analítica
Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Início: Março/2004 Término: Outubro/2007
Orientador: Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Doutorado em Química Analítica
Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Início: Agosto/2009 Término: Abril/2013
Orientador: Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Atuação Profissional

Instituição: Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR)
2006 a 2008 - Vínculo: Servidor Público, Enquadramento Funcional: Químico,
Regime: Dedicção exclusiva.

Produção Científica

Artigos Publicados em Periódicos Internacionais

1) Killner, M.H.M.; Rohwedder, J.J.R.; Pasquini, C.; Fuel, 90 (2011) pages 3268-3273, "A PLS Regression Model Using NIR Spectroscopy for On-Line Monitoring of the Biodiesel Production Reaction".

2) Linck, Y.G.; Killner, M.H.M.; Danieli, E.; Blümich, B.; Applied Magnetic Resonance, 44 (2013) pages 41-53, "Mobile Low-Field ¹H NMR Spectroscopy Desktop Analysis of Biodiesel Production".

Trabalhos em Congressos Nacionais: 7

Trabalhos em Congressos Internacionais: 3

Outros

1º Lugar no Concurso Vestibular da Universidade Estadual de Londrina na Área de Química

RESUMO

EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA NIR E DE RMN ¹H DE BAIXO CAMPO NO MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DE DIESEL POR RMN ¹H DE BAIXO CAMPO.

No presente trabalho foram desenvolvidos novos métodos analíticos empregando espectroscopia **NIR** e de **RMN ¹H**, visando o monitoramento *on-line* da reação de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel e determinação de parâmetros de qualidade de diesel combustível através da espectroscopia de **RMN ¹H**.

Empregando a espectroscopia **NIR** foi utilizada pela primeira vez a região espectral compreendida entre 5928 e 5959 cm⁻¹ para a determinação *on-line*, por meio de um modelo de regressão multivariada, das taxas de conversão dos triglicerídeos provenientes de óleo de soja em ésteres de ácidos graxos (biodiesel). O modelo desenvolvido foi avaliado no monitoramento de duas reações de transesterificação conduzidas a 20 ± 0,2 °C e 55 ± 0,2 °C que apresentaram erros médios de previsão para um conjunto de validação de 0,6 e 1,0% de conversão, respectivamente.

De maneira similar foram desenvolvidos outros 3 métodos analíticos empregando um espectrômetro de **RMN ¹H** de bancada de baixo campo para a determinação das taxas de conversão dos triglicerídeos provenientes do óleo de semente colza em ésteres metílicos de ácidos graxos. O primeiro método utiliza as áreas dos picos dos prótons metoxílicos dos ésteres de ácidos graxos e dos prótons etilênicos da cadeia de ácidos graxos para a determinação direta das taxas de conversão dos triglicerídeos. Um segundo método utiliza um modelo de regressão **PLS** para a determinação das taxas de conversão. Finalmente, o terceiro método emprega os desvios químicos dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase oleica para determinar as taxas de conversão dos triglicerídeos em ésteres.

Outro importante resultado alcançado durante o desenvolvimento do trabalho foi o entendimento da partição das moléculas dos alcoóis (metanol e glicerol) entre as duas fases que constituem o meio reacional durante o processo de transesterificação.

Este fato é importante para compreender melhor o mecanismo de reação de produção de biodiesel, uma vez que a taxa de reação depende da quantidade de metanol e catalisador dissolvidos inicialmente na fase oleica. A possibilidade de identificar os valores da partição dos alcoóis ao final da reação possibilita também o desenvolvimento de técnicas de separação que permitam otimizar a recuperação de biodiesel e metanol em uma planta de produção de biodiesel, refletindo diretamente na redução dos custos.

Modelos de calibração **PLS** empregando espectros de **RNM ¹H** de baixo campo também foram desenvolvidos para a determinação de diversos parâmetros de qualidade de diesel combustível **B5**, como: Massa Específica, Curva de Destilação para 10%, 50%, 85% e 90% de recuperação, Número de Cetano e Ponto de Fulgor. Os espectros foram adquiridos sem qualquer tipo de preparo de amostra ou utilização de padrão interno. Todos os modelos desenvolvidos apresentaram valores de **RMSEP** inferiores às reprodutibilidades das técnicas analíticas empregadas atualmente como referência pelas normas **ASTM** e **ABNT NBR**. A técnica de **RMN ¹H** de baixo campo foi empregada também para a determinação do Teor de Biodiesel nas amostras de diesel combustível, apresentando um erro relativo médio de 2,5% em relação a técnica analítica de referência.

Palavras-chave: Biodiesel, Diesel, NIR; RMN ¹H de Baixo Campo.

ABSTRACT

APPLICATION OF NIR AND LOW-FIELD ^1H NMR SPECTROSCOPY ON THE TRANSESTERIFICATION REACTION MONITORING TO PRODUCE BIODIESEL. DETERMINATION OF DIESEL FUEL QUALITY PARAMETERS WITH LOW-FIELD ^1H NMR SPECTROSCOPY.

The present work reports on the development of new analytical methods, based on **NIR** and ^1H **NMR** spectroscopy, aiming at on-line monitoring of the transesterification reaction of vegetable oils to produce biodiesel, and the determination of quality parameters of diesel fuel applying ^1H **NMR** spectroscopy.

The **NIR** spectral region between 5928 and 5959 cm^{-1} was used for the first time for on-line determination, employing a multivariate model, of the conversion ratio of triglycerides from the soybean oil into fatty acid methyl esters (biodiesel). The developed model was evaluated on the transesterification reaction monitoring of two new reactions carried out at 20 ± 0.2 °C and 55 ± 0.2 °C which showed **RMSEP** of 0.6 and 1.0 %, respectively.

In a similar way 3 analytical methods were developed using a bench-size low-field **NMR** ^1H spectrometer to determine the triglycerides (rapeseed oil) conversion ratios into fatty acid methyl esters. The first method applies the area of the methoxylic protons peak of fatty acid methyl esters and the ethylenic protons peak of fatty acid chain for direct determination of the triglycerides conversion ratios. A second method applies a **PLS** regression model to determine the conversion ratio. finally, a third method applies the hydroxylic protons chemical shift of methanol and glycerol present in the oleic phase to correlate the conversion ratio of triglycerides into esters.

Another important result obtained during the development of this work was the comprehension of partitioning of alcohol molecules (methanol and glycerol) between the two phases that constitute the reactional medium during biodiesel production process. This fact is relevant to understand the reaction mechanism of the biodiesel production, because the reaction rate strongly depends on the methanol and catalyst amount initially dissolved in the oleic phase. Also, the possibility of identification of the alcohols partitioning values at the end of the reaction process helps in the development of new

separation techniques to optimize the biodiesel and methanol recovering in a biodiesel producing plant, directly influencing the process costs.

PLS regression models applying the low-field $^1\text{H NMR}$ spectra were also developed for the determination of different quality parameters of diesel fuel (**B5**), such as: Specific Gravity, Distillation Curve (10%, 50%, 85% e 90% of recovering), Cetane Number and Flash Point. The spectra were acquired without adding any reference compound or sample pre-treatment. All regression models developed showed **RMSEP** values lower than the reproducibility of the analytical techniques used as reference by **ASTM** and **ABNT NBR**. The low-field $^1\text{H NMR}$ technique were also used to determine the biodiesel content in diesel fuel samples, showing a mean relative error of 2.5% in comparison to the standard analytical technique.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	XXIII
LISTA DE TABELAS	XXVII
LISTA DE FIGURAS	XXIX
<u>CAPÍTULO I - Biodiesel</u>	1
I.1 BODIESEL	1
I.1.1 Aspectos Gerais	1
I.1.2 Reação de Transesterificação para a Produção de Biodiesel	3
I.1.3 Controle de Qualidade na Cadeia de Produção de Biodiesel	8
I.1.3.1 Aplicação da Espectroscopia NIR no Monitoramento da Reação de Transesterificação para a produção de Biodiesel	11
I.1.3.2 Aplicação da Espectroscopia de RMN ¹H de Baixo Campo no Monitoramento da Reação de Transesterificação para a produção de Biodiesel	13
I.2 OBJETIVOS	15
I.3 REFERÊNCIAS	16
<u>CAPÍTULO II - Espectroscopia NIR</u>	19
II.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	19
II.1.1 Origem da Interação da Radiação NIR com a Matéria	20
II.1.1.1 Modelo do Oscilador Harmônico	20
II.1.1.2 Modelo Mecânico-Quântico	22
II.1.1.3 Modelo do Oscilador Anarmônico	24

II.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	27
II.2.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	28
II.3 PARTE EXPERIMENTAL	31
II.3.1 Reagentes e Materiais	31
II.3.2 Reações de Transesterificação dos Óleos Vegetais	34
II.3.3 Monitoramento da Reação de Transesterificação com RMN ¹ H de Alto Campo e NIR	34
II.3.4 Calibração PLS	35
II.3.5 Validação do Modelo Proposto	36
II.3.5.1 Estudo da Influência da Temperatura na Aquisição dos Espectros NIR	36
II.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
II.4.1 Determinação da Porcentagem de Conversão dos Triglicerídeos por RMN ¹ H de Alto Campo	37
II.4.2 Análise com Espectroscopia NIR	39
II.4.3 Modelo de Calibração (PLS)	41
II.4.4 Validação do Modelo Proposto	46
II.4.5 Aplicação do Modelo proposto	48
II.5 CONCLUSÕES	49
II.6 REFERÊNCIAS	50
<u>CAPÍTULO III</u> - Espectroscopia de RMN ¹H de Baixo Campo	53
III.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON (RMN ¹H)	53
III.1.1 Spin	53
III.1.2 Efeito Zeeman	55

III.1.3 Deslocamento Químico	56
III.1.4 Instrumentação Utilizada na espectroscopia de RMN ¹ H	58
III.1.4.1 Magneto	59
III.1.4.2 Bobinas de <i>Shim</i>	60
III.1.4.3 Sonda de RMN	61
III.1.4.3.1 Transmissor	61
III.1.4.3.2 Receptor	62
III.1.5 Instrumentação Utilizada na Espectroscopia de RMN ¹ H de Baixo Campo	62
III.2 PARTE EXPERIMENTAL	64
III.2.1 Reagentes e Materiais	64
III.2.2 Reações de Transesterificação	65
III.2.3 Monitoramento <i>On-Line</i> da Reação de Transesterificação	65
III.2.3.1 Calibração Multivariada	68
III.2.3.2 Validação do Modelo PLS	68
III.2.4 Determinação de Parâmetros de Qualidade de Diesel Combustível Empregando RMN ¹ H de Baixo Campo	69
III.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
III.3.1 Monitoramento da Reação de Transesterificação com RMN ¹ H de Baixo Campo	70
III.3.2 Deslocamento dos Prótons Hidroxílicos	75
III.3.3 Monitoramento <i>On-Line</i> da Taxa de conversão dos Triglicerídeos em Ésteres de Ácidos Graxos	79
III.3.3.1 Determinação das Taxas de conversão empregando calibração multivariada (PLS)	82
III.3.3.2 Determinação das Taxas de Conversão através do Deslocamento	85

Químico de OH

III.3.4 Determinação de Parâmetros de Qualidade de Diesel com RMN ¹ H de Baixo Campo	87
III.4 CONCLUSÕES	98
III.5 REFERÊNCIAS	100
<u>CAPÍTULO IV</u> - Conclusões Finais	103
IV.1 AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EMPREGADAS NO TRABALHO	103
IV.2. REFERÊNCIAS	107
<u>APÊNDICE A</u> - Espectros	109
A.1 ESPECTROS NIR	109
A.1.1 Óleo de Soja	109
A.1.2 Biodiesel de Soja	110
A.1.3 Metanol	111
A.1.4 Glicerol	112
A.2 ESPECTROS DE RMN ¹H DE ALTO CAMPO	113
A.2.1 Óleo de Semente Colza	113
A.2.2 Biodiesel de Semente Colza	114
A.2.3 Biodiesel de Semente Colza	115
A.2.4 Diesel Combustível	116
A.2.5 Diesel Combustível B5	117
A.2.6 Metanol	118
A.2.7 Glicerol	119

A.2.8 Solução de Metanol:Glicerol	120
A.2.9 Solução de Metanol:Glicerol com Catalisador Básico	121
A.3 ESPECTROS DE RMN ¹H DE BAIXO CAMPO	122
A.3.1 Óleo de Semente Colza e Biodiesel de Semente Colza	122
A.4 REFERÊNCIA	123

LISTA DE ABREVIATURAS

$\vec{\mu}$ - momento magnético nuclear.

$\vec{\mu}_z$ - momento magnético nuclear na direção de z.

V - Energia Potencial.

λ - Comprimento de onda.

v - Frequência

μ - massa reduzida da molécula diatômica.

σ - constante de blindagem.

h - constante de Planck.

v - número quântico vibracional.

γ - constante magnetogírica do próton.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABNT/NBR - Norma Brasileira Aprovada pela ABNT.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

AOTF - Filtro Óptico-Acústico Sintonizável (do inglês, [*Acousto-optical tunable filter*](#))

ASTM - Sigla do Inglês para *American Society for Testing and Materials*.

B - campo efetivo.

B₀ - Campo Magnético Estático.

B5 - Mistura de Biodiesel e Diesel Mineral Contendo 5% (V/V) de Biodiesel.

BX - Teor de Biodiesel.

c - Velocidade da luz

CCD - Cromatografia de Camada Delgada.

CDCl₃ - Clorofórmio Deuterado.

CG - Cromatografia Gasosa.

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

D_e - Energia de Dissociação da Molécula.

FAME - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (do inglês, *Fatty Acid Methyl Esters*).

FID - Decaimento de Indução Livre (do inglês, *Free Induction Decay*).

Hz - Hertz.

I - Spin.

J - Constante de acoplamento J.

K - Kelvin.

LED - Diodo Emissor de Luz (do inglês, *Light Emission Diode*).

LRNMR - Ressonância Magnética Nuclear de Baixa resolução (do inglês, *Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*).

m - Número quântico magnético associado ao spin nuclear.

ME - Massa Específica.

MeOH - Metanol.

MID - Espectroscopia no Infravermelho Médio (do inglês, *Mid-Infrared Spectroscopy*).

MR-NMR - Espectroscopia de RMN de Média Resolução (do inglês, *Medium-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*).

NBR - Norma Brasileira.

NC - Número de Cetano.

NIR - Espectroscopia no Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared Spectroscopy*).

°C - Grau Celsius.

OH - Grupo Hidroxila do Metanol e Glicerol.

PCA - Análise por Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*).

PF - Ponto de Fulgor.

PLS - Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, *Partial Least Squares Regression*).

PTFE - Politetrafluoretileno.

R² - Coeficiente de Determinação de uma Curva Analítica.

RF - Rádio Frequência.

RMN - Ressonância Magnética Nuclear.

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Próton.

RMSEC - Erro Quadrático Médio da Calibração (do inglês, *Root Mean Square Error of Calibration*).

RMSECV - Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross-Validation*).

RMSEP - Erro Quadrático Médio da Previsão (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*).

S - Teor de Enxofre.

T - Tesla.

T10% - Temperatura de Destilação para 10% de Recuperação.

T50% - Temperatura de Destilação para 50% de Recuperação.

T85% - Temperatura de Destilação para 85% de Recuperação.

T90% - Temperatura de Destilação para 90% de Recuperação.

TD-NMR - Espectroscopia de RMN no Domínio do Tempo (do inglês *Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance*).

TMS - Tetrametilsilano.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.1** – Composição média dos principais ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais. Valores extraídos do trabalho de Ma e Hanna. 3
- Tabela 2.1** – Principais parâmetros dos modelos construídos. Regiões espectrais avaliadas, valores de **RMSEC** e **RMSECV**, e número de componentes principais sugeridas pelo programa computacional para os cinco modelos de calibração avaliados. 43
- Tabela 2.2** – Valores previstos e de referência para as duas reações de transesterificação monitoradas (20 e 55 °C). Onde: V_{ref} = Valor de referência; V_{prev} = Valor previsto; Erro = Erro absoluto; Er = Erro relativo em porcentagem. 47
- Tabela 3.1** - Resultados para os modelos de calibração **PLS** construídos para diferentes parâmetros de qualidade de diesel combustível (**B5**). Onde: R^{2*} =coeficiente de determinação para a calibração; **VLs**=número de variáveis latentes empregadas na etapa de previsão; **Er(%)***=erro médio relativo de previsão em porcentagem. 91
- Tabela 3.2** - Resultados para os modelos de calibração **PLS** construídos para os parâmetros de qualidade de diesel combustível para temperatura de destilação **T85%** e **T90%** de recuperados após processo de seleção de variáveis. Onde: R^{2*} =coeficiente de determinação para a calibração; **VLs**=número de variáveis latentes empregadas na etapa de previsão; **Er(%)***=erro médio relativo de previsão em porcentagem. 92
- Tabela 3.3** - Comparação entre os valores de erro, em termos de **RMSEP**, na determinação dos diferentes parâmetros de qualidade de diesel combustível apresentados pela técnica de **RMN¹H** de baixo campo e as técnicas analíticas de referência, indicadas nas respectivas normas. 93

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Equação geral da reação de transesterificação. 3
- Figura 1.2** – Reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol 4
- Figura 1.3** – Mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo com álcool catalisada por uma base. Onde: **ROH** = álcool e **B** = base 5
- Figura 2.1** - Representação da alteração da energia potencial de uma molécula diatômica de acordo com a alteração do comprimento de ligação (distância interatômica). Centro (poço de potencial, r_e) pode ser entendido como a posição de equilíbrio, com um mínimo de energia. Na região esquerda da **Figura** há uma diminuição da distância interatômica que leva a um aumento contínuo da energia potencial (**V**), de forma semelhante para a região da direita, no entanto, o contínuo aumento de energia é justificado, neste caso, por um aumento da distância interatômica. 21
- Figura 2.2** - Modelo mecânico-quântico da representação da alteração da energia potencial de uma molécula diatômica de acordo com a alteração do comprimento de ligação (distância interatômica). Onde **v** representa os diferentes níveis de energia. 23
- Figura 2.3** - Modelo do oscilador anarmônico para uma molécula diatômica. Onde **D_e** é a energia necessária para que ocorra dissociação da molécula. 24
- Figura 2.4** - a) Desenho de um corte transversal da célula espectroscópica desenvolvida: **1)** Caminho óptico de 2 mm; **2)** Corpo da célula em Teflon[®]; **3)** Parafusos de Teflon[®] vazados, utilizados para prender as janelas de vidro (**4**); **4)** Janelas de vidro; **5)** Parafusos de Teflon[®] utilizados para fixar os tubos de teflon de 1,0 mm de diâmetro para a entrada e saída de amostra no interior da célula. **b)** Foto frontal da célula espectroscópica desenvolvida: **1)** Entrada da amostra; **2)** Saída da amostra; **3)** Caminho óptico. 32
- Figura 2.5** – Esquema da instrumentação utilizada para o monitoramento da reação de transesterificação: **1)** Espectrofotômetro; **2)** Célula espectroscópica; **3)** Bomba peristáltica; **4)** Banho termostatizado; **5)** Balão de três bocas; **6)** Agitador com hélice; **7)** Condensador; **8)** Termômetro digital; **9)** Tubos de Teflon[®], $\varnothing = 1,0$ mm; **10)** Tubo de centrífuga utilizado para a coleta de amostras, através de sucção gerada pela bomba de vácuo; **11)** Bomba a vácuo. 32
- Figura 2.6** - Foto da instrumentação utilizada no trabalho durante o monitoramento da reação de transesterificação. 33

Figura 2.7 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo, onde: prótons vermelhos representam os prótons glicerídicos presentes na molécula de um triglicerídeo e prótons verdes representam os prótons metoxílicos presentes na molécula de um éster metílico de ácido graxo (**FAME**). 38

Figura 2.8 – Espectro de **RMN ¹H** para uma amostra coletada durante o monitoramento da reação de transesterificação do óleo vegetal, onde: **TMS** = tetrametilsilano (0,00 ppm); **me** = prótons metoxílicos (3,67 ppm); **tag** = prótons glicerídicos (4,05 a 4,40 ppm); **CDCl₃** = clorofórmio deuterado (7,27 ppm). O espectro inserido refere-se à ampliação da região espectral compreendida entre 3,55 e 4,45 ppm. 39

Figura 2.9 – Espectro **NIR** obtido durante o monitoramento da reação de transesterificação do óleo de soja. Faixa espectral 4000 a 14000 cm^{-1} (2500 – 714 nm). 40

Figura 2.10 – Espectros **NIR** obtidos para as misturas metanol:hidróxido de sódio, óleo de soja e biodiesel de soja. Os círculos tracejados (**1**, **2**, **3** e **4**) mostram as quatro regiões onde há uma maior diferença espectral entre o óleo e o biodiesel. A Figura inserida mostra uma expansão da regiões **3** e **4**. 41

Figura 2.11 – Espectros **NIR** do Biodiesel e óleo de soja para uma célula com caminho óptico de 2 mm. As faixas de diferentes cores nos espectros mostram cada janela espectral destacadas na **Figura 1.10**, verde, região **1** de 4451 a 4775 cm^{-1} ; marrom, região **2** de 5770 a 5874 cm^{-1} ; roxa, região **3** de 5928 a 5959 cm^{-1} ; lilás, região **4** de 5978 a 6044 cm^{-1} . 42

Figura 2.12 – Espectros **NIR** dos óleos e respectivos biodieseis de amendoim, canola e girassol. 44

Figura 2.13 – **a)** Gráfico de correlação entre o valor previsto por **NIR** e de Referência **RMN ¹H** para o modelo de calibração desenvolvido para o monitoramento da reação de transesterificação para a produção de biodiesel (reação realizada a 20 °C. **b)** O mesmo gráfico anterior ampliando a região de 84 a 102 % de taxa de conversão. 45

Figura 2.14 – Comparação entre os valores previstos pelos modelos **PLS** desenvolvidos com os espectros de **NIR** e os valores de referência determinados por **RMN ¹H** de alto campo. **a)** reação monitorada a 20 °C e **b)** reação monitorada a 55 °C. 47

Figura 2.15 – Aplicação do monitoramento contínuo da reação de transesterificação do óleo de soja a 20 $\pm 0,2$ °C (a) e 55 $\pm 0,2$ °C empregando espectroscopia **NIR**. 48

Figura 3.1 - Principais componentes encontrados em um espectrômetro de RMN ^1H , onde: **1)** magneto responsável por gerar o campo magnético \mathbf{B}_0 . **2)** Bobinas de shimming, responsáveis pelo ajuste fino da homogeneidade do campo magnético \mathbf{B}_0 . **3)** Sinal de excitação de RF aplicado à amostra através da bobina " \mathbf{L}_1 " afim de rotacionar seu momento magnético geralmente no plano \mathbf{xy} . **4)** Sinal de RF adquirido da amostra através da bobina " \mathbf{L}_2 ", sinal do decaimento de indução livre FID (do inglês, Free Induction Decay). **5)** Amostra líquida, contida em um tubo de vidro. 58

Figura 3.2 - Esquema eletrônico utilizado para controle do experimento de RMN, onde: \mathbf{L}_1 e \mathbf{L}_2 são as bobinas de aplicação e aquisição do sinal de RF, respectivamente. \mathbf{C}_m e \mathbf{C}_t são os capacitores de matching e tuning, respectivamente, do sinal aplicado ou adquirido na sonda de RMN. 59

Figura 3.3 - Evolução da tecnologia aplicada à construção dos magnetos utilizados na espectroscopia de RMN. 60

Figura 3.4 - Geometria proposta por Halbach, onde o campo magnético \mathbf{B}_0 é gerado por um conjunto de pequenos ímãs permanentes dispostos de forma a aumentar a homogeneidade do campo \mathbf{B}_0 dentro do cilindro. 63

Figura 3.5 - Célula espectroscópica utilizada para o monitoramento da reação de transesterificação com RMN ^1H de Baixo Campo, onde: **(1)** Entrada do fluxo de amostra através de tubos de Teflon® de 1 mm de diâmetro; **(2)** Corpo da célula de vidro com 5 mm de diâmetro, cujo centro representa a região envolvida pela bobina de RF. 66

Figura 3.6 – Sistema empregado para o monitoramento da reação de transesterificação empregando um espectrômetro de baixo campo KEA². **(1)** Magneto permanente, no interior do qual encontra-se a célula de medida. **(2)** Reator montado a partir de um balão de três bocas, contendo um **(3)** agitador mecânico, um termômetro digital e tubos de Teflon para o transporte da mistura reacional, com auxílio de uma **(4)** bomba peristáltica, para o interior do magneto. 66

Figura 3.7 - Espectro de RMN ^1H de baixo campo de **(I)** óleo de semente colza, **(II)** biodiesel de semente colza, **(III)** metanol e **(IV)** fase inferior do produto da reação de transesterificação após decantação. 70

Figura 3.8 - Espectros de RMN ^1H de baixo campo adquiridos durante o monitoramento da reação de transesterificação do óleo de semente colza. 71

Figura 3.9 – Quatro espectros de RMN ^1H de baixo campo extraídos da **Figura 3.7b** para quatro diferentes tempos de reação: **(a)** os picos **(1)**, **(2)** e **(6)** correspondem aos grupos de prótons comuns tanto para o óleo de semente colza como para o os ésteres de ácidos graxos (biodiesel), **(3)** prótons metílicos do 73

metanol, (4) prótons metoxílicos presentes nos ésteres de ácidos graxos e prótons carbinólicos do glicerol, (5) prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres e (7) prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em glicerol. (b) Região expandida mostrando o deslocamento dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol durante a reação de transesterificação.

Figura 3.10 - Espectro de **RMN ¹H** de alto campo de uma mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de óleo de semente colza (em volume) a qual foi adicionado 50,0 µL de metanol. **74**

Figura 3.11 - Espectro de **RMN ¹H** de alto campo da mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de óleo de semente colza (em volume) para diferentes volumes de metanol adicionado. Nos espectros é destacado os prótons hidroxílicos do metanol. **75**

Figura 3.12 - Concentração relativa dos prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres em função do tempo de reação. **77**

Figura 3.13 - Taxas de conversões da reação de transesterificação monitorada em função do tempo, calculadas através da **Equação 3.13**. **82**

Figura 3.14 - Taxas de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos determinadas através do modelo quimiométrico (**PLS**) construído para o monitoramento da reação. Onde: círculos vermelhos - amostras de validação e círculos pretos - demais amostras não validadas. **84**

Figura 3.15 - Curva analítica desenvolvida para a determinação das taxas de conversões dos triglicerídeos em ésteres metílicos através dos valores de desvios químicos dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres. **86**

Figura 3.16 – Comparação entre o dois métodos utilizados para determinar as taxas de conversões dos triglicerídeos em ésteres, o desvio químico dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres e o método **PLS**. **87**

Figura 3.17 - Espectro de **RMN ¹H** de baixo campo adquirido para uma amostra de diesel combustível B5 obtido no espectrômetro de baixo campo Spinsolve compact NMR spectrometer (Magritek). **88**

Figura 3.18 - Espectro de **RMN ¹H** de baixo campo adquirido para uma amostra de diesel puro (sem adição de biodiesel). As classes de prótons representadas por **A, B, C, D** e **E** são definidas no texto acima. **89**

Figura 3.19 - Comparação entre os valores previstos pelos modelos de calibração **91**

PLS construído a partir dos espectros de **RMN ¹H** de baixo campo e os valores de referência determinados por métodos de referência para **ME, T10%, T50%, NC** e **PF**.

Figura 3.20 - Comparação entre os valores previstos pelos modelos de calibração **PLS** construído a partir dos espectros de **RMN ¹H** de baixo campo e os valores de referência determinados por métodos de referência para **T85%** e **T90%**. 92

Figura 3.21 - Espectro de **RMN ¹H** de baixo campo adquirido de amostras de diesel **B2, B4, B6, B8** e **B10**. O gráfico inserido destaca os prótons metoxílicos e etilênicos do biodiesel. 95

Figura 3.22 - Curva analítica construída para a determinação dos teores de biodiesel (**BX**) em amostras de diesel combustível, os pontos da curva referem-se às áreas dos picos referentes aos prótons metoxílicos dos espectros de cada amostra da **Figura 3.21**. O coeficiente de determinação para a curva de calibração (**R²**) é igual a 0,997. 95

Figura 3.23 - Espectro de **RMN ¹H** de baixo campo adquirido de uma amostra de diesel **B4** para ésteres metílicos e **B5** para ésteres etílicos. O gráfico inserido destaca os prótons metoxílicos (em 3,46 ppm) dos ésteres metílicos e prótons etoxílicos (em 4,00 ppm) dos ésteres etílicos. 97

Figura 4.1 - Espectros de **RMN ¹H** simulados (programa computacional MestreLab®) em função da intensidade do campo magnético. Em alaranjado um espectro de biodiesel de semente colza adquirido com o espectrômetro utilizado neste trabalho (**B₀** = 1 T, frequência de Larmor de 42 MHz). O parâmetro α indica a razão entre o acoplamento J e a diferença típica em frequência para o espectro. 104

- CAPÍTULO I -

Biodiesel

I.1 BIODIESEL

I.1.1 Aspectos Gerais

No final do século XIX o engenheiro alemão Rudolf Diesel utilizou óleo de amendoim para movimentar um dos mais importantes sistemas mecânicos da história da humanidade, o motor de combustão interna a pistões. Em sua homenagem, a fração oleosa mais abundante da primeira fase do refino do petróleo recebeu o nome de Diesel. Naquela época ele dizia “o uso de óleos vegetais para motores pode parecer insignificante atualmente, entretanto, com o passar do tempo, ele pode ter uma importância tão grande quanto o petróleo ou o carvão em nossos dias” [1].

Passados 100 anos o uso de óleos vegetais ganha importância principalmente pelo aumento do preço e redução das reservas de petróleo, além da necessidade de diminuir os impactos ambientais gerados pelo uso de combustíveis fósseis. Entretanto, óleos vegetais contêm ácidos graxos livres, fosfolípidios, esteróis, água, substâncias odorizantes e uma série de outras impurezas que somadas às suas características não desejáveis como alta viscosidade, combustão incompleta, depósito de carbono nos injetores e válvulas e baixa volatilidade, inviabilizam seu uso direto como combustíveis para motores a diesel. Para contornar tais problemas estes óleos são modificados através de reações químicas, das quais a mais importante é a transesterificação produzindo o chamado biodiesel [1-3].

O biodiesel é uma alternativa promissora para a substituição do óleo diesel proveniente do petróleo por ser considerado uma fonte renovável de energia, pois pode

ser obtido a partir de óleos vegetais e gordura animal, além de ser economicamente viável, biodegradável e apresentar níveis de emissão de poluentes menores que o óleo diesel. Outra vantagem que viabiliza sua aplicação são suas características físicas similares ao óleo diesel, o que possibilita seu uso direto em motores movidos a este tipo de combustível [1,4].

Quimicamente os óleos e gorduras são constituídos por moléculas de triglicerídeos que apresentam três ácidos graxos de cadeia longa associados a uma única molécula de glicerol. Estes ácidos graxos diferem no comprimento, no número e na orientação das duplas ligações na cadeia carbônica. Desta forma, o biodiesel é constituído por ésteres alquílicos derivados de ácidos graxos de cadeias carbônicas longas, produzidos a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia curta, onde normalmente metanol e etanol são os mais utilizados [1,4].

Existe uma grande variedade de vegetais que produzem óleos com potencial para serem utilizados na fabricação do biodiesel. Dentre estes, os mais estudados são os óleo extraídos de soja, milho, amendoim, semente de algodão e de girassol e de plantas menos conhecidas no Brasil como crambe e semente colza. Outras fontes de ácidos graxos importantes, atualmente para a produção do biodiesel, são os descartes de gordura animal e óleos vegetais comestíveis, devido ao custo reduzido dessas fontes em relação aos óleos vegetais virgens, uma vez que o custo da matéria-prima compreende aproximadamente cerca de 70-95% do custo operacional total em uma planta de biodiesel. Além disso, o uso deste tipo de matéria-prima oferece uma solução para o problema crescente de descarte doméstico e industrial destes resíduos [5-7].

Óleos provenientes de diferentes fontes apresentam composição diferente de ácidos graxos, como pode ser visto na **Tabela 1.1** [8], sendo possível estabelecer um perfil da composição de um biodiesel com base na matéria prima empregada.

A composição de ácidos graxos da matéria-prima apresenta um papel fundamental nos parâmetros de qualidade do combustível produzido, como por exemplo, o número de cetano, viscosidade e calor de combustão, já que a reação de transesterificação não altera essa composição. Biodieseis produzidos a partir de ácidos graxos de longas cadeias ou com altos índices de saturação apresentam altos índices de cetano, elevados pontos de névoa e causam entupimentos nos bicos dos injetores

de motores movidos à diesel, enquanto que , biodieseis produzidos a partir de ácidos graxos com elevados índices de insaturação apresentam baixos índices de cetano e uma maior tendência à oxidação [9,10].

Tabela 1.1 – Composição média dos principais ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais. Valores extraídos do trabalho de Ma e Hanna [8].

Óleo Vegetal	Composição de Ácidos Graxos, % (m/m)								
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Milho	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48
Algodão	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	1327	0,00	57,51	0,00
Crambe	2,07	0,70	2,09	0,80	1,12	18,86	58,51	9,00	6,85
Amendoim	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93
Semente Colza	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,40	0,00	22,30	8,23
Soja	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31
Girassol	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00

I.1.2 Reação de Transesterificação para a Produção de Biodiesel

Na reação de transesterificação ocorre a substituição de um álcool de um éster por outro, semelhante a um processo de hidrólise, exceto que neste caso a água é substituída pelo álcool. De maneira geral, a reação de transesterificação pode ser representada pela reação mostrada na **Figura 1.1**. Na **Figura 1.2** é mostrada a reação de transesterificação de um triglicerídeo com uso de metanol, reação comumente denominada metanólise [1].

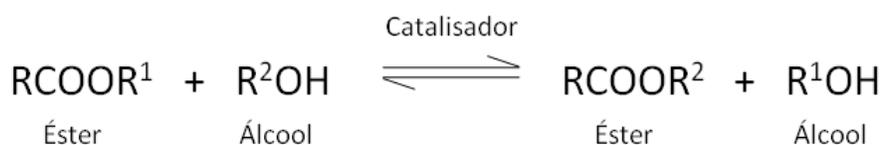


Figura 1.1 – Equação geral da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação de um triglicerídeo produz ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. A reação é reversível e, portanto, depende das concentrações dos reagentes, além disso, ela é normalmente lenta, necessitando da presença de um catalisador para acelerar a conversão.

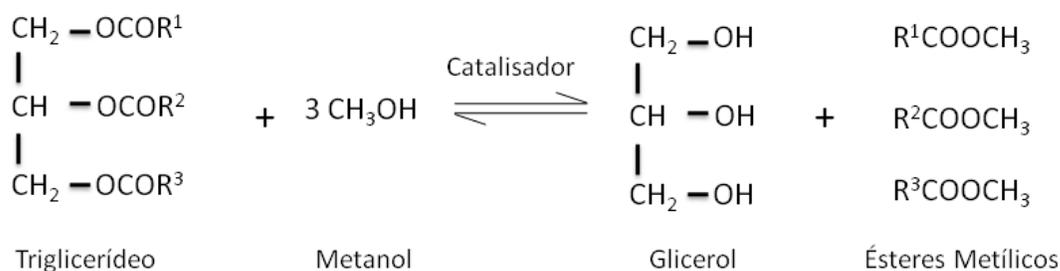


Figura 1.2 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol.

A estequiometria da reação mostra que são necessários 3 mols de metanol para 1 mol do triglicerídeo, e de um catalisador para acelerar a reação. Diversos catalisadores são utilizados tais como ácidos, bases e enzimas. Os mais empregados são os catalisadores básicos como os hidróxidos de sódio e de potássio, os metóxidos de sódio e de potássio mas também podem ser empregados os catalisadores ácidos, como os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. Os catalisadores básicos são normalmente os preferidos, pois apresentam um custo relativamente menor, são menos corrosivos (tendo em vista processos industriais), as reações demandam menos tempo e podem ser realizadas em temperaturas mais baixas (aproximadamente 60 °C) que aquelas observadas para a catalise ácida, que normalmente ocorrem em valores acima de 100 °C [1,11,12].

O mecanismo mais utilizado para explicar a reação de transesterificação envolvendo catalisador básico (**Figura 1.3**) inclui a formação inicial de um alcóxido e do catalisador protonado, devido à reação entre a base e o álcool (**Passo 1**). Posteriormente, ocorre o ataque nucleofílico do íon alcóxido ao carbono carbonílico da molécula do triglicerídeo, o que gera um intermediário tetraédrico (**Passo 2**) da onde serão formados o éster alquílico e o ânion correspondente do diglicerídeo (**Passo 3**).

Finalmente, na última etapa (**Passo 4**) ocorre a desprotonação do catalisador, gerando espécies ativas que darão continuidade ao ciclo catalítico de forma semelhante para o diglicerídeo, formando o monoglicerídeo e mais uma molécula de éster. Por fim, o monoglicerídeo sofre o mesmo mecanismo restando então uma molécula de glicerol e 3 moléculas de ésteres de ácido graxo [12].

Um ponto importante no desenvolvimento da reação de transesterificação é que a reação ocorre em um sistema bifásico, uma vez que a mistura do álcool e a base é pouco miscível no óleo, o que exige uma agitação eficiente para que a reação possa transcorrer dentro de um intervalo de tempo apropriado.

Após a conclusão da reação o excesso dos reagentes, álcool e base além do glicerol, produzidos devem ser separados da mistura de ésteres (biodiesel).

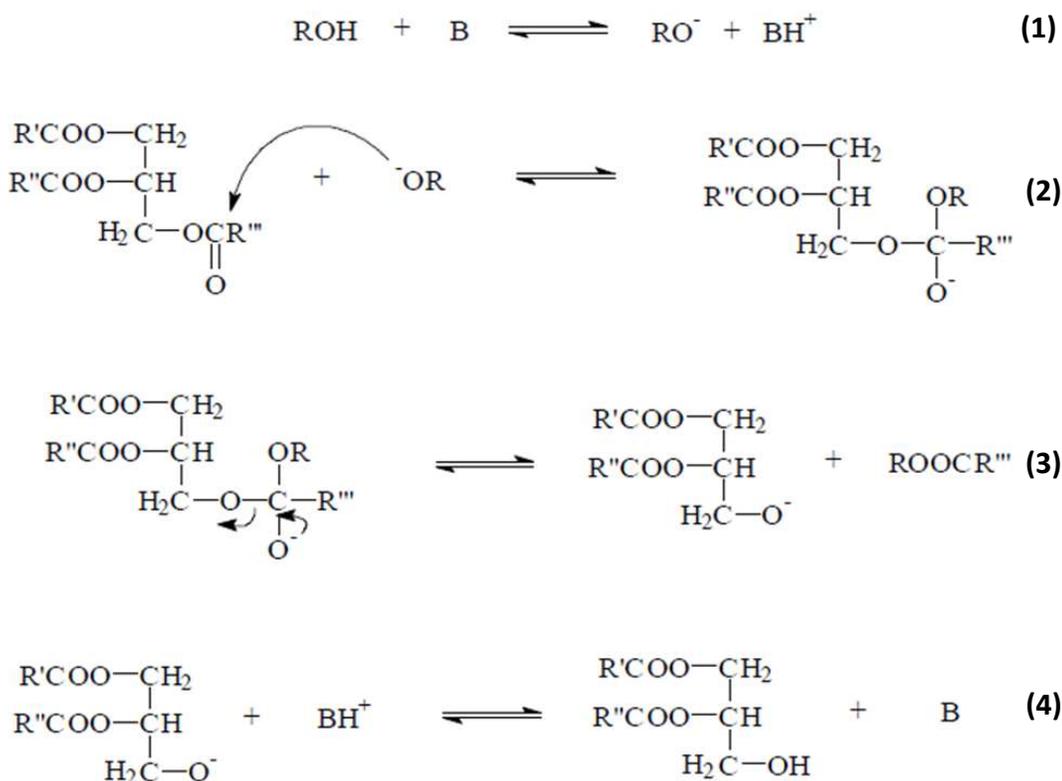


Figura 1.3 – Mecanismo da reação de transesterificação de um triglicerídeo com álcool catalisada por uma base. Onde: **ROH** = álcool e **B** = base [12].

A reação de transesterificação deve ocorrer sob condições controladas, uma vez que baixas concentrações de espécies residuais como triglicerídeos, glicerina ou intermediários da reação, podem causar danos aos motores e levar a um aumento da emissão de fuligem e compostos nocivos [13] como, por exemplo, o glicerol remanescente que quando queimado pode ser convertido a formaldeído ou acetaldeído que são compostos nocivos à saúde [5].

Diversos fatores afetam a reação de transesterificação e, portanto, o seu rendimento. Entre os principais fatores podem ser destacados a presença de ácidos graxos livres e umidade na matéria-prima, o álcool utilizado e sua razão molar em relação aos triglicerídeos, o tempo e temperatura de reação e a velocidade de agitação do meio reacional [14].

A presença de ácidos graxos livres e de água nos óleos e gorduras são parâmetros que podem definir a viabilidade do processo de transesterificação. Para a reação com catálise alcalina a presença de ácidos graxos livres reduz o rendimento da reação, devido à diminuição da concentração do catalisador que é consumido para neutralizar este ácido com a consequente formação de sabão. A presença de água compete com a formação do éster produzindo preferencialmente o ácido graxo (reação de hidrólise) que por sua vez é neutralizado pelo catalisador gerando sabão. A formação de sabão resulta no aumento da viscosidade, formação de géis e no aumento da dificuldade de separação do glicerol formado [8,15].

Para a reação de transesterificação, utilizando gordura animal como fonte de triglicerídeos, *Ma et al.* mostraram em seu trabalho [16] que a presença de água e ácidos graxos livres no sebo da carne bovina devem ser mantidos abaixo de 0,06% e 0,5% (m/m), respectivamente, para a melhor taxa de conversão dos triglicerídeos utilizando a reação de transesterificação com catálise básica.

Existe uma grande quantidade de óleos e gorduras que são descartados após o seu uso como, por exemplo, os óleos empregados em frituras. Estes materiais apresentam um baixo custo e, portanto, são fontes bastante interessantes para a produção do biodiesel. Por outro lado, estes materiais apresentam uma grande quantidade de ácidos graxos livres, o que inviabiliza a produção de biodiesel através da catalise alcalina. Neste caso, é recomendado inicialmente o uso da transesterificação

ácida, onde os ácidos graxos livres são convertidos em ésteres, seguido de um processo alcalino para completar a reação. Este procedimento previne a formação de sabão e os problemas a ele associados na produção do biodiesel [6,7,17,18].

A razão molar entre o álcool e o triglicerídeo é certamente um dos parâmetros mais importantes para obter um bom rendimento da reação de transesterificação. Como se trata de uma reação de equilíbrio, um excesso de álcool deve ser empregado para aumentar o rendimento. Estudos mostram que uma razão molar superior a 6:1 apresenta bons rendimentos sem que afete os valores de acidez, peróxido, saponificação e índice de iodo dos éteres produzidos. Entretanto, um aumento da razão molar entre álcool e óleo dificulta a separação do glicerol, uma vez que ocorre um aumento de sua solubilidade na mistura reacional. Por outro lado um aumento da glicerina em solução desloca a reação no sentido dos reagentes, o que diminui o rendimento da reação. Dessa forma, a transesterificação de triglicerídeos mostra um rendimento máximo para a razão molar de álcool e triglicerídeos entre os valores de 6:1 a 12:1 [1].

O tipo de álcool utilizado também afeta o curso da reação. A reação alcalina empregando etanol dificulta a formação do éster quando comparada com aquela que utiliza metanol. Este problema está relacionado com a formação de emulsão causada, em parte, devido aos intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos que atuam como agentes surfactantes devido à presença, nestas moléculas, de um grupo polar hidroxílico e outro apolar caracterizado pela maior cadeia carbônica (1 carbono a mais que o metanol). Quando a concentração desses intermediários aproxima-se de um fator crítico a emulsão se forma. A maior cadeia carbônica do etanol comparada ao metanol ajuda a estabilizar a emulsão o que dificulta o progresso a reação [1].

A taxa de conversão aumenta com o tempo e a temperatura da reação. Os valores destes dois parâmetros dependem do tipo de óleo ou gordura empregada na reação. De maneira geral empregando-se 1% de NaOH e uma razão molar de 6:1 entre o álcool e o óleo, um rendimento da reação de 95% é obtido para um período de uma hora a uma temperatura próxima de 60 °C [1,8].

I.1.3 Controle de Qualidade na Cadeia de Produção do Biodiesel

Devido às numerosas variáveis que controlam a qualidade e o rendimento do combustível produzido pela reação de transesterificação é de extrema importância o desenvolvimento de novas tecnologias analíticas para a determinação, não apenas dos parâmetros de qualidade do biodiesel produzido, mas também, que atuem desde o controle e seleção da matéria-prima até o controle das condições da reação de transesterificação. Tudo isso visando aumentar a qualidade e quantidade de biodiesel produzido, uma vez que o custo de produção do biodiesel ainda está muito acima do custo de produção do diesel mineral.

Como visto acima, existem dois parâmetros cruciais para a determinação da qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel, sendo eles, o teor de água e a quantidade de ácidos graxos livres presentes. Métodos espectroscópicos simples e robustos utilizando a faixa do **NIR** para a determinação do teor de água são utilizados desde o desenvolvimento da espectroscopia **NIR** na década de 60, como no trabalho pioneiro desenvolvido por *Karl Norris* [19] utilizando a faixa do **NIR** para a determinação direta do teor de água em sementes e grãos.

Existem também na literatura métodos simples para a determinação de ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais, como nos trabalhos de *Muik et. al.* [20], empregando a espectroscopia Raman e de *Man* e *Setiowaty* [21] empregando a espectroscopia no infravermelho médio (**MID**). No entanto, apesar do desenvolvimento de métodos simples e rápidos para a determinação de ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais, ainda hoje, nos laboratórios de análise, é utilizado o método titulométrico, que consome um maior tempo de análise, utiliza reagentes tóxicos e necessita de mão de obra especializada.

Para a obtenção de um combustível de alta qualidade é importante também monitorar a reação de transesterificação, a fim de assegurar que o produto final apresente baixos teores de mono e di-acilgliceróis provenientes de reações incompletas, triacilgliceróis remanescentes que não reagiram, além de glicerol, ácidos graxos livres, álcool (metanol ou etanol, dependendo do processo) e catalisador residuais que não foram devidamente separados.

O monitoramento do processo de transesterificação em tempo real também permite a otimização de parâmetros experimentais da reação, a fim de alcançar maiores taxas de conversão dos triglicerídeos. As técnicas mais amplamente utilizadas para o monitoramento da reação de transesterificação e análise do biodiesel são a Cromatografia Gasosa (**CG**) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (**CLAE**), no entanto, estas técnicas requerem um grande tempo de análise e não são facilmente adaptadas para o monitoramento em tempo real de reações reversíveis como a transesterificação de óleos vegetais [22]. Dessa forma, as técnicas espectroscópicas de análise mostram-se mais apropriadas ao monitoramento da reação de transesterificação de óleos vegetais pelo fato de, em sua maioria, dispensarem o pré-tratamento da amostra e apresentarem um tempo menor de análise, além de serem melhor adaptáveis para aplicações *on-line* e *in situ*.

A primeira aplicação de uma técnica espectroscópica para o monitoramento da reação de transesterificação de óleos vegetais, através da determinação dos valores de rendimento da reação, foi o trabalho de *Gelbard et. al.* [23], apresentado em 1995 e desenvolvido com a utilização de **RMN ¹H** de alto campo. No entanto, a metodologia apresentada depende de pré-tratamento da amostra e utiliza magnetos supercondutores para gerar o campo magnético estático, o que impede sua aplicação direta na linha de produção de biodiesel. Por outro lado, trabalhos desenvolvidos para o monitoramento das taxas de conversão utilizando técnicas espectroscópicas vibracionais como **NIR**, **MID** e espectroscopia Raman [22,24-26] demonstram um maior potencial de aplicação *in situ*, devido à maior velocidade analítica, a não dependência de pré-tratamento de amostras e o menor custo instrumental.

Dentro das técnicas espectroscópicas vibracionais, para utilização *in situ*, a espectroscopia **NIR** merece um especial destaque, por ser uma técnica já consagrada na indústria e por apresentar menor custo e maior simplicidade instrumental quando comparadas às demais técnicas.

Devido ao fato de que o biodiesel pode ser produzido por diferentes processos, através de diferentes matérias-primas, foi necessário implantar uma padronização da qualidade do combustível para assegurar o desempenho de motores movidos a diesel [1]. Em 1992, a Áustria foi o primeiro país no mundo a definir e aprovar padrões de

qualidade para éteres metílicos derivados de óleos vegetais utilizados como combustível em motores do ciclo diesel [27]. Na sequência, outros países europeus também propuseram padrões para assegurar a qualidade deste combustível e uma norma europeia foi criada em 2003 (EN 14214:2003) [28], estabelecendo 25 parâmetros a serem analisados para certificar a qualidade do biodiesel. Estes parâmetros podem ser divididos em dois grupos, onde o primeiro grupo contém apenas parâmetros gerais, semelhantes àqueles empregados em óleo diesel mineral e um segundo grupo que descreve a composição química e a pureza dos ésteres alquílicos de ácidos graxos presentes no combustível [1].

No Brasil, a padronização e regulamentação da qualidade do biodiesel é regulamentada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [29], que estabelece parâmetros de qualidade para o biodiesel bastante similares aos da norma europeia através da Resolução ANP número 7 de 19 de março de 2007 [30].

Devido à sua perfeita miscibilidade, o biodiesel pode ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções e empregado em motores do ciclo diesel sem necessidade de adaptações. Sua aplicação como um combustível alternativo em países da União Europeia vem crescendo a cada ano, sendo utilizado em diferentes proporções com o diesel mineral (mistura denominada **BX**, onde o valor de **X** indica a porcentagem em volume do biodiesel adicionado ao diesel mineral) ou mesmo na forma pura (**B100**). No Brasil, a ANP determinou que no período de 2005 a 2007 o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa, misturado ao óleo diesel mineral na proporção máxima de 2% (**B2**). Em julho de 2008, a adição de biodiesel passou então a ser obrigatória na proporção de 3% (**B3**) e prevista para aumentar em 2013 para 5%, no entanto, a adição de 5% foi antecipada para janeiro de 2010 [29].

Como a maioria dos cenários traçados para o preço internacional do petróleo prevê a continuidade da escalada de preços e de consumo, consolida-se a necessidade de algum combustível alternativo que reduza o consumo de petróleo. Esta necessidade tem levado muitos países, inclusive o Brasil, a investir em programas de produção de óleos vegetais para a substituição do óleo diesel [31], apoiado pela

diminuição dos impactos ambientais gerados pela substituição de combustíveis fósseis por combustíveis oriundos de fontes renováveis.

No Brasil, a produção e o uso do biodiesel propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. A redução das importações de diesel vai resultar numa enorme economia e geração de divisas para o País, além de reduzir também a dependência externa referente ao produto.

Neste cenário, a determinação da qualidade do biodiesel é de extrema importância para a comercialização deste combustível. A produção de combustível com alta qualidade sem problemas operacionais é um pré-requisito para a aceitação do biodiesel no mercado [22].

Dessa forma, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias analíticas rápidas, de baixo custo e que apresentem possibilidade de aplicação diretamente na linha de produção, afim de, melhorar as técnicas de produção utilizadas hoje e assegurar a qualidade do combustível produzido. Assim, como no caso de outros combustíveis a qualidade do biodiesel envolve a determinação de parâmetros físicos e químicos. Entre os principais parâmetros químicos está a determinação de compostos majoritários como ésteres totais, metanol, glicerol, tri, di e monoglicerídeos.

I.1.3.1 Aplicação da Espectroscopia NIR no Monitoramento da Reação de Transesterificação para a produção de Biodiesel

A química analítica moderna caracteriza-se pelo emprego de novas metodologias que possibilitam a determinação de várias espécies simultaneamente, de maneira eficiente e com menor número de etapas de preparo da amostra. Além disso, é importante dispor de técnicas instrumentais que possam obter de forma rápida um grande número de informações sobre a amostra em estudo, possuindo características que permita o seu emprego diretamente na linha de produção. Técnicas baseadas na espectroscopia no infravermelho têm se mostrado muito úteis para esse propósito, principalmente aquelas que operam no infravermelho médio e próximo. O uso da

espectroscopia no infravermelho próximo (**NIR**) vem se destacando frente ao infravermelho médio, devido ao fato de sofrer menos interferência à presença de água e por apresentar a possibilidade da construção de instrumentos de menor custo.

Diversos trabalhos científicos publicados recentemente demonstram o potencial do uso da espectroscopia no infravermelho próximo (**NIR**) aplicado à análise de biodiesel. Tanto para a avaliação da qualidade de óleos utilizados para a produção do combustível [32], como para o monitoramento da reação de transesterificação [13,33,34] e para a determinação de parâmetros de qualidade do combustível produzido [27,35,36].

Uma busca na literatura mostra que o emprego da espectroscopia **NIR** no monitoramento da reação de transesterificação para a produção de biodiesel iniciou-se com *Gerhard Knothe*, através do seu trabalho pioneiro publicado em 1999 [33]. No entanto, muitos anos antes do emprego da técnica no monitoramento da reação para a produção de biodiesel a espectroscopia **NIR** já vinha sendo utilizada no monitoramento da qualidade de óleos vegetais, sementes e até mesmo na reação de transesterificação, como mostrado no trabalho publicado por *Mockel et. al.* [37], onde a técnica é empregada para o monitoramento da reação de transesterificação para a produção de PEG 300 (polietilenoglicol 300).

Quinze anos antes da publicação do trabalho de *Knothe* [33], *Freedman et. al.* [38] já haviam monitorado a reação de transesterificação para a produção de biodiesel através da Cromatografia de Camada Delgada (**CCD**) e Cromatografia Gasosa (**CG**). No entanto, em seu trabalho, *Knothe* optou pela utilização da espectroscopia **NIR** devido às vantagens inerentes à técnica quando comparada com as técnicas cromatográficas, como maior velocidade analítica, dispensa do pré-tratamento da amostra, não ser uma técnica destrutiva e apresentar a possibilidade de aplicação *in situ*.

Em seu trabalho *Knothe* [33] evidencia a existência de duas regiões no espectro **NIR** ($4425-4430\text{ cm}^{-1}$ e 6005 cm^{-1}) aplicáveis para a distinção de óleo de soja e ésteres metílicos de soja, uma vez que os espectros do óleo e biodiesel de soja são muito similares. Já no ano seguinte, em 2000, *Knothe* [34] apresenta a utilização de fibra óptica acoplada a um espectrômetro **NIR** para o monitoramento *off-line* da reação de

transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel. Outro desenvolvimento importante neste trabalho foi a utilização de **RMN ^1H** de alto campo como técnica de calibração primária para a correlação dos valores de conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos com a espectroscopia **NIR**, substituindo a utilização de **CG** para este fim, o que diminui consideravelmente o tempo de análise na etapa de calibração do **NIR**.

Segundo *Knothe* [34], a região de 6005 cm^{-1} pode ser empregada também para distinção dos triglicerídeos de qualquer óleo vegetal e seus respectivos ésteres, o que fez com que outros trabalhos também aparecessem na literatura demonstrando a utilização da espectroscopia **NIR** para o monitoramento da reação de transesterificação de outros óleos vegetais e gorduras animais de maneira similar à proposta por *Knothe* [33,34], no entanto, no melhor do nosso conhecimento *Killner et. al.* [24] foram os primeiros a demonstrar o emprego da espectroscopia **NIR** no monitoramento *on-line* da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

I.1.3.2 Aplicação da Espectroscopia de RMN ^1H de Baixo Campo no Monitoramento da Reação de Transesterificação para a Produção de Biodiesel

Embora a espectroscopia de **RMN ^1H** de alto campo tenha sido a primeira técnica espectroscópica empregada no monitoramento da reação de transesterificação para a produção de biodiesel em 1995 com o trabalho pioneiro publicado por *Gelbard et. al.* [23], somente em 2011 a técnica de **RMN ^1H** de baixo campo foi empregada para o mesmo objetivo, através do trabalho publicado por *Cabeça et. al.* [39].

No entanto, *Cabeça et. al.* [39] utilizaram a técnica de **RMN ^1H** de baixo campo de baixa resolução (**LRNMR**, do Inglês *Low-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*) para o propósito do monitoramento das taxas de conversões dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos (biodiesel), em que as taxas de conversão são

correlacionadas com a medida do tempo de relaxação transversal de cada amostra (T_2) e não através da aquisição de um espectro da amostra.

Uma busca detalhada na literatura mostra que apesar da técnica de **RMN ^1H** de baixo campo de média resolução já ter sido aplicada no monitoramento de processos químicos [40] não foi encontrado relato na literatura de sua aplicação no monitoramento da reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Apenas foram encontrados relatos da possibilidade de sua aplicação pela empresa *Process NMR* desenvolvido por *John Edwards* [41] cujo o instrumento utiliza um eletroímã para a formação do campo magnético estático do espectrômetro.

I.2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicação das técnicas espectroscópicas **NIR** e de **RMN ^1H** de baixo campo no monitoramento *on-line* da reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Além da avaliação da espectroscopia de **RMN ^1H** de baixo campo empregando ímãs permanentes na determinação de alguns parâmetros de qualidade de diesel combustível, como: massa específica, número de cetano, ponto de fulgor, teor de biodiesel e temperatura de destilação para 10%, 50%, 85% e 90% de recuperação.

I.3. REFERÊNCIAS

- [1] Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.; ***Renewable & Sustainable Energy Reviews***, 2006, 10, p. 248-268.
- [2] Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N.; ***Fuel***, 2008, 87, p. 2355-2373.
- [3] Zhang, W. B.; ***Renewable & Sustainable Energy Reviews***, 2012, 16, p. 6048-6058.
- [4] Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; ***Renewable & Sustainable Energy Reviews***, 2007, 11, p. 1300-1311.
- [5] Balat, M.; Balat, Havva; ***Energy Conversion and Management***, 2008, 49, p. 2727-2741.
- [6] Predojević, Z. J.; ***Fuel***, 2008, 87, p. 3522-3528.
- [7] Phan, A. N.; Phan, T. M.; ***Fuel***, 2008, 87, p. 3490-3496.
- [8] Ma, F.; Hanna, M. A.; ***Bioresource Technology***, 1999, 70, p. 1-15.
- [9] Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Pérez, A.; ***Bioresource Technology***, 2009, 100, p. 261-268.
- [10] Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, 2005, 16, p. 1313-1330.
- [11] Arzamendi, G.; Arguinarena, E.; Campo, I.; Gandía, L. M.; ***Chemical Engineering Journal***, 2006, 122, p. 31-40.
- [12] Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; ***J. Braz. Chem. Soc.***, 1998, 9, p. 199-210.
- [13] Zagonel, G. F.; Zamora, P. P.; Ramos, L. P.; ***Talanta***, 2004, 63, p. 1021-1025.
- [14] Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; ***Journal of Bioscience and Bioengineering***, 2001, 92, p. 405-416.
- [15] Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Almeida, J. A.; Schellert, C.; Lohrlein, H. P.; Krause, R.; ***Trans. ASAE***, 2002, 45, p. 525-529.
- [16] Ma, F.; Hanna, M. A.; ***Transactions of the American Society of Agricultural Engineers***, 1998, 41, p. 1261-1264.

-
- [17] Felizardo, P.; Correia, M. J. N.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R.; Bordado, J. M.; **Waste Management**, 2006, 26, p. 487-494.
- [18] Canakci, M.; Gerpen, J. V.; **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, 2001, 44, p. 1429-1436.
- [19] Norris, K. H.; Hart, J. R.; **Journal of Near Spectroscopy**, 1996, 4, p. 23-30.
- [20] Muik, B.; Lendl, B.; Díaz, A. M.; Cañada, N. J. A.; **Analytica Chimica Acta**, 2003, 487, p. 211-220.
- [21] Man, Y. B. C.; Setiowaty, G.; **Food Chemistry**, 1999, 66, p. 109-114.
- [22] Trevisan, M. G.; Garcia, C. M.; Schuchardt, U.; Poppi, R. J.; **Talanta**, 2008, 74, p. 971-976.
- [23] Gelbard, G.; Brès, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. F.; **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1995, 72, p. 1239-1241.
- [24] Killner, M. H. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; **Fuel**, 2011, 90, p. 3268-3273.
- [25] Mahamuni, N. N.; Adewuyi, Y. G.; **Energy and Fuels**, 2009, 23, p. 3773-3782.
- [26] Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; **Energy and Fuels**, 2007, 21, p. 2475-2480.
- [27] Mittelbach, M.; **Biores. Technology**, 1996, 56, p. 7-11.
- [28] **European Standard EN 14214**, CEN – **European Committee for Standardization**, 2003 Brussels, Belgium.
- [29] Website da **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** <http://www.anp.gov.br/>, acessado em março de 2103.
- [30] **RESOLUÇÃO ANP Nº 7**, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.
- [31] Silva, P. R. F.; Freitas, T. F. S.; **Ciência Rural**, 2008, 38, p. 843-851.
- [32] Baptista, P.; Felizardo, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N.; **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, 2008, 16, P. 445-454.
- [33] Knothe, G.; **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1999, 76, p. 795-800.
- [34] Knothe, G.; **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2000, 77, p. 489-493.
- [35] Baptista, P.; Felizardo, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N.; **Talanta**, 2008, 77, p. 144-151.
-

- [36] Lestander, T. A.; Rhén, C.; ***Analyst***, 2005, 130, p. 1182-1189.
- [37] Mockel, W. D.; Thomas, M. P.; ***Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering***, 1992, 1681, p. 220-230.
- [38] Freedman, B.; Pryde, E. H.; Kwolek, W. F.; ***Journal of the American Oil Chemists' Society***, 1984, 61, p. 1215-1220.
- [39] Cabeça, L. F.; Marconcini, L. V.; Mambrini, G. P.; Azeredo, R. B. V.; Colnago, L. A.; ***Energy and Fuels***, 2011, 25, p. 2696-2701.
- [40] Küster, S. K.; Danieli, E.; Blümich, B.; Casanova, F.; ***Physical Chemistry Chemical Physics***, 2011, 13, p. 13172-13176.
- [41] Website da ***Process NMR***, <http://www.process-nmr.com/>, acessado em março de 2013.

- CAPÍTULO II -

Espectroscopia NIR

II.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Espectroscopia é a ciência que estuda as interações da radiação eletromagnética com a matéria. Vários tipos de interações são possíveis e envolvem basicamente a transições entre estados de energia específicos, sendo que estes fenômenos podem ser monitorados através da absorção ou emissão da radiação eletromagnética. Nestes tipos de interação é conveniente considerar a radiação eletromagnética como sendo composta por discretos pacotes de energia que chamamos de fótons. No entanto, a radiação eletromagnética também tem característica de onda, e podemos assim correlacionar a energia de um fóton com seu comprimento de onda e frequência por [1]:

$$E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad \text{Eq. (1.1)}$$

onde,

E = Energia

ν = Frequência

h = Constante de Planck

c = Velocidade da luz

λ = Comprimento de onda.

A espectroscopia **NIR** abrange a região do espectro eletromagnético de 750 a 2500 nm (13300 a 4000 cm^{-1}), assim, apresenta energia suficiente para promover moléculas do seu estado fundamental para diferentes estados vibracionais e rotacionais excitados. Entretanto, a energia é menor que a aquela necessária para a excitação eletrônica nas moléculas (exceto para alguns compostos de terras raras) [2].

A região do **NIR** é muito atrativa para a análise de compostos orgânicos em geral, devido ao fato de que muitas das bandas de absorção observadas nessa região originam-se de sobretons ou combinações de vibrações das ligações carbono-hidrogênio fundamentais presentes no infravermelho médio (**MID**). As vibrações das ligações C-H em diferentes grupos funcionais e em diferentes ambientes químicos conduzem a distintas absorções/transições que resultam em uma contribuição única para os picos de absorção dos ácidos graxos na região do **NIR**. Desta maneira as propriedades físico-química das misturas de ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos podem ser estimadas através do espectro **NIR**. A baixa seletividade devido a sobreposição de bandas dos espectros **NIR**, tornou indispensável o uso de ferramentas quimiométricas para o tratamento dos dados nesta região espectral [3,4].

II.1.1 Origem da Interação da Radiação NIR com a Matéria

II.1.1.1 Modelo do Oscilador Harmônico

Assim como no infravermelho médio, a origem das bandas de absorção no infravermelho próximo por diferentes compostos químicos são oriundas de vibrações moleculares. O melhor entendimento da origem da absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho por uma molécula pode ser ilustrado pelo modelo clássico do oscilador harmônico [5,6].

Se considerarmos uma molécula diatômica como sendo formada por dois átomos esféricos de massa m_1 e m_2 ligados por uma mola de massa desprezível e com frequência de vibração ν e constante de força k , a energia potencial (V) do sistema pode ser extraída da *lei de Hook* e é dada por [6]:

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{Eq. (1.2)}$$

onde,

r = Distância internuclear da ligação.

r_e = Distância internuclear de equilíbrio da ligação.

x = Coordenada de deslocamento interatômico.

Dessa forma, a vibração molecular é acompanhada por variações da energia potencial (V) do sistema em função do deslocamento dos átomos, e assim, a curva de energia potencial (**Figura 2.1**) da molécula possui a forma parabólica com a distribuição de energia simétrica em relação ao comprimento de ligação no equilíbrio (r_e).

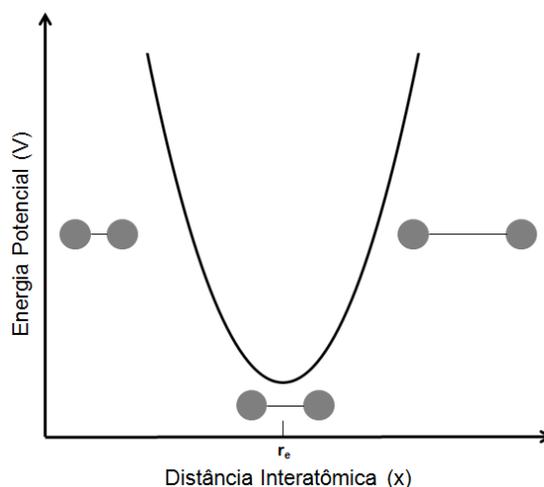


Figura 2.1 - Representação da alteração da energia potencial de uma molécula diatômica de acordo com a alteração do comprimento de ligação (distância interatômica). Centro (poço de potencial, r_e) pode ser entendido como a posição de equilíbrio, com um mínimo de energia. Na região esquerda da **Figura** há uma diminuição da distância interatômica que leva a um aumento contínuo da energia potencial (V), de forma semelhante para a região da direita, no entanto, o contínuo aumento de energia é justificado, neste caso, por um aumento da distância interatômica.

A frequência de vibração da ligação (ν), seguindo o modelo clássico do oscilador harmônico para uma molécula diatômica é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq. (1.3)}$$

onde,

μ = massa reduzida da molécula diatômica, dada por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Eq. (1.4)}$$

II.1.1.2 Modelo Mecânico-Quântico

No final do século XIX dados experimentais mostraram a incompatibilidade do modelo do oscilador harmônico aplicado a moléculas devido ao fato de que a matéria não poderia absorver energia continuamente. Em 1900 Max Planck propôs que "*a energia de um oscilador é descontínua e qualquer alteração de seu estado energético somente pode ocorrer por meios de uma transição entre dois estados energéticos discretos conduzidos pela absorção ou emissão de pacotes de energia discretos chamados quanta; essa ideia ficou conhecida como a teoria quântica. Os diferentes níveis energéticos são distinguidos por números inteiros conhecidos como números quânticos*" [5].

A teoria quântica também nos diz que as absorções de energia podem ocorrer apenas através de níveis energéticos adjacentes, com $\Delta v = \pm 1$. E que essas absorções dependem da interação da radiação eletromagnética oscilante com as vibrações das ligações moleculares. Para que a interação ocorra, no entanto, é necessário que exista um momento elétrico na vibração da ligação, uma vez que, esta interação é elétrica em origem. Dessa forma, moléculas diatômicas homonucleares não apresentarão

absorção de radiação eletromagnética no infravermelho. Isto, no entanto, ocorrerá para ligações polares, onde o movimento de vibração molecular causará a formação de momentos de dipolos induzidos [5].

Assim, para um tratamento mecânico-quântico do modelo do oscilador harmônico, os níveis energéticos discretos permitidos (E_{vib}) para a vibração molecular de uma molécula diatômica são dados por:

$$E_{vib} = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq. (1.5)}$$

onde,

v = número quântico vibracional. Que pode assumir apenas valores inteiros.

Dessa forma, a curva de variação da energia potencial em função do deslocamento interatômico, devido ao movimento vibracional, para uma molécula diatômica assume a forma mostrada na **Figura 2.2**. Onde apenas transições entre níveis energéticos adjacentes são permitidas, além do fato que a diferença de energia entre níveis adjacentes é sempre a mesma [2].

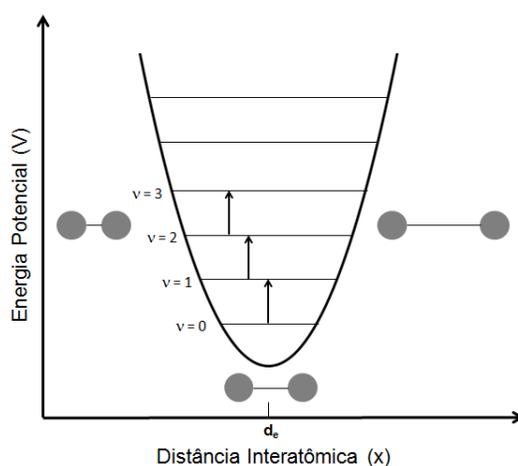


Figura 2.2 - Modelo mecânico-quântico da representação da alteração da energia potencial de uma molécula diatômica de acordo com a alteração do comprimento de ligação (distância interatômica). Onde v representa os diferentes níveis de energia.

II.1.1.3 Modelo do Oscilador Anarmônico

O modelo mecânico-quântico de oscilador harmônico explica relativamente bem as bandas de absorção fundamentais no infravermelho médio (**MID**). No entanto, quando aplicado à espectroscopia **NIR** duas observações experimentais nos dão evidências de que as moléculas não são osciladores harmônicos ideais. Primeiramente, o fato de que os níveis energéticos não são igualmente espaçados. E em segundo, a existência de transições envolvendo sobretons (ex: $v=0 \rightarrow v=2, 3, 4, \dots$) [6].

Assim, um modelo mais realístico para a curva de potencial de uma molécula diatômica em função da distância interatômica pode ser visto na **Figura 2.3**. Para o desenvolvimento deste modelo é levado em consideração alguns comportamentos não ideais (reais) das moléculas, como, por exemplo, a repulsão devido às nuvens eletrônicas quando dois núcleos atômicos aproximam-se. Além da forma diferenciada da curva de potencial para a região da direita (quando dois núcleos afastam-se), devido à dissociação causada quando a molécula assume energia suficiente para dissociar-se [2].

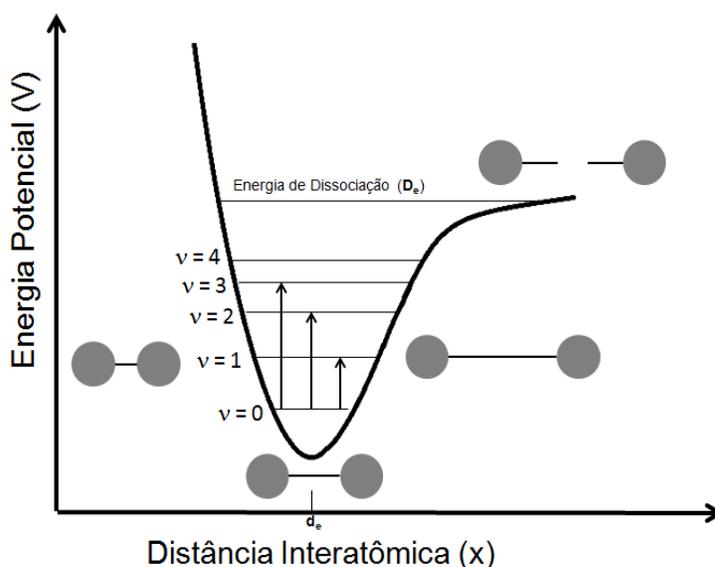


Figura 2.3 - Modelo do oscilador anarmônico para uma molécula diatômica. Onde D_e é a energia necessária para que ocorra dissociação da molécula.

A função que melhor descreve o comportamento do oscilador anarmônico em função da energia potencial é a função de Morse (**Equação 1.6**), onde **a** é uma constante para uma dada molécula e **D_e** é a energia de dissociação da molécula.

$$V = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2 \quad \text{Eq. (1.6)}$$

Quando a **Equação 1.6** é empregada para resolver as funções de onda de uma molécula diatômica os níveis energéticos vibracionais tomam a forma da **Equação 1.7**. Onde X_m é a constante de anarmonicidade da vibração e seus valores variam de 0,005 a 0,05. O modelo quântico do oscilador anarmônico prevê a existência da ocorrência de transições com variação do número quântico vibracional igual ou maior que 2, além da existência da combinação de bandas de vibrações e a diminuição da separação entre níveis energéticos mais altos, que pode ser explicado pela **Equação 1.8**.

$$V = hv\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_m hv\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{Eq. (1.7)}$$

$$\Delta V = hv[1 - (2v + \Delta v + 1)x] \quad \text{Eq. (1.8)}$$

No entanto, embora permitidas, a probabilidade de ocorrência de transições com variação do número quântico vibracional maiores que 1 são bem menores. Segundo *Pasquini* [2] a intensidade de uma dada banda de absorção está associada com a magnitude da alteração de dipolo causado pelo deslocamento dos átomos durante o movimento vibracional e seu grau de anarmonicidade. Ligações químicas envolvendo átomos de hidrogênio e elementos mais pesados como oxigênio, carbono, nitrogênio e

enxofre tendem a apresentar alto grau de anarmonicidade o que resulta em transições vibracionais fundamentais na região do **MID**, favorecendo a ocorrência de bandas de sobretons e combinações com alta intensidade de absorção na região do **NIR**. Entretanto, estas intensidades são da ordem de 10 a 1000 vezes menos intensas na região **NIR** quando comparadas às absorções fundamentais.

Outro fato que corrobora para as baixas intensidades das absorções moleculares na região do **NIR** é que na temperatura ambiente a maioria das moléculas encontram-se no estado fundamental (com número quântico vibracional igual a zero). A razão entre as populações de dois estados de diferente energia é descrita pela lei de Maxwell-Boltzmann, que está representada pela **Equação 1.9**, onde percebe-se que a temperatura ambiente a maior parte das moléculas estará no estado fundamental, e que dessa forma, as transições fundamentais irão predominar.

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\Delta E/kT} \quad \text{Eq. (1.9)}$$

onde,

n_1 = número de moléculas presentes no estado excitado.

n_2 = número de moléculas presentes no estado fundamental.

k = Constante de Boltzmann.

T = Temperatura.

Além das baixas intensidades dos valores de absorções moleculares inerentes à espectroscopia **NIR**, as bandas de absorção são largas uma vez que os diversos modos vibracionais podem absorver em comprimentos de onda muito próximos sendo, dessa forma, essencial a utilização de modelos matemáticos multivariados para o estudo dos espectros **NIR** tais como **PCA** e **PLS** [7].

II.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

O intenso desenvolvimento da informática a partir da década de 70 trouxe consigo a possibilidade de interfaceamento dos instrumentos analíticos utilizados em química com computadores, mudando drasticamente a forma de aquisição e manipulação dos dados obtidos na Química Analítica. Por sua vez, o maior volume de informação gerada e, conseqüentemente, sua complexidade trouxe novos desafios para a correta interpretação destes dados.

Com isso, ao final da década de 60 e início da década seguinte surgiram os trabalhos pioneiros publicados no meio científico por *Jurs et. al.*, *Kowalski et. al.* e *Wangen et. al.* abordando a utilização de ferramentas matemáticas para a análise multivariada dos dados químicos. No entanto, apenas em 1972 o químico Sueco *Svante Wold* foi o primeiro a utilizar o termo quimiometria. E em 1975 o químico e matemático *Bruce R. Kowalski* apresentou a primeira descrição dos conteúdos e objetivos da nova disciplina da química que estava sendo criada, a quimiometria [8].

Apesar de utilizar ferramentas da matemática no seu desenvolvimento a quimiometria é uma disciplina da química, isto é, os problemas que ela se propõe a resolver são originados na química. Segundo *Kowalski* "*as ferramentas quimiométricas são veículos que podem auxiliar os químicos a se moverem mais eficientemente na direção do maior conhecimento*" [9].

A quimiometria pode ser dividida basicamente em duas áreas principais: a classificação multivariada e a calibração multivariada. A calibração multivariada é área que foca-se basicamente na busca por relações entre medidas adquiridas de forma simples, que apresentam um custo reduzido, e medidas que apresentam um custo mais elevado e são mais dispendiosas de tempo e mão de obra, de forma a desenvolver modelos de calibração, em que as medidas de maior custo e mais dispendiosas de tempo possam ser realizadas com alta precisão e exatidão através das medidas de menor custo [10].

A classificação multivariada, no entanto, é dividida em duas áreas, a análise por agrupamentos (do inglês, *Cluster analysis*) e a análise por discriminantes (do inglês,

Discriminant analysis). A análise por agrupamentos faz parte de um primeiro passo na análise quimiométrica, possuindo dessa forma um caráter mais exploratório. Para isso, seu compromisso é a busca por grupos dentro dos dados sem o conhecimento prévio de qualquer estrutura de classe. Já a análise por discriminantes é utilizada para encontrar algoritmos capazes de alocar amostras desconhecidas em grupos de amostras previamente definidos, que possuam algumas características semelhantes [10].

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas duas técnicas quimiométricas. No primeiro caso, a técnica de análise exploratória, empregando a Análise por Componentes Principais (**PCA**, do inglês *Principal Component Analysis*) foi utilizada apenas na avaliação preliminar dos dados. No segundo caso, a técnica de regressão multivariada, utilizando a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (**PLS**, do inglês *Partial Least Squares Regression*) foi empregada para o desenvolvimento da maioria dos modelos de calibração visando a aplicação da espectroscopia **NIR** e de **RMN ¹H** de baixo campo no monitoramento da reação de transesterificação para produção de biodiesel e determinação de alguns parâmetros de qualidade de diesel combustível.

II.2.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O uso na química do **PLS** foi primeiramente introduzido no final da década de 70 pelos grupos de pesquisa de *S. Wold* e *H. Martens*. Entre os métodos de calibração multivariada a Regressão por Mínimos quadrados Parciais é vista como o método mais aplicado e robusto, onde o termo robustez refere-se ao fato de que os parâmetros de calibração que constituem o modelo não são muito alterados quando novas amostras de calibração são retiradas do conjunto amostral [11].

Basicamente, o **PLS** utiliza no seu desenvolvimento combinações lineares das variáveis ao invés das variáveis originais. Diferentemente de outras técnicas essas combinações lineares são formadas por variáveis que apresentam a maior correlação possível com as variáveis de resposta (variáveis independentes), o que simplifica muito

o tratamento matemático. Dessa forma, as combinações lineares das variáveis de calibração estão altamente correlacionadas com as variáveis de resposta e, dessa forma, podem ser empregadas na etapa de previsão do modelo [12].

O desenvolvimento de um modelo de calibração **PLS** é dividido fundamentalmente em três etapas [13]:

- Calibração, na qual os espectros originais das amostras de calibração são empregados para o desenvolvimento de modelos matemáticos que melhor descrevam a variação dos dados espectrais em relação aos valores de referência, sendo estes últimos determinados por técnicas analíticas consideradas padrão para a análise de interesse.

- Validação, na qual é avaliada a robustez dos algoritmos desenvolvidos. Esta avaliação pode ser executada de duas maneiras. Primeiramente avaliando os erros de previsão de amostras que pertencem ao conjunto de calibração, comumente conhecida como validação cruzada ou validação interna e em um segundo caso, avaliando o erro de previsão do modelo desenvolvido quando empregado na determinação de amostras que não pertencentes ao conjunto de calibração, neste caso, conhecida como validação externa.

- Previsão, que consiste na aplicação do modelo a um conjunto de amostras cujo o parâmetro de interesse se deseja determinar.

Assim como no desenvolvimento de modelos matemáticos univariados o julgamento da qualidade do modelo desenvolvido é realizado pela estimativa do erro de previsão do modelo quando aplicado a amostras externas ao conjunto de calibração. Para os modelos desenvolvidos com **PLS** esta estimativa do erro de previsão é feita através da **Equação 1.10**, onde determina-se o Erro Médio Quadrático de Previsão (**RMSEP**, do inglês *Root Mean Square Error of Prediction*).

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{ip} - y_{ir})^2}{n}} \quad \text{Eq. (1.10)}$$

Onde,

y_{ip} = valor estimado pelo modelo **PLS** para o parâmetro da amostra i .

y_{ir} = valor de referência do parâmetro para a amostra i .

n = número de amostras.

II.3 PARTE EXPERIMENTAL

II.3.1 Reagentes e Materiais

Para as reações de transesterificação foram utilizados óleo de soja comercial (Sadia, lote 0809B), com índice de Iodo de 128,30 cg I₂/100g, Índice de saponificação de 193,70 mg KOH/g, teor de água igual a 0,03%, ácidos graxos livres igual a 0,06 %, além de metanol (Fisher Scientific, grau HPLC), hidróxido de sódio (Labsynth, grau P.A.), ácido acético glacial (Merck, grau P.A.) e Sulfato de sódio (Acros, grau P.A.). Para as análises de **RMN ¹H** foi utilizado CDCl₃ (Cambridge Isotope Laboratories) com TMS (0,05% V/V).

Em um estudo exploratório para a aquisição dos espectros **NIR** de amostras de óleos vegetais e seus respectivos biodieseis foram utilizadas células espectroscópicas de quartzo de 1, 2 e 5 mm de caminho óptico. No entanto, uma nova célula espectroscópica em Teflon[®] foi desenvolvida para o monitoramento *on-line* da reação de transesterificação do óleo de soja através da espectroscopia **NIR**. A célula, com caminho óptico de 2,0 mm (volume interno = 0,22 mL), foi projetada para utilização em fluxo. A **Figura 2.4a** mostra um desenho de um corte transversal da célula desenvolvida e a **Figura 1.4b** mostra uma foto frontal da célula.

As reações de transesterificação realizadas no trabalho foram conduzidas em um balão de três bocas com volume de 1000 mL. As três bocas foram devidamente vedadas, com a utilização de rolhas de borracha, após a inserção de uma hélice de agitação, um condensador, um termômetro e três tubos de Teflon[®]. Dois dos três tubos foram utilizados a fim de permitir o fluxo de amostra no interior da célula espectroscópica e o último para permitir a retirada de amostra do interior do balão, para a determinação das quantidades de ésteres produzidos através de **RMN ¹H**. A **Figura 2.5** mostra o esquema da disposição dos equipamentos utilizados e a **Figura 2.6** mostra a foto da instrumentação no trabalho durante o monitoramento da reação de transesterificação.

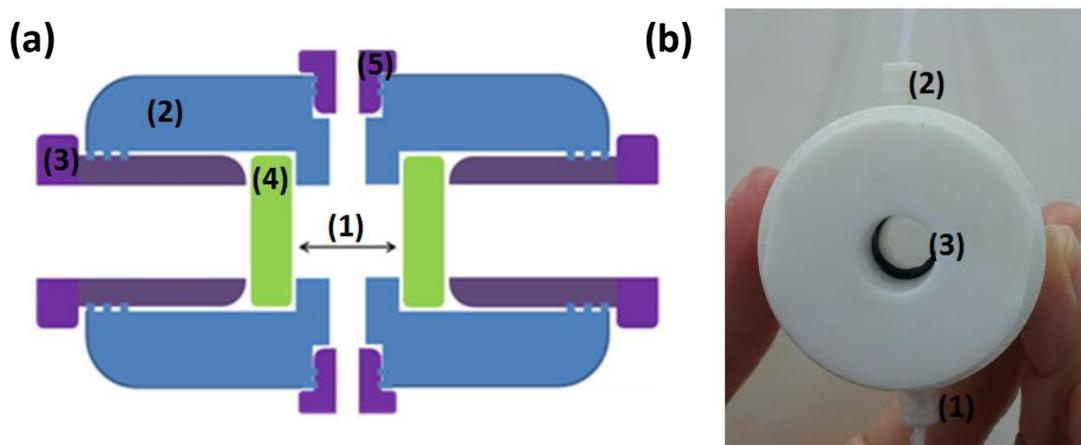


Figura 2.4 - a) Desenho de um corte transversal da célula espectroscópica desenvolvida: 1) Caminho óptico de 2 mm; 2) Corpo da célula em Teflon[®]; 3) Parafusos de Teflon[®] vazados, utilizados para prender as janelas de vidro (4); 4) Janelas de vidro; 5) Parafusos de Teflon[®] utilizados para fixar os tubos de teflon de 1,0 mm de diâmetro para a entrada e saída de amostra no interior da célula. b) Foto frontal da célula espectroscópica desenvolvida: 1) Entrada da amostra; 2) Saída da amostra; 3) Caminho óptico.

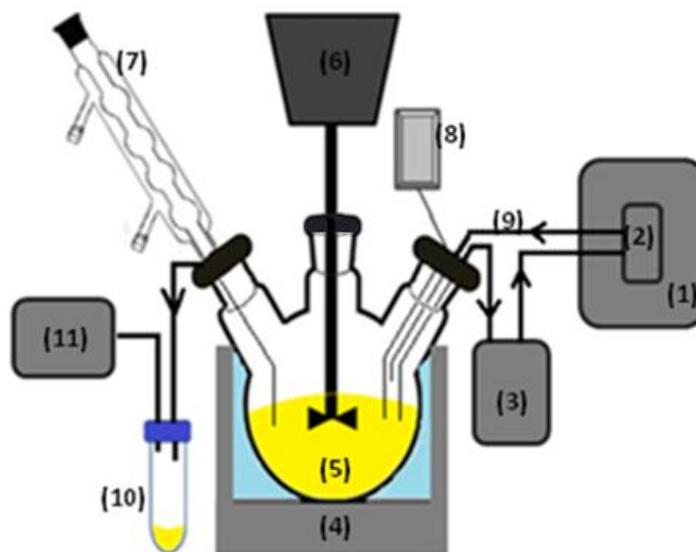


Figura 2.5 – Esquema da instrumentação utilizada para o monitoramento da reação de transesterificação: 1) Espectrofotômetro; 2) Célula espectroscópica; 3) Bomba peristáltica; 4) Banho termostatizado; 5) Balão de três bocas; 6) Agitador com hélice; 7) Condensador; 8) Termômetro digital; 9) Tubos de Teflon[®], $\varnothing = 1,0$ mm; 10) Tubo de centrifuga utilizado para a coleta de amostras, através de sucção gerada pela bomba de vácuo; 11) Bomba a vácuo.



Figura 2.6 - Foto da instrumentação utilizada no trabalho durante o monitoramento da reação de transesterificação.

A fim de manter a temperatura da reação constante foi utilizado um banho termostatizado (4, **Figura 2.5** da marca *Quimis*, modelo Q.214.D2). Uma bomba peristáltica (3, **Figura 2.5** da marca *Ismatec*, modelo 78001-12) foi empregada para promover o fluxo da mistura reacional para o interior da célula espectroscópica. As medidas espectroscópicas de absorvância foram realizadas com auxílio de um espectrofotômetro NIR (1, **Figura 2.5** da marca *ABB Bomem*, modelo MB160D) na região de 4000 a 14000 cm^{-1} com uma resolução média de 4 cm^{-1} , através da utilização da célula espectroscópica desenvolvida. Cada espectro é uma média de 80 varreduras, obtidas durante a passagem da mistura reacional no interior da célula, a uma vazão de 3,0 mL min^{-1} . O espectro do branco foi obtido com a célula seca contendo apenas ar no seu interior. Para a interpretação dos espectros e desenvolvimento dos modelos de calibração foi utilizado o programa computacional *Unscrambler* (*Camo*, versão 9.2).

Para a obtenção dos espectros de **RMN ^1H** de alto campo das misturas reacionais em diferentes tempos de reação foi utilizada uma bomba de vácuo (11, **Figura 2.5** da marca *Primar*, modelo 141), conectada a um tubo de centrífuga (10, **Figura 2.5**) que por sua vez estava ligado à mistura reacional através de um tubo de *Teflon*[®]. O tubo de centrífuga era preenchido com 15 mL da mistura reacional, por sucção, através da redução de pressão em seu interior obtido com auxílio da bomba de

vácuo (11, **Figura 2.5**). Antes de preencher os tubos de centrífuga com a mistura reacional foi adicionado no seu interior 1,5 mL de ácido acético, a fim de neutralizar o NaOH empregado como catalisador básico. Após a homogeneização manual do conteúdo presente no tubo de centrífuga, a mistura foi lavada com água destilada e centrifugada três vezes, onde o sobrenadante (fase orgânica de interesse, também chamada de fase rica em ésteres) era mantido no tubo e a água de lavagem descartada. Assim, o material remanescente no tubo foi rotaevaporado (a 70 °C e - 260 mm Hg) na presença de sulfato de magnésio anidro, para eliminação de metanol e água residual. Dessa forma, 15 mg do produto final foram dissolvidos em 700 µL de CDCl_3 para a aquisição dos espectros de **RMN ^1H** de alto campo com auxílio de um espectrômetro Bruker-250 MHz (*Bruker*, modelo Avance-250 MHz). Todos os espectros de **RMN ^1H** de alto campo são a média de 16 varreduras.

II.3.2 Reações de Transesterificação dos Óleos Vegetais

As diversas reações de transesterificação realizadas foram sempre preparadas através da mistura de 700 mL de óleo de soja, 175 mL de metanol (razão molar de 1:6) e 6,3 g de hidróxido de sódio (1% (m/m) de base em relação ao óleo), previamente dissolvidos no metanol. Neste trabalho, as reações foram preparadas em duas diferentes temperaturas, $20,0 \pm 0,2$ °C e $55,0 \pm 0,2$ °C.

II.3.3 Monitoramento da Reação de Transesterificação com **RMN ^1H** de Alto Campo e NIR

As reações de transesterificação foram monitoradas por até 200 minutos para as reações realizadas a $20,0 \pm 0,2$ °C e até 80 minutos para as reações realizadas a $55,0 \pm 0,2$ °C, através da técnica de **RMN ^1H** de alto campo e **NIR**, cuja contagem de tempo foi iniciada após a adição da mistura metanol:NaOH sob o óleo termostatizado. Foram adquiridos espectros da mistura reacional para obtenção dos espectros **NIR** e **RMN ^1H**

de alto campo nos intervalos de tempo de 4, 8, 14, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 120, 140, 160, 180 e 200 minutos para as reações realizadas a $20,0 \pm 0,2$ °C e em 4, 8, 14, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 minutos para as reações realizadas a $55,0 \pm 0,2$ °C.

Os espectros **NIR** foram obtidos através do fluxo da amostra reacional que circulava pelo interior da célula de medida, sendo que o processo de bombeamento foi iniciado 45 segundos antes do início de cada aquisição espectral, para garantir a representatividade da mistura reacional. Após o término de cada aquisição espectral o fluxo da bomba foi invertido permitindo a entrada de ar na célula de medida. Isto foi feito para evitar a separação da mistura reacional no interior da célula e também para garantir uma limpeza mais eficiente do sistema.

II.3.4 Calibração PLS

Para a construção dos modelos de calibração **PLS** visando a previsão da taxa de conversão dos triglicerídeos em seus respectivos ésteres metílicos, foram realizadas três reações de transesterificação a $20,0 \pm 0,2$ °C. As três reações foram monitoradas através da espectroscopia **NIR** e **RMN ¹H** de alto campo. Assim, os espectros da mistura reacional foram obtidos nos intervalos de tempo descritos anteriormente para ambas as técnicas, e as taxas de conversão dos triglicerídeos determinadas por **RMN ¹H** foram utilizadas para a construção do modelo de calibração multivariado empregando os espectros **NIR**.

Para que a reação realizada a $20,0 \pm 0,2$ °C tivesse sua taxa de conversão próxima a 100 % foi necessário monitorar a reação até 200 min. Neste caso 15 amostras de calibração obtidas nos intervalos de tempo descritos anteriormente foram retiradas para a análise por **RMN ¹H** e simultaneamente foram obtidos os espectros **NIR**.

II.3.5 Validação do Modelo Proposto

Para validar o modelo de calibração desenvolvido duas novas reações de transesterificação foram realizadas nas temperaturas de $20,0 \pm 0,2$ e $55,0 \pm 0,2$ °C. As duas reações foram também monitoradas através da espectroscopia **NIR** e **RMN ¹H** de alto campo, com a obtenção de espectros nos mesmos intervalos de tempo utilizados para a calibração **PLS**.

Dessa forma, foram geradas amostras de validação em duplicata para a temperatura de reação de $20,0 \pm 0,2$ °C e $55,0 \pm 0,2$ °C.

II.3.5.1 Estudo da Influência da Temperatura na Aquisição dos Espectros NIR

Para avaliar a influência da temperatura da mistura reacional no interior da célula de medida no momento da obtenção dos espectros **NIR** o fluxo da mistura reacional foi previamente termostatizado a 20 ± 1 °C empregando uma serpentina de vidro de 66 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno imersa em um banho termostatizado. Os estudos foram realizados empregando duas novas reações de transesterificação preparadas a $20,0 \pm 0,2$ e $55,0 \pm 0,2$ °C. Neste caso, cinco espectros foram obtidos nos intervalos de tempo de 8, 14, 20, 50 e 70 minutos.

II.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.4.1 Determinação da Porcentagem de Conversão dos Triglicerídeos por RMN ^1H de Alto Campo

A espectroscopia de **RMN ^1H** de alto campo foi utilizada como técnica primária para a determinação das porcentagens de conversão dos glicerídeos presentes no óleo vegetal em ésteres metílicos durante a reação de transesterificação. Estes valores foram empregados posteriormente para a construção do modelo de calibração empregando a espectroscopia **NIR**.

Para a determinação dos valores de conversão através da técnica de **RMN ^1H** são necessários os cálculos dos valores das integrais dos picos dos prótons glicerídicos, presentes nos tri, di e monoglicerídeos, e dos prótons metoxílicos, presentes nos ésteres metílicos. A partir destes valores é possível o cálculo da porcentagem de conversão (C_{me}) dos glicerídeos em ésteres metílicos através da **Equação 1.11** proposta por *Gerhard Knothe* [14]:

$$C_{me} = \frac{5 \times I_{me}}{(5 \times I_{me}) + (9 \times I_{tag})} \quad \text{Eq.(1.11)}$$

Onde,

I_{me} = valor encontrado para a integração do pico referente aos prótons metoxílicos (três prótons com absorção em 3,67 ppm).

I_{tag} = valor encontrado para a integração dos picos referentes aos prótons glicerídicos (cinco prótons com absorção entre 4,05 e 4,40 ppm) presentes nos tri, di e monoglicerídeos do óleo vegetal.

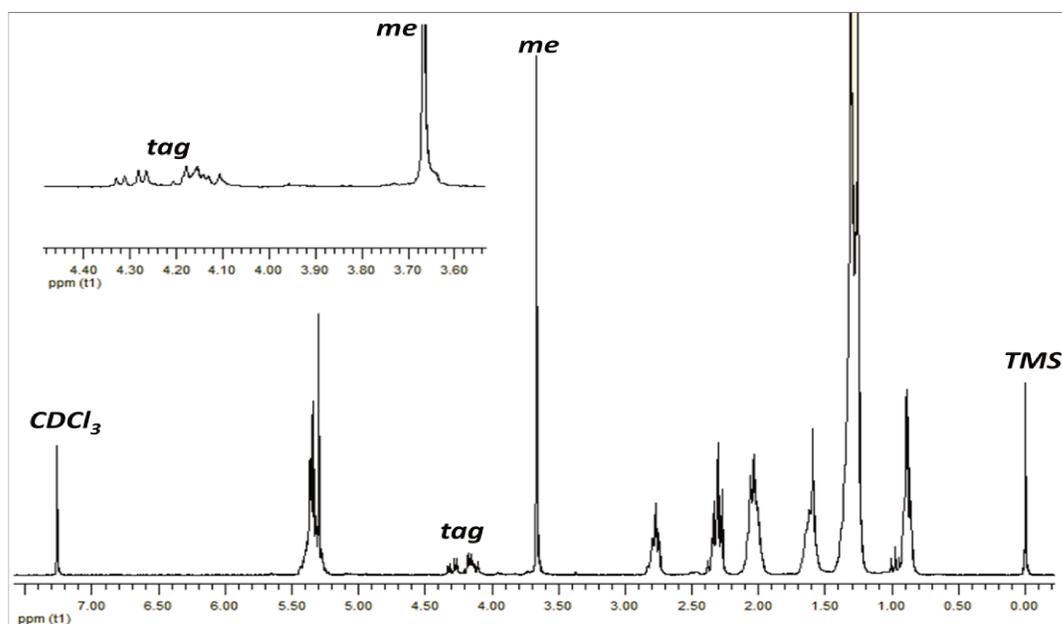


Figura 2.8 – Espectro de **RMN ¹H** de alto campo (250 MHz) para uma amostra coletada durante o monitoramento da reação de transesterificação do óleo vegetal, onde: **TMS** = tetrametilsilano (0,00 ppm); **me** = prótons metoxílicos (3,67 ppm); **tag** = prótons glicéricos (4,05 a 4,40 ppm); **CDCl₃** = clorofórmio deuterado (7,27 ppm). O espectro inserido refere-se à ampliação da região espectral compreendida entre 3,55 e 4,45 ppm.

II.4.2 Análise com espectroscopia NIR

Em um estudo exploratório foram adquiridos espectros **NIR** do óleo de soja, biodiesel de soja e metanol, a fim de simular as condições de análise do monitoramento da reação de transesterificação e, dessa forma, avaliar o melhor comprimento do caminho óptico para o desenvolvimento de uma célula espectroscópica para utilização em fluxo para o monitoramento *on-line* da reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Células espectroscópicas de 1, 2, 4 e 5 mm de comprimento do caminho óptico foram avaliadas e os melhores resultados, em termos de intensidade de absorção para a região espectral de interesse (4450 cm⁻¹ e 9000 cm⁻¹) foram adquiridos com a utilização de uma célula com caminho óptico de 2 mm.

A **Figura 2.9** mostra um espectro **NIR** obtido durante o monitoramento da reação de transesterificação do óleo de soja. As regiões localizadas nos extremos do espectro foram retiradas devido ao altos valores de absorção para regiões espectrais com números de onda inferiores a 4450 cm^{-1} . A região com números de onda superiores a 9000 cm^{-1} foram eliminadas devido a pouca informação espectral e também devido à elevada razão sinal/ruído. Assim, os demais espectros foram coletados na faixa espectral localizada entre 4450 cm^{-1} e 9000 cm^{-1} .

Inicialmente foi feita uma avaliação da região espectral que poderia ser empregada para o desenvolvimento dos modelos de calibração. Para tanto, foi feita uma comparação dos espectros puros do óleo vegetal, biodiesel de soja e da mistura metanol:hidróxido de sódio, na mesma concentração utilizada para a reação de transesterificação. A **Figura 2.10** mostra os espectros obtidos onde quatro regiões mostram-se inicialmente promissoras para o desenvolvimento do trabalho devido às maiores diferenças espectrais observadas entre o óleo de soja e o biodiesel de soja nessas regiões.

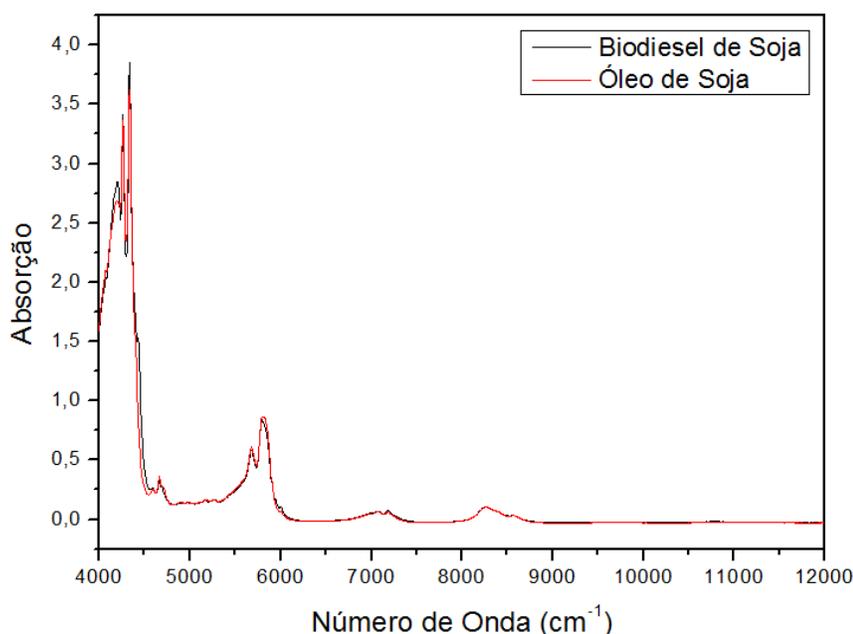


Figura 2.9 – Espectro **NIR** obtido durante o monitoramento da reação de transesterificação do óleo de soja. Faixa espectral 4000 a 14000 cm^{-1} ($2500 - 714\text{ nm}$).

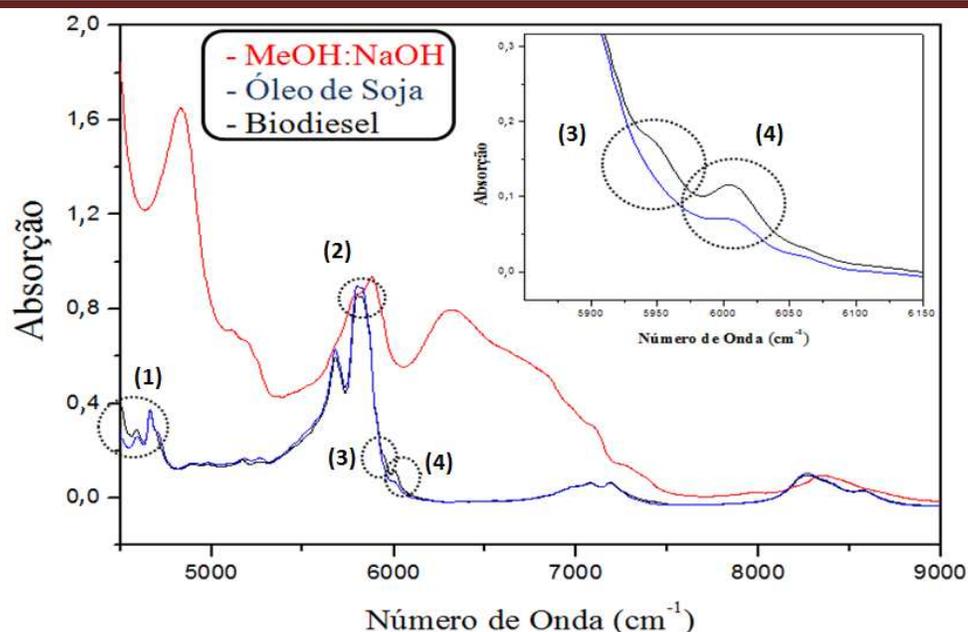


Figura 2.10 – Espectros **NIR** obtidos para as misturas metanol:hidróxido de sódio, óleo de soja e biodiesel de soja. Os círculos tracejados (1, 2, 3 e 4) mostram as quatro regiões onde há uma maior diferença espectral entre o óleo e o biodiesel. A Figura inserida mostra uma expansão das regiões 3 e 4.

II.4.3 Modelo de Calibração (PLS)

Para a construção do modelo de calibração a partir do monitoramento da reação de transesterificação foi utilizada a temperatura de 20 °C. Isto foi feito para permitir a obtenção de dados de conversão da reação de transesterificação entre 60 a 100 %, uma vez que, para a temperatura usualmente empregada na indústria, entre 50 e 60 °C, os valores de conversão de óleo em éster, para o tempo de reação de 4 minutos, eram superiores a 90 % o que restringiria a faixa de calibração. O monitoramento da reação para tempos inferiores a 4 minutos eram impraticáveis devido aos procedimentos necessários para a coleta e preparo da amostra para a análise por **RMN ¹H** de alto campo.

As taxas de conversão determinadas por **RMN ¹H**, para os intervalos de tempos compreendidos entre 4 a 200 min, foram utilizadas para o desenvolvimento de um modelo de calibração **PLS**. Os espectros **NIR** foram obtidos nos mesmos intervalos de tempo empregados para a coleta das amostras analisadas por **RMN ¹H**.

Para o desenvolvimento do modelo de calibração, foram avaliadas cinco diferentes regiões espectrais (ou janelas espectrais). Quatro modelos desenvolvidos referem-se às regiões **1**, **2**, **3** e **4** mostrados na **Figura 2.10** e o quinto modelo refere-se à combinação destas quatro regiões. A **Figura 2.11**, mostrada os espectros de biodiesel e óleo de soja e destaca as quatro regiões espectrais empregadas para a construção dos modelos de calibração por **PLS**. O uso de toda região espectral resultou em modelos de calibração cujos valores de erro de calibração e validação foram sempre superiores aqueles observados para as regiões indicadas na **Figura 2.11**.

A **Tabela 2.1** mostra os valores de erro médio quadrado de calibração (**RMSEC**, do inglês *Root Mean Square Error of Calibration*) e de validação (**RMSECV**, do inglês *Root Mean Square Error of Cross-Validation*) e o número ótimo de variáveis latentes empregadas para cada uma das faixas espectrais estudadas.

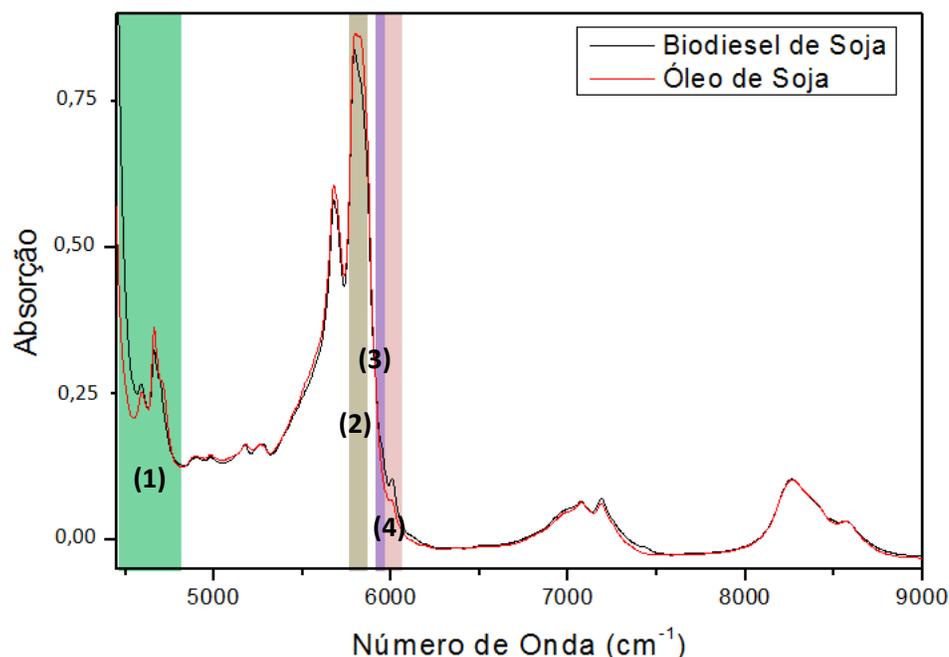


Figura 2.11 – Espectros **NIR** do Biodiesel e óleo de soja para uma célula com caminho óptico de 2 mm. As faixas de diferentes cores nos espectros mostram cada janela espectral destacadas na **Figura 2.10**, verde, região **1** de 4451 a 4775 cm^{-1} ; marrom, região **2** de 5770 a 5874 cm^{-1} ; roxa, região **3** de 5928 a 5959 cm^{-1} ; lilás, região **4** de 5978 a 6044 cm^{-1} .

Tabela 2.1 – Principais parâmetros dos modelos construídos. Regiões espectrais avaliadas, valores de **RMSEC** e **RMSECV**, e número de componentes principais sugeridas pelo programa computacional para os cinco modelos de calibração avaliados.

Modelo	Reg. Utilizada (cm ⁻¹)	PCs	RMSEC (% Conv.)*	RMSECV (% Conv.)*
Reg. 1	4451-4775	2	1,32	1,80
Reg. 2	5770-5874	2	2,44	3,86
Reg. 3	5928-5959	1	1,09	1,32
Reg. 4	5978-6044	2	1,66	2,08
Reg. 1,2,3,4	1 + 2 + 3 + 4	3	1,12	1,56

*Porcentagem de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

A região **3** (**Figura 2.11**), que correspondem ao primeiro sobretom do estiramento C-H para ligações CH₂ e CH₃ [15], mostra-se mais interessante para o desenvolvimento do trabalho, uma vez que, o modelo construído empregando esta região apresenta os menores valores de **RMSEC** e **RMSECV** quando comparados aos valores de erros observados para os demais modelos. Isto provavelmente deve-se a diferença espectral observada nesta região para o óleo de soja e o biodiesel de soja, como pode ser melhor observado no detalhe inserido na **Figura 2.10**, que destaca a região **3** e **4**. Além disso, nessa região observa-se também uma redução da absorção da mistura metanol:NaOH. É importante considerar que o espectro de absorção da mistura metanol:NaOH mostrado na **Figura 2.10**, foi obtido com a célula espectroscópica totalmente preenchida com a mistura e, desta forma, a comparação tem caráter apenas qualitativo, Na mistura reacional isto equivale a apenas 20% do volume total e, portanto, as bandas de absorção serão reduzidas 5 vezes, tendo assim menor influência na região selecionada.

A região **4**, com máximo em 6005 cm⁻¹, foi utilizada por *Knothe* [14,16] para a determinação das taxas de conversão dos glicerídeos, no entanto, a região **3**, correspondente à banda de absorção com máximo em 5940 cm⁻¹, mostra-se mais atrativa que a banda utilizada por *Knothe*, devido aos menores valores de **RMSEC** e

RMSECV, além do menor número de componentes principais sugeridas pelo modelo desenvolvido com a região **3**. O fato pode ser explicado atribuindo a banda com máximo de absorção em 5940 cm^{-1} ao primeiro sobretom do estiramento C-H para ligações CH_3 em carbonos metoxílicos. Esta região apresenta uma banda de absorção apenas para o biodiesel de soja (ésteres dos triglicerídeos) e não para o óleo de soja (triglicerídeos) como a região sugerida por *Knothe* [14], onde o óleo também apresenta uma banda de absorção. Este fato foi também confirmado pela análise dos espectros **NIR** dos óleos e respectivos biodieseis de amendoim, canola e girassol (**Figura 2.12**), indicando que esta região pode ser utilizada para o monitoramento da reação de transesterificação destes óleos.

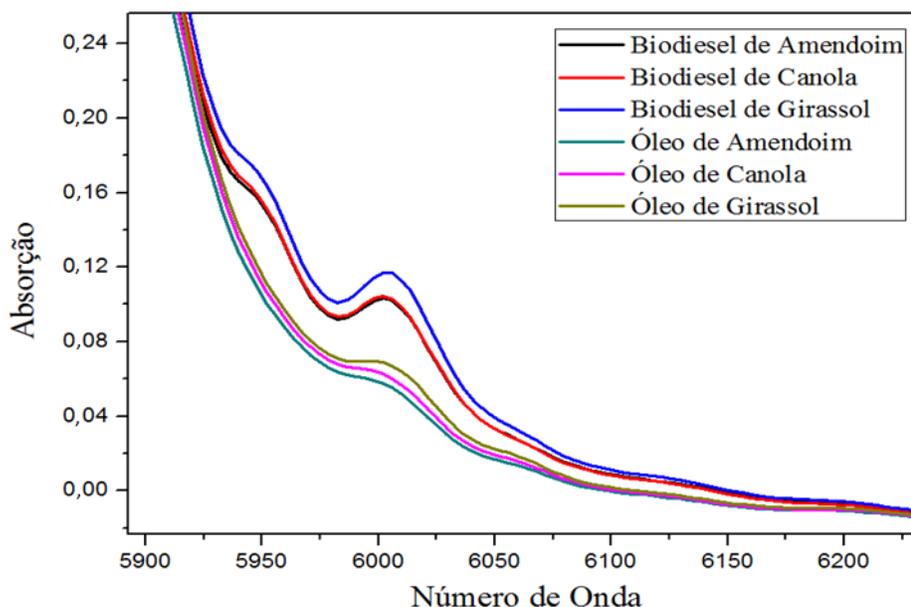


Figura 2.12 – Espectros **NIR** dos óleos e respectivos biodieseis de amendoim, canola e girassol.

Assim, as regiões **1**, **2** e **4** (**Figura 2.11**), além da combinação das quatro regiões, não foram utilizadas no trabalho devido aos maiores valores de **RMSEC** e **RMSECV** encontrados para os modelos multivariados construídos. Para as regiões **1** e **2** os maiores valores de erro pode ser explicado pela maior absorção da mistura metanol:NaOH.

Dessa forma, os modelos de calibração utilizados neste trabalho foram construídos a partir da região espectral compreendida entre 5928 e 5959 cm^{-1} (região **3**, **Figura 2.11**). O melhor modelo construído apresentou R^2 igual a 0,991 e 0,983 para o modelo de calibração e de validação cruzada, respectivamente e valores de **RMSEC** igual a 1,09 % de conversão e **RMSECV** igual a 1,32 % de conversão.

A **Figura 2.13** mostra a curva de calibração desenvolvida com **PLS** para as 15 amostras de calibração. O valor de R^2 igual a 0,99 indica a alta correlação entre os dados da espectroscopia **NIR** em comparação com os dados obtidos com a espectroscopia de **RMN ^1H** de alto campo (método utilizado como referência).

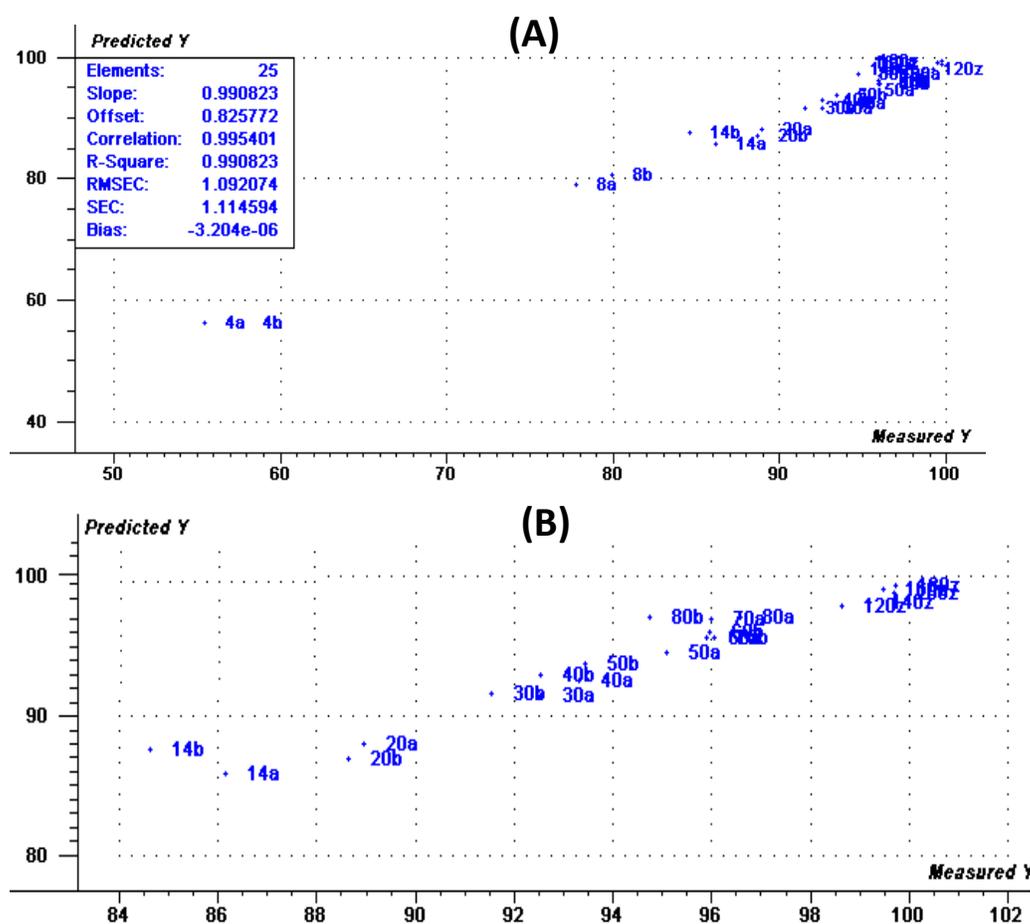


Figura 2.13 – **a)** Gráfico de correlação entre o valor previsto por **NIR** e de Referência **RMN ^1H** para o modelo de calibração desenvolvido para o monitoramento da reação de transesterificação para a produção de biodiesel (reação realizada a 20 °C). **b)** O mesmo gráfico anterior ampliando a região de 84 a 102 % de taxa de conversão.

II.4.4 Validação do Modelo Proposto

A validação do modelo de calibração construído foi realizada a partir de dados de conversão para duas novas reações de transesterificação, uma realizada a 20 °C e outra a 55 °C. A finalidade da segunda reação é verificar a possibilidade de utilizar o modelo de calibração construído a partir dos dados da reação a 20 °C para prever a taxa de conversão de reações realizadas em temperaturas mais elevadas, semelhante àquela empregada na indústria. É importante considerar que independente da temperatura do meio reacional o espectro desta mesma mistura é obtida na temperatura ambiente. Isto ocorre por que a tubulação de Teflon® utilizada para a transferência da mistura reacional do balão de reação para a célula de medida apresenta diâmetro interno de 1 mm e comprimento de 50 cm, permitindo que a temperatura da mistura reacional alcance a temperatura ambiente, climatizado a 25 ± 1 °C durante os experimentos, antes de preencher a célula de medida. Este fato foi confirmado através da medida de temperatura da mistura reacional na saída da célula espectrofotométrica utilizando um termômetro digital. Além disso, foi também avaliado o uso de uma bobina de vidro de 2 mm de diâmetro e 72 cm de comprimento, colocada no percurso situado entre o balão de reação e a célula de medida, mergulhada em um banho termostatizado a 25 ± 1 °C, visando controlar a temperatura da mistura reacional no momento da aquisição do espectro NIR. Neste caso, não houve diferença significativa com 95% de confiança entre os resultados de previsão com ou sem o uso da bobina de vidro.

A **Tabela 2.2** e a **Figura 2.14** mostram os valores previstos para porcentagem de conversão do óleo em éster empregando o modelo construído a partir dos espectros **NIR** e os valores determinados através da **RMN ¹H** de alto campo para as amostras de validação e seus respectivos erros de previsão. Os valores de **RMSEP** encontrados foram 0,74 e 1,27 (% de conversão) para as reações de transesterificação monitoradas a 20 e 55 °C, respectivamente.

Tabela 2.2 – Valores previstos e de referência para as duas reações de transesterificação monitoradas (20 e 55 °C). Onde: V_{ref} = Valor de referência; V_{prev} = Valor previsto; Erro = Erro absoluto; Er = Erro relativo em porcentagem.

20 °C	V_{ref}	V_{prev}	Erro	Er (%)	55 °C	V_{ref}	V_{prev}	Erro	Er (%)
Tempo	(1H RMN)	(NIR)	% Conv.		Tempo	(1H RMN)	(NIR)	% Conv.	
(min)	% Conv.	% Conv.			(min)	% Conv.	% Conv.		
4	62,00	62,57	0,57	0,91	4	94,01	93,43	0,58	0,62
8	79,78	78,98	0,80	1,00	8	97,03	96,31	0,72	0,75
14	86,28	86,28	0,00	0,00	14	96,75	96,98	0,22	0,23
20	89,49	89,44	0,05	0,06	20	100,00	97,48	2,52	2,52
30	91,10	91,70	0,60	0,66	30	99,76	98,81	0,95	0,95
40	94,18	94,08	0,11	0,11	40	100,00	98,90	1,10	1,10
50	95,16	95,41	0,25	0,26	50	99,74	99,53	0,21	0,21
60	96,73	96,51	0,22	0,23	60	99,52	99,81	0,29	0,29
70	96,64	97,54	0,90	0,94	70	98,51	100,05	1,54	1,56
80	96,45	98,22	1,77	1,84	80	99,75	101,83	2,08	2,08
Média	-	-	0,53	0,60	Média	-	-	1,03	1,02

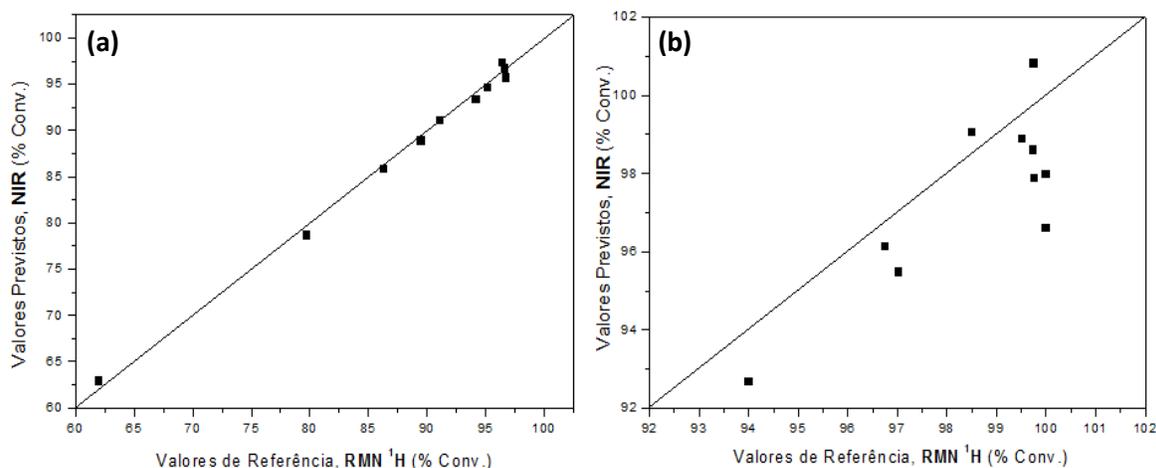


Figura 2.14 – Comparação entre os valores previstos pelos modelos PLS desenvolvidos com os espectros de NIR e os valores de referência determinados por RMN 1H de alto campo. **a)** reação monitorada a 20 °C e **b)** reação monitorada a 55 °C.

II.4.5 Aplicação do Modelo Proposto

Os baixos valores de erro encontrados para o modelo desenvolvido permitiu sua aplicação no monitoramento contínuo da reação de transesterificação do óleo de soja. A **Figura 2.15** mostra os valores de porcentagem de conversão do óleo obtidos com o modelo de calibração empregando a técnica **NIR** para o monitoramento da reação de transesterificação a $20,0 \pm 0,2$ durante 100 minutos e a $55,0 \pm 0,2$ °C durante 80 minutos. Onde foram obtidos espectros NIR nos intervalos de tempo de 4, 8, 14, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 e 100 minutos.

Com o monitoramento da reação, pode-se observar, através da **Figura 2.15**, a diferença esperada na cinética da reação para as duas diferentes temperaturas.

Os espectros foram coletados, em sua maioria, a cada 5 minutos. Devido ao fato de que entre duas leituras consecutivas a célula espectroscópica era esvaziada (procedimento de limpeza). No entanto, para uma aplicação industrial, esse procedimento pode ser controlado automaticamente, o que causaria a diminuição do tempo gasto para esvaziamento e preenchimento da célula, permitindo aquisições espectrais a cada três minutos, considerando o tempo de 100 s gasto pelo espectrofotômetro para a aquisição de 80 espectros.

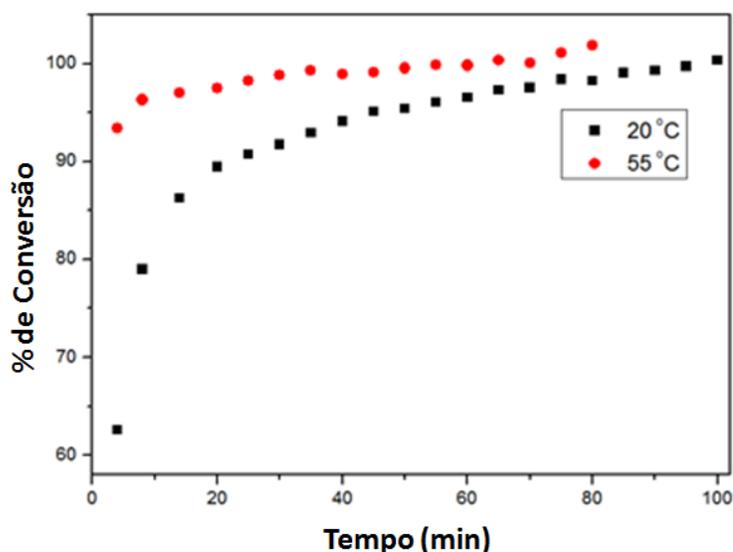


Figura 2.15 – Aplicação do monitoramento contínuo da reação de transesterificação do óleo de soja a $20 \pm 0,2$ °C (a) e $55 \pm 0,2$ °C empregando espectroscopia **NIR**.

II.5 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados neste trabalho mostram que a espectroscopia **NIR** pode ser uma importante ferramenta para o acompanhamento *on-line* da reação de transesterificação com erro médio de 1% da taxa de conversão do óleo em éster. Este acompanhamento garante um controle mais efetivo no consumo de reagente, tempo e de energia podendo proporcionar uma redução no custo final da produção do biodiesel.

A faixa espectral empregada para a construção dos modelos de calibração compreendida entre 5928 e 5959 cm^{-1} indica a possibilidade da construção de um fotômetro de baixo custo utilizando lasers de diodo e filtros de interferência para selecionar a faixa espectral e um detector baseado em sulfeto de chumbo.

Para as medidas realizadas em ambiente climatizado como aquele encontrado em muitos laboratórios de química analítica instrumental, não houve a necessidade do controle da temperatura do meio reacional no momento da medida, entretanto, para o controle *on-line* da reação de transesterificação em um ambiente industrial onde a temperatura do ambiente não é controlada, o uso de um sistema de termostatização da amostra empregando uma bobina entre o meio reacional e a célula de medida, como aquele proposto neste trabalho pode ser utilizado.

O **RMSEP** encontrado para o monitoramento a 55 °C é maior que o encontrado para o monitoramento realizado a 20 °C, primeiramente porque a etapa de calibração foi realizada a 20 °C, e em segundo pelo fato de que até mesmo as primeiras amostras (tempo de reação pequeno) monitoradas a 55 °C já apresentavam altas taxas de conversão dos triglicerídeos em ésteres. Esse problema poderia ser contornado pelo desenvolvimento de um modelo de calibração onde fosse incluídas amostras das reações realizadas a 55 °C. Mesmo assim, o erro médio encontrado de 1% para a previsão da taxa de conversão, empregando um modelo construído no laboratório contendo apenas amostras da reação realizada a 20 °C é bastante apropriada para o propósito de acompanhar a produção de biodiesel em escala industrial.

II.6 REFERÊNCIAS

- [1] Ingle, J. D.; Crouch, S. R.; ***Spectrochemical Analysis***, 1988, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, United States of America.
- [2] Pasquini, C.; ***Journal of Brazilian Chemical Society***, 14(2), 2003, p. 198-219.
- [3] Aske, N.; Kallevik, H.; Sjoblom, J.; ***Energy & Fuels***, 15, 2001, p. 1304-1312.
- [4] Kelly, J. J.; Callis, J. B.; ***American Chem. Soc.***, 62, 1990, p. 1444-1451.
- [5] Osborne, B. G.; Fearn, T.; Hindle, P. H.; ***Practical NIR Spectroscopy***, 1986, Longman Scientific & Technical, Harlow, England.
- [6] Siesler, H. W.; Ozaki, Y.; Kawata, S.; Heise, H. M.; ***Near-Infrared Spectroscopy***, 2002, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
- [7] Felizardo, P.; Baptista, P.; Uva, M. S.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N.; ***JNIRS***, 2007, 15, p. 97-105.
- [8] Varmuza, K.; Filzmoser, P.; ***Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics***, 2009, Taylor & Francis, Boca Raton, United States of America.
- [9] Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; ***Química Nova***, 1999, 22, p. 724-731.
- [10] Martens, H.; Naes, T.; ***Multivariate Calibration***, 1989, John Wiley, Chichester, United States of America.
- [11] Geladi, P.; Kowalski, B. R.; ***Analytica Chimica Acta***, 1986, 185, p. 1-17.
- [12] Miller, J. N.; Miller, J. C.; ***Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry***, 2005, 5a ed., Harlow, England.
- [13] Sacorague, L. A.; ***Avaliação de Diferentes Regiões do Espectro do Infravermelho Próximo na Determinação de Parâmetros de Qualidade de Combustíveis Empregando Ferramentas Quimiométricas***; Tese de Doutorado, 2004, Campinas, Unicamp, Brasil.
- [14] Knothe, G.; ***Journal of the American Oil Chemists' Society***, 2000, 77, p. 489-493.
- [15] Burns, D. A.; Ciurczak, E. W.; ***"Handbook of Near-Infrared Analysis"***, Practical Spectroscopy Series V. 13, Marcel Dekker, New York 1992.

- [16] Knothe, G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, 76, p. 795-800.

- CAPÍTULO III -

Espectroscopia de RMN ¹H de Baixo Campo

III.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON (RMN ¹H)

A Ressonância Magnética Nuclear de Próton (**RMN ¹H**) é umas das ferramentas analíticas mais poderosas disponíveis atualmente. É uma técnica bastante consolidada e rotineiramente aplicada para examinar a estrutura e dinâmica molecular com alta precisão nas mais diversas áreas do conhecimento.

Diferentemente da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (**NIR**) na Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear não há absorção de radiação eletromagnética proveniente de uma fonte externa para excitação ou alteração dos níveis energéticos da amostra em estudo. De maneira bastante singular, na técnica de **RMN ¹H** um campo de rádio frequência (**RF**) aplicado à amostra em estudo irá apenas rotacionar (se houver interação entre o campo oscilante e os núcleos em estudo) a distribuição de spin nuclear da amostra como um todo [1]. Um melhor entendimento do princípio da técnica é mostrado na próxima seção.

III.1.1 Spin

Spin é uma propriedade mecânico quântica intrínseca de partículas elementares. Para o núcleo atômico o spin, I , é a propriedade que origina seu momento angular e, conseqüentemente seu momento magnético ($\vec{\mu}$). "...A analogia do spin nuclear com um

movimento rotacional do núcleo é uma visão extremamente simplista e não é correta, ainda que seja útil para se ter uma ideia física do fenômeno" [2].

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é uma consequência da existência do spin nuclear, uma vez que o spin nuclear irá interagir com um campo magnético de forma a alterar seus níveis energéticos, degenerados na ausência de um campo magnético externo.

No caso do próton o número quântico de spin I é igual a $1/2$. Para um núcleo com $I=1/2$ a interação com um campo magnético \mathbf{B}_0 levará a existência de dois níveis energéticos possíveis para o núcleo devido ao spin nuclear, onde estes estados são representados por m_I (número quântico magnético associado ao spin nuclear), e seus valores possíveis são $m_I=\pm 1/2$ [3].

Se considerarmos um próton colocado em um campo magnético unidirecional, paralelo ao eixo \mathbf{z} em um sistema de coordenadas \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} o momento magnético de spin nuclear na direção \mathbf{z} pode ser calculado através da **Equação 3.1**.

$$\vec{\mu}_z = \frac{\gamma h}{2\pi} m \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Onde:

$\vec{\mu}_z$ = momento magnético nuclear na direção de \mathbf{z} .

γ = constante magnetogírica do próton ($2,67 \cdot 10^8 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$).

h = constante de Planck.

m = Número quântico magnético associado ao spin nuclear.

E dessa forma existirá duas possíveis orientações do momento magnético μ na direção de \mathbf{z} , que chamamos de α , quando $m_I=+1/2$ e β , quando $m_I=-1/2$. Então as componentes do momento magnético em \mathbf{z} tornam-se [3]:

$$\mu_{z\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\gamma h}{2\pi} \qquad \mu_{z\beta} = -\frac{1}{2} \frac{\gamma h}{2\pi} \qquad \text{Eq. (3.2 e 3.3)}$$

onde:

$\mu_{z\alpha}$ = componente α do momento magnético na direção de \mathbf{z} .

$\mu_{z\beta}$ = componente β do momento magnético na direção de \mathbf{z} .

III.1.2 Efeito Zeeman

Conforme exposto anteriormente, na ausência de um campo magnético externo os estados α e β são degenerados. No entanto, a aplicação de um campo magnético (\vec{B}_0), na direção de \mathbf{z} , faz com que estes dois estados apresentem energia diferente, e a este efeito dá-se o nome de efeito *Zeeman* [3]. O vetor que alinha-se na direção do campo magnético \vec{B}_0 , no caso $\vec{\mu}_\alpha$, apresenta energia menor ao vetor $\vec{\mu}_\beta$, que alinha-se antiparalelamente ao campo magnético \vec{B}_0 .

No caso do próton, com spin igual a 1/2, de acordo com a mecânica quântica as energias para os dois estados energéticos possíveis são dadas por:

$$E_\alpha = -\frac{1}{2} \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \qquad \text{Eq. (3.4)}$$

$$E_\beta = +\frac{1}{2} \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \qquad \text{Eq. (3.5)}$$

onde:

E_α = energia do estado α .

E_β = energia do estado β .

Dessa forma, a diferença entre os dois níveis energéticos é:

$$\Delta E = E_{\beta} - E_{\alpha} = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad \text{Eq. (3.6)}$$

Assim, aplicando a condição de *Bohr* ($\Delta E = h\nu$) à **Equação 3.6** pode-se encontrar a frequência de ressonância (ν) de um determinado núcleo atômico, através da utilização de sua constante magnetogírica (γ), determinada pela **Equação 3.7**, conhecida como Equação Fundamental da Ressonância Magnética Nuclear [3].

$$\nu = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) B_0 \quad \text{Eq. (3.7)}$$

onde,

ν = frequência de ressonância de um dado núcleo, também conhecida como frequência de *Larmor*.

B_0 = campo magnético aplicado ao núcleo em estudo.

III.1.3 Deslocamento Químico

A **Equação 3.7**, apresentada na seção anterior, está incompleta, pois não apresenta a causa do aparecimento dos diferentes picos, nos espectros de **RMN ^1H** , referente aos diferentes ambientes químicos que estão sujeitos os prótons presente em uma molécula. Isto deve-se ao fato de que a **Equação 3.7** não leva em consideração algumas interações interatômicas através de nuvens eletrônicas e interações eletrostáticas, que cada uma, de forma diferente, altera o valor nominal do campo magnético ao qual o núcleo atômico é exposto através de fenômenos conhecidos como efeitos de blindagem. Dessa forma, o campo magnético resultante na região do núcleo,

conhecido como campo efetivo (\mathbf{B}), é alterado para um valor geralmente menor que o valor aplicado (\mathbf{B}_0) por um fator σ , conhecido como constante de blindagem. E dessa forma, o valor do campo magnético na região do núcleo atômico é alterado para:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0(1 - \sigma) \quad \text{Eq. (3.8)}$$

onde:

\mathbf{B} = campo efetivo.

σ = constante de blindagem.

Assim, a densidade eletrônica de cada núcleo em uma molécula varia de acordo com o tipo do núcleo e as ligações na molécula. Então o campo magnético efetivo (\mathbf{B}) para cada núcleo irá variar, o que causa a alteração da frequência de *Larmor* para cada diferente núcleo atômico. Isto é chamado de fenômeno de Deslocamento Químico [4].

Dessa forma, as posições e amplitudes das linhas de um espectro de **RMN** ^1H (frequência e intensidade da frequência absorvida) são indicadores da estrutura e dinâmica molecular. Átomos de hidrogênio localizados em diferentes partes da molécula terão seus sinais de absorção observados em regiões específicas do espectro, podendo ser relacionados aos ambientes moleculares. As nuvens eletrônicas que rodeiam os núcleos absorvedores protegem (blindam) em diferentes magnitudes estes núcleos do campo magnético aplicado, de acordo com a geometria molecular, o que causa desvios químicos no espectro. Outro fator teoricamente esperado e que pode influenciar o espectro **RMN** são as interações entre os núcleos absorvedores e núcleos vizinhos, causando o desdobramento dos sinais. Juntos, esses detalhes conduzem a uma quantidade enorme de informações sobre a composição da amostra através de suas estruturas químicas, além de informação quantitativa relacionada à quantidade de núcleos absorvedores presentes em uma amostra [4].

III.1.4 Instrumentação Utilizada na Espectroscopia de RMN ^1H

A **Figura 3.1** ilustra os principais componentes de um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton utilizado para amostras líquidas. O controle dos componentes mostrados na **Figura 3.1** é realizado basicamente por um esquema eletrônico geral apresentado na **Figura 3.2**, o qual não varia muito para os diferentes instrumentos encontrados atualmente, apenas sua complexidade para realizar os mais diversos modos de aquisição do sinal de **RMN** através da execução dos mais diferentes experimentos possíveis. Na sequência do texto os principais componentes mostrados nas **Figuras 3.1** e **3.2** serão melhor detalhados, bem como o funcionamento geral de um espectrômetro de **RMN ^1H** .

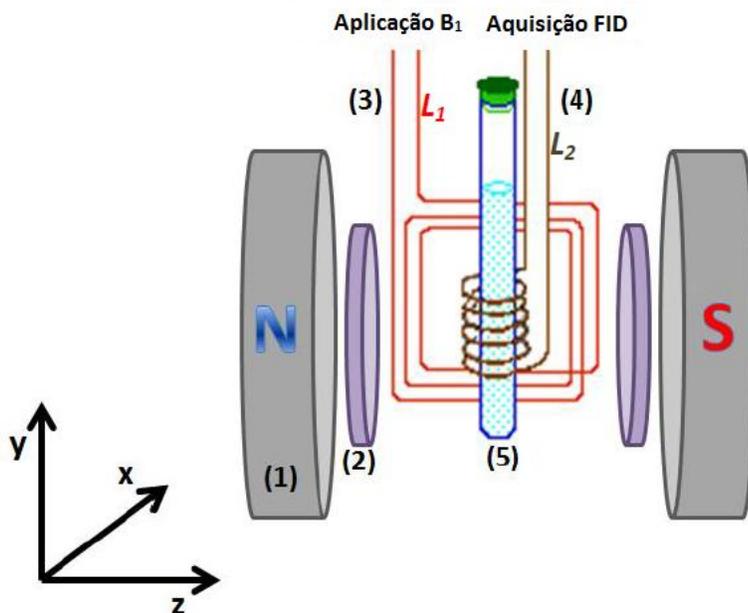


Figura 3.1 - Principais componentes encontrados em um espectrômetro de **RMN ^1H** , onde: **1)** magneto responsável por gerar o campo magnético B_0 . **2)** Bobinas de shimming, responsáveis pelo ajuste fino da homogeneidade do campo magnético B_0 . **3)** Sinal de excitação de **RF** aplicado à amostra através da bobina " L_1 " afim de rotacionar seu momento magnético geralmente no plano **xy**. **4)** Sinal de **RF** adquirido da amostra através da bobina " L_2 ", sinal do decaimento de indução livre **FID** (do inglês, Free Induction Decay). **5)** Amostra líquida, contida em um tubo de vidro [5].

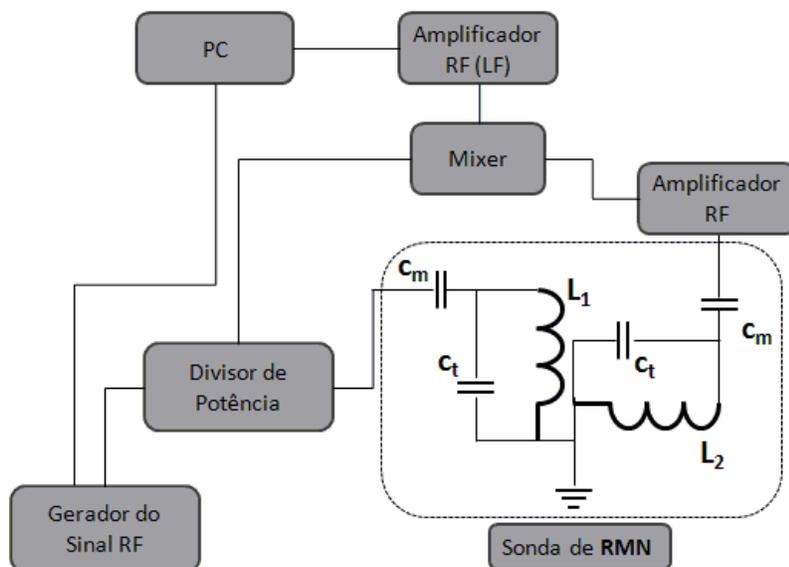


Figura 3.2 - Esquema eletrônico utilizado para controle do experimento de **RMN**, onde: L_1 e L_2 são as bobinas de aplicação e aquisição do sinal de **RF**, respectivamente. C_m e C_t são os capacitores de matching e tuning, respectivamente, do sinal aplicado ou adquirido na sonda de **RMN**.

III.1.4.1 Magneto

O magneto é essencial para o desenvolvimento da técnica de **RMN** ^1H e, com certeza, o componente principal e de maior custo de um espectrômetro de **RMN**. Ele é o responsável por gerar o campo magnético B_0 e, dessa forma, surgimento do efeito *Zeeman* (Equações 3.4 e 3.5), o qual torna possível a realização da espectroscopia de **RMN**.

No início do desenvolvimento da técnica de **RMN** eram utilizados ímãs permanentes com núcleo de ferro ou eletroímãs para gerar o campo magnético B_0 , sempre com valores do campo abaixo de 1,5 T [4].

Com o desenvolvimento da técnica estes tipos de magnetos foram sendo substituídos por ímãs supercondutores, que utilizam um eletroímã construído com uma liga supercondutora (de resistência próxima a 0Ω) quando resfriada a uma temperatura entre 2 e 4 K. Para isso utiliza-se o magneto imerso em Hélio líquido. Este tipo de magneto pode gerar campos magnéticos extremamente altos (até 23.5 T aproximadamente, correspondente a uma frequência de *Larmor* de 1 GHz), o que é

praticamente impossível de ser alcançado através de ímãs permanentes ou eletroímãs comuns [4,6]. A grande vantagem da utilização de campos magnéticos elevados para a espectroscopia **RMN** ^1H é o aumento da sensibilidade da técnica e grande resolução espectral, causada pela maior homogeneidade do campo magnético produzido por ímãs supercondutores quando comparados com eletroímãs e ímãs permanentes. A **Figura 3.3** mostra a evolução da tecnologia aplicada na construção dos magnetos responsáveis pelo provimento do campo magnético \mathbf{B}_0 [4].

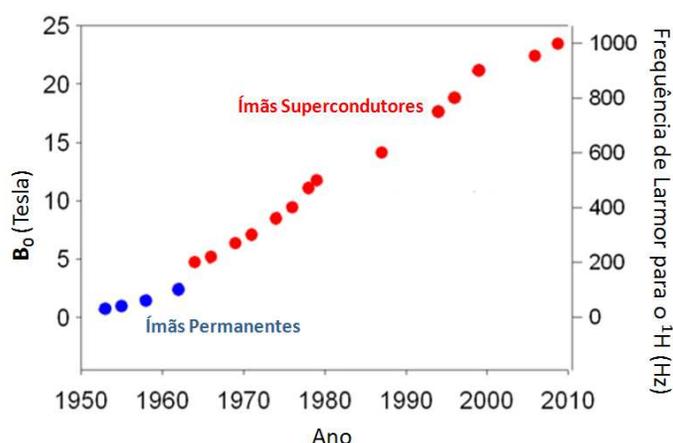


Figura 3.3 - Evolução da tecnologia aplicada à construção dos magnetos utilizados na espectroscopia de **RMN**.

III.1.4.2 Bobinas de *Shim*

Apesar da alta homogeneidade do campo magnético apresentado por ímãs supercondutores, o ajuste fino das imperfeições espaciais do campo magnético na região da amostra necessita ser realizado para a utilização da técnica de **RMN** de alta resolução. Estas imperfeições do campo magnético podem ser causadas por diferentes fatores, como: o design do magneto, os materiais que compõem a sonda de **RMN**, variações da espessura dos tubos que contém a amostra, permeabilidade magnética da amostra em estudo e materiais ferromagnéticos ao redor do magneto [4].

Assim, a bobina de *shim* (traduzido para o português como "calço") é um pequeno eletroímã projetado para cancelar as imperfeições do campo magnético \mathbf{B}_0

através da criação de um pequeno campo magnético em uma determinada região do espaço. Devido ao fato de que estas imperfeições em B_0 existem em diferentes formas (funções lineares, parabólicas, etc.) mais de uma bobina de *shim* é utilizada na construção de um espectrômetro de **RMN**, bem como suas disposições espaciais em torno da amostra [4].

III.1.4.3 Sonda de RMN

A sonda de **RMN** é a parte do espectrômetro onde é inserida a amostra, na sonda também estão as duas bobinas de **RF** (L_1 e L_2 , **Figura 3.2**), uma para irradiar a amostra com o sinal de **RF** proveniente do gerador de **RF** e outra para captar o sinal **FID** emanado pelos núcleos sob estudo na condição de ressonância [6]. É possível também utilizar apenas uma bobina de **RF** tanto para irradiar a amostra como adquirir o sinal **FID**. Isto pode ser feito através da utilização de uma chave digital para isolar os componentes de aquisição do sinal durante a etapa de irradiação da amostra (aplicação do pulso de **RF**) e vice-versa.

III.1.4.3.1 Transmissor

A parte transmissora em um espectrômetro de **RMN** é composta basicamente por um gerador do sinal de **RF** (ajustado para a frequência de *Larmor* do núcleo em estudo) e um amplificador para amplificar o sinal de **RF** até um nível desejado (potência suficiente para rotacionar os núcleos em estudo até o plano **xy**). Para a espectroscopia de **RMN** de pulso a irradiação da amostra com a **RF** deve ser modulada em pulsos, onde é utilizado um oscilador e uma chave digital de modo a ligar e desligar a aplicação dos pulsos durante intervalos de duração pré-determinados pela sequência do experimento de **RMN** [6].

III.1.4.3.2 Receptor

A parte receptora do sinal de **RMN** consiste primeiramente na bobina de aquisição do sinal, ajustada para ressonar na frequência de Larmor, através do ajuste dos capacitores **C_t** e **C_m** (**Figura 3.2**) em conjunto com a bobina de indução em um circuito **LC** (Indutor Capacitor), de um amplificador do sinal **RF** (também chamado de pré-amplificador) para elevar o nível do sinal adquirido pela bobina para sua manipulação, de um *mixer* ou *duplexer* responsáveis por extrair o sinal **FID** através da subtração do sinal **RF** adquirido com o sinal **RF** de referência utilizado para irradiar a amostra, de maneira similar à modulação em rádio, e de novos amplificadores **RF** de frequência mais baixa para elevar o sinal **FID** até um nível suficiente para digitalização do sinal através de uma interface analógica/digital, para posterior aquisição e processamento por um microcomputador [6].

III.1.5 Instrumentação Utilizada na Espectroscopia de RMN ¹H de Baixo Campo

O termo Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo é utilizado para classificar a utilização da Espectroscopia de **RMN** com campos magnéticos inferiores a 2 T, o que corresponde a uma frequência de ressonância de *Larmor* para o ¹H igual a 85 MHz. Dentro da definição de espectroscopia de **RMN** de Baixo Campo existe ainda a subdivisão entre Espectroscopia no Domínio do Tempo (**TD-NMR**, do inglês *Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance*, que compreende a faixa de 2 a 85 MHz para a frequência de ressonância do próton) e Espectroscopia de Média Resolução (**MR-NMR**, do inglês *Medium-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*), que compreende a faixa de 10 a 85 MHz para a frequência de ressonância do próton [7].

As aplicações típicas da Espectroscopia no Domínio do Tempo são a Relaxometria e Difusometria, que requerem muito menos homogeneidade do campo

magnético (B_0) e custo para a aquisição da instrumentação necessária no desenvolvimento da técnica.

Diferentemente, a Espectroscopia de Média Resolução é usualmente empregada no monitoramento de processos, onde vantagens da técnica de **TD-NMR** como robustez, rapidez e baixo custo são combinadas com as da técnica de **RMN** de Alto Campo (também conhecida como **RMN** de Alta Resolução) como alta homogeneidade do campo magnético (B_0), o que permite seu emprego também em estudos estruturais.

Os componentes instrumentais empregados em um espectrômetro de baixo campo de média resolução são basicamente os mesmos que aqueles empregados na construção de um espectrômetro de alta resolução, com exceção do magneto utilizado para provimento do campo magnético (B_0), onde para a Espectroscopia de Alta Resolução são utilizados magnetos supercondutores e na Espectroscopia de Média Resolução são utilizados ímãs permanentes, como utilizado no princípio do desenvolvimento da técnica de **RMN**, apenas com composição e geometria diferentes devido ao surgimento de novas ligas magnéticas proporcionado pelo desenvolvimento da ciência de materiais na década de 80, em especial as ligas de SmCo e NdFe [8,9].

Basicamente em todos os instrumentos de média resolução a disposição dos ímãs permanentes obedecem a geometria proposta por *Halbach* em 1980 (**Figura 3.4**) [8,10] que além de viabilizar uma maior homogeneidade do campo magnético (B_0) diminui a dispersão do campo fora do cilindro definido pelos magnetos.

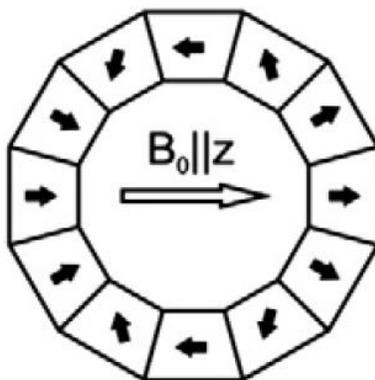


Figura 3.4 - Geometria proposta por Halbach, onde o campo magnético B_0 é gerado por um conjunto de pequenos ímãs permanentes dispostos de forma a aumentar a homogeneidade do campo B_0 dentro do cilindro.

III.2 PARTE EXPERIMENTAL

Toda a parte experimental do trabalho em que foi empregada a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton de Baixo Campo (Média Resolução) foi realizada na cidade de Aachen, Alemanha, uma vez que o instrumento utilizado (*Spinsolve compact NMR spectrometer*), hoje comercializado pela *Magritek* [11], estava ainda em sua etapa de desenvolvimento pela *ACT Aachen* (empresa atualmente fundida com a *Magritek*), que nos cedeu temporariamente o instrumento para o desenvolvimento do presente estudo.

III.2.1 Reagentes e Materiais

Para as reações de transesterificação foram utilizados óleo de semente colza comercial (*K-Classic*, comprado em um mercado local de Aachen, Alemanha), metanol, etanol e hidróxido de sódio (*Roth, P.A.*), ácido acético glacial (*Roth, P.A.*), Sulfato de Magnésio (*Roth*, grau técnico) e Clorofórmio deuterado (*Chemotrade*, 99,8% com tetrametil silano (TMS) 1% (v/v)) também foi utilizado no trabalho.

Amostras de Diesel provenientes de diferentes regiões do Estado de São Paulo foram cedidas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), após serem analisadas conforme métodos analíticos estabelecidos pela **ANP** (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) [12].

Um espectrômetro de **RMN ^1H** de baixo campo de média resolução (*Magritek, Spinsolve Compact NMR Spectrometer*) de bancada foi utilizado para a aquisição dos espectros de **RMN ^1H** de baixo campo. O instrumento é capaz de gerar um campo magnético de 1 T (42 MHz para a frequência de Larmor de ^1H) com homogeneidade superior a 0,04 ppm para a região ocupada pela amostra envolvida pela bobina de **RF** enrolada em um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro (compartimento da amostra) [13]. Para o controle dos experimentos de **RMN** foi utilizado um espectrômetro digital *KEA²* (*Magritek*) conectado a um microcomputador. Todos os espectros de **RMN ^1H** de baixo

campo foram adquiridos sem a prévia diluição da amostra ou adição de padrões de referência.

Para as medidas de **RMN ¹H** de alto campo foi utilizado um espectrômetro *Bruker-400MHz*.

III.2.2 Reações de Transesterificação

Todas as reações de transesterificação foram conduzidas em um reator montado a partir de um balão de três bocas de 500 mL, contendo um agitador mecânico na forma de hélice e um termômetro digital. Para o desenvolvimento de cada reação, eram inicialmente dissolvidos 1,18 g de NaOH em 63 mL de metanol e posteriormente adicionados a 250 mL de óleo de semente colza. Esta mistura equivale a uma razão molar de 6:1 metanol e óleo e 0,5 % (m/m) de NaOH em relação ao óleo. Todas as reações foram realizadas a temperatura de 27 ± 2 °C mantendo apenas o controle da temperatura do ambiente do laboratório.

Foram também realizadas algumas reações de transesterificação de óleo de semente colza com etanol para a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos. Estas reações foram conduzidas de maneira similar às reações de transesterificação com metanol.

III.2.3 Monitoramento *On-Line* da Reação de Transesterificação

Para a aquisição dos espectros de **RMN ¹H** de baixo campo, a mistura reacional foi bombeada em refluxo para o interior do magneto com auxílio de uma bomba peristáltica (*Ismatec*, modelo ISM404B) e um tubo de bombeamento de Tygon® de 1 mm de diâmetro interno. Como célula de medida foi empregado um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento, cujo desenho é mostrado na **Figura 3.5**. Tubos de PTFE de 1 mm foram empregados para fazer a ligação entre o frasco reacional, bomba peristáltica e célula de medida. A **Figura 3.6** mostra uma foto do

sistema empregado para o monitoramento da reação de transesterificação empregando um espectrômetro de **RMN ^1H** de baixo campo.

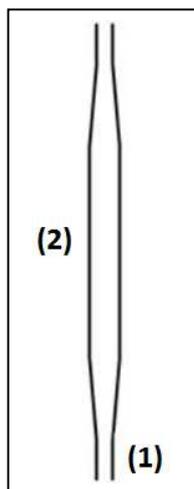


Figura 3.5 - Célula espectroscópica utilizada para o monitoramento da reação de transesterificação com **RMN ^1H** de Baixo Campo, onde: (1) Entrada do fluxo de amostra através de tubos de Teflon® de 1 mm de diâmetro; (2) Corpo da célula de vidro com 5 mm de diâmetro, cujo centro representa a região envolvida pela bobina de **RF**.



Figura 3.6 – Sistema empregado para o monitoramento da reação de transesterificação empregando um espectrômetro de baixo campo KEA². (1) Magneto permanente, no interior do qual encontra-se a célula de medida. (2) Reator montado a partir de um balão de três bocas, contendo um (3) agitador mecânico, um termômetro digital e tubos de Teflon para o transporte da mistura reacional, com auxílio de uma (4) bomba peristáltica, para o interior do magneto.

Duas diferentes formas foram empregadas para monitorar as reações de transesterificação empregando o espectrômetro de baixo campo: **1) modo contínuo**, onde a mistura reacional foi bombeada continuamente através do magneto a uma vazão de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ e os espectros de **RMN ^1H** foram adquiridos a intervalos de tempo regulares de 20 segundos por um período total de 60 minutos; e **2) modo intermitente**, neste caso a mistura reacional foi bombeada ($2,0 \text{ mL min}^{-1}$) em direção a célula de medida a intervalos de tempo regulares de 3 min. Após o tempo necessário para a mistura reacional preencher totalmente a célula de medida (1 minuto e 15 s), um intervalo de tempo de 10 s era esperado antes de iniciar o processo de aquisição do espectro para garantir a que a vazão da mistura reacional, no interior da célula de medida, estivesse estável.

Para a obtenção dos espectros de **RMN ^1H** de alto campo, 3 mL da mistura reacional foram coletadas diretamente do reator com auxílio de uma pipeta de *Pasteur* em tempos apropriados e imediatamente transferidas para tubo de centrífuga de 15 mL contendo $150,0 \mu\text{L}$ ácido acético. O tubo foi rapidamente tampado e agitado manualmente visando cessar a reação de transesterificação. Posteriormente, as amostras foram lavadas com uma solução de cloreto de sódio (5% m/m) e centrifugadas a 5000 rpm. Uma alíquota de $50,0 \mu\text{L}$ do sobrenadante foi adicionada em 1,0 mL de CDCl_3 presente em um tubo **RMN** de 5 mm para aquisição dos espectros de alto campo [14].

O cálculo da taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos foi realizado empregando os espectros de **RMN ^1H** obtidos nos instrumento de alto e baixo campo.

No caso dos espectros obtidos no instrumento de baixo campo, as taxas de conversão foram determinadas empregando as razões das áreas dos picos dos prótons metoxílicos dos ésteres e dos prótons etilênicos dos ácidos graxos obtidos através da deconvolução dos espectros com funções de *Lorentz*. Estes dados foram comparados com aqueles obtidos através do uso dos espectros do instrumento de alto campo (400 MHz) através das razões dos picos correspondentes aos prótons metílicos dos ésteres de ácidos graxos e prótons α -carbonílicos presentes nos ésteres e glicerídeos, segundo *Gelbard et. al.* [15].

III.2.3.1 Calibração Multivariada

Modelo de calibração multivariada também foi empregado para prever a taxa de conversão da reação de transesterificação. Para tanto um modelo de calibração **PLS** foi construído, utilizando os dados dos espectros de **RMN ¹H** de baixo campo obtidos durante o monitoramento da reação de transesterificação do óleo de semente colza. Duas reações de transesterificação foram preparadas e monitoradas simultaneamente com auxílio dos espectrômetros de **RMN** de baixo e alto campo durante um período de 90 minutos. Para ambas as técnicas 10 espectros de cada reação foram adquiridos em intervalos de tempo de 10, 16, 22, 31, 40, 52, 61, 70, 82 e 90 minutos. Para o instrumento de baixo campo os espectros foram adquiridos no modo intermitente, descrito anteriormente. As taxas de conversões dos triglicerídeos obtidas através dos cálculos empregando os espectros de **RMN ¹H** de alto campo foram utilizadas como dados de referência (vetor **y**) para a construção do modelo de calibração multivariado, no qual, os espectros de **RMN ¹H** de baixo campo foram utilizados com a matriz **X** de dados. A correção de fase e de linha base foram aplicadas nos espectros de baixo campo. Os modelos de calibração multivariados foram construídos empregando o pacote computacional *Unscrambler X 10.2*.

III.2.3.2 Validação do Modelo PLS

O modelo de calibração construído foi validado empregando os dados de uma terceira reação de transesterificação, empregada como conjunto externo. Da mesma forma que descrito anteriormente, espectros de **RMN ¹H** foram obtidos com os instrumentos de baixo e alto campo. Os valores previstos da taxa de reação obtidos pelo modelo de calibração foram comparados aos valores de referência obtidos pelo instrumento de alto campo.

III.2.4 Determinação de Parâmetros de Qualidade de Diesel Combustível Empregando RMN ^1H de Baixo Campo

Foi também avaliado a aplicação da espectroscopia **RMN ^1H** de baixo campo na determinação diversos de parâmetros de qualidade de óleo diesel combustível, como: massa específica, número de cetano, ponto de fulgor, teor de biodiesel e temperatura de destilação para 10%, 50%, 85% e 90% de recuperação. Para isso, 57 amostras de óleo diesel combustível, proveniente de diversas regiões do Estado de São Paulo foram utilizadas. Estes parâmetros de qualidade foram previamente determinados por métodos analíticos de referência, segundo a norma vigente [16].

Os espectros de **RMN ^1H** de baixo campo das amostras foram adquiridos sem diluição com solvente ou utilização de padrão de referência. Para isso, utilizou-se 1,00 mL de amostra que foi inserido em um tubo de **RMN** de vidro de 5 mm de diâmetro. Cada espectro foi adquirido pela aplicação de um único pulso de **RF**.

Para a construção de modelos de calibração multivariados (utilizando **PLS**) os espectros de **RMN ^1H** de baixo campo foram utilizados com a matriz **X** de dados e os valores de referencia como matriz **Y**. Para a construção dos modelos de calibração foram utilizadas 43 amostras e o conjunto de validação externo foi composto por 14 amostras.

III.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.3.1 Monitoramento da Reação de Transesterificação com RMN ^1H de Baixo Campo

A **Figura 3.7** mostra os espectros de **RMN ^1H** de baixo campo dos diferentes compostos que coexistem durante a reação de transesterificação [13] e a **Figura 3.8** mostra os espectros de **RMN ^1H** de baixo campo adquiridos durante o monitoramento da reação de transesterificação, por 60 minutos, no modo contínuo de monitoramento (seção 2.3). Os espectros de **RMN ^1H** foram empilhados ao longo do eixo de tempo da reação. No **Apêndice A** encontram-se os espectros de **RMN ^1H** de alto campo dos compostos majoritários participantes da reação de transesterificação.

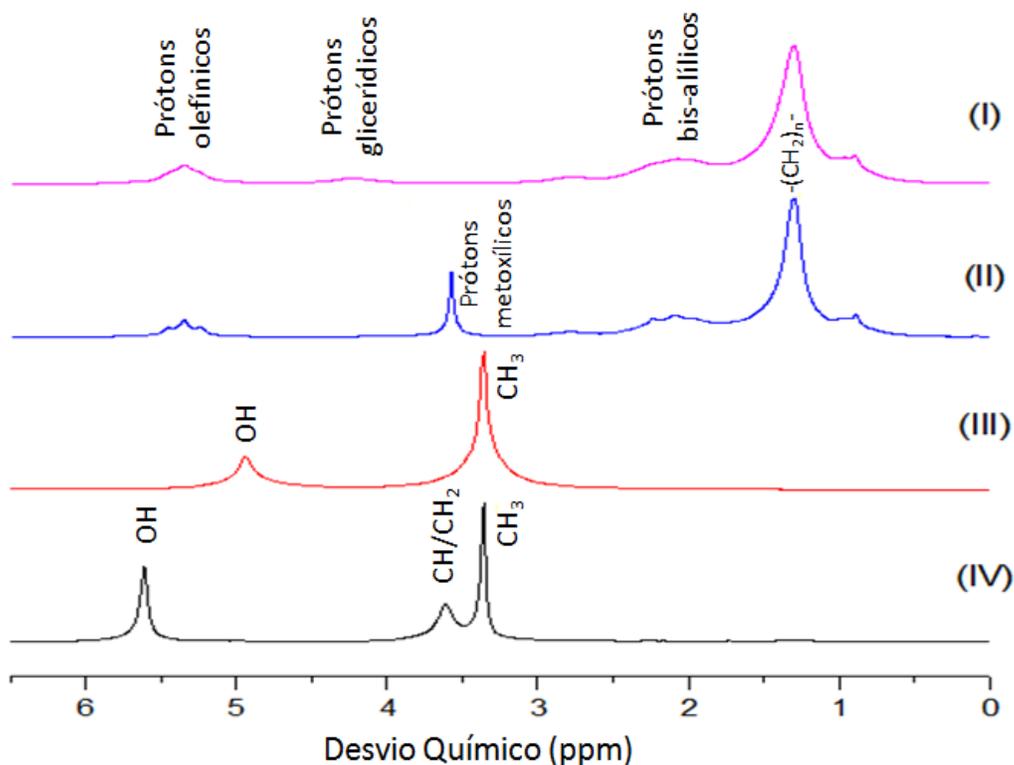


Figura 3.7 - Espectro de **RMN ^1H** de baixo campo de (I) óleo de semente colza, (II) biodiesel de semente colza, (III) metanol e (IV) fase inferior do produto da reação de transesterificação após decantação.

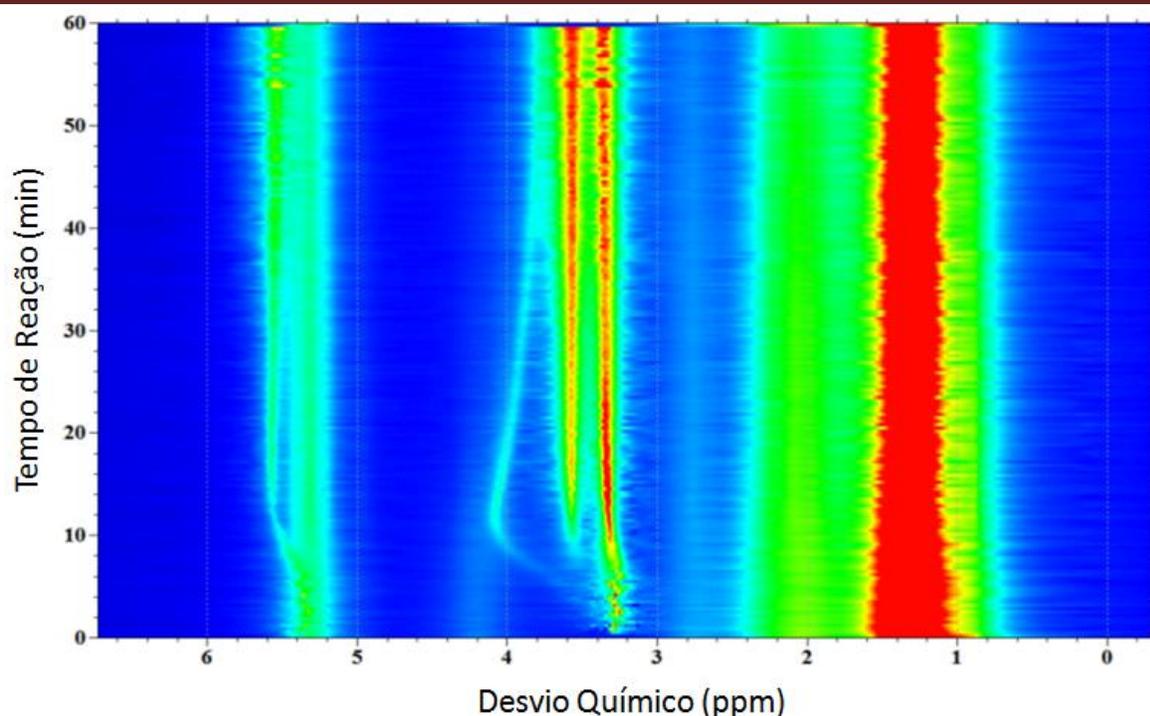


Figura 3.8 - Mapa de contorno do processo reacional (espectros de **RMN ^1H** de baixo campo) para a reação de transesterificação de óleo de semente colza.

A partir da **Figura 3.7** é possível notar que os espectros de **RMN ^1H** do óleo de semente colza e dos ésteres metílicos de ácidos graxos, gerados na reação de transesterificação do óleo de semente colza, são bastante similares, sendo observadas diferenças de deslocamento químico nos espectros apenas para os prótons metoxílicos presentes nos ésteres metílicos, que apresentam picos característicos em 3,57 ppm e para os prótons glicerídicos presentes nos triglicerídeos, que apresentam pico em 4,24 ppm. Esta diferença de deslocamento químico sugere a utilização do pico referente aos prótons metoxílicos para o monitoramento da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos durante o processo de transesterificação do óleo. No entanto, os prótons carbinólicos do glicerol (CH/CH_2 no espectro **IV**, **Figura 3.7**), gerado durante a conversão do óleo em biodiesel, apresentam um pico largo em 3,61 ppm, que se sobrepõem ao pico metoxílico dos ésteres dificultando a integração direta desses prótons para o acompanhamento da reação de transesterificação *on-line*, ou seja, sem que a mistura reacional seja previamente separada para a obtenção do espectro de

RMN ^1H . Este mesmo fato também é observado para os espectros de **RMN ^1H** obtidos no instrumento de alto campo (400 MHz) se não houver a etapa de pré-tratamento (limpeza) da amostra.

A **Figura 3.8** mostra o gráfico construído a partir do empilhamento dos espectros, ao longo do eixo do tempo de reação, de **RMN ^1H** obtidos com o instrumento de baixo campo durante o monitoramento contínuo da reação de transesterificação por um período de 60 minutos. O tempo inicial da reação é contado a partir da adição de metanol (contendo o catalisador básico) sob o óleo já presente no reator. No início da aquisição dos espectros da mistura reacional já são observados alguns picos na **Figura 3.8**, sendo que os mais importantes referem-se aos triglicerídeos do óleo de semente colza (que apresentam picos em 1,30 ppm, 2,00 ppm, 4,24 ppm e 5,32 ppm), prótons metílicos (3,30 ppm) e hidroxílicos (3,40 ppm) do álcool metílico. Durante os primeiros minutos de reação, é possível observar algumas distorções nos espectros de **RMN ^1H** , principalmente próximo a 3,30 ppm (correspondente aos prótons metílicos e hidroxílicos do álcool metílico) devido a dificuldade de solubilizar o metanol na fase oleica (também conhecida como fase rica em ésteres). Após 10 minutos de reação, observa-se o surgimento de um pico em 3,60 ppm correspondente à formação de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Este pico corresponde aos prótons metoxílicos dos ésteres de ácidos graxos e aos prótons carbinólicos do glicerol. Simultaneamente, ocorre o aparecimento de um pico em 5,58 ppm correspondente aos prótons hidroxílicos do metanol e do glicerol, presentes na fase rica em glicerol (fase majoritariamente composta pelos alcoóis metanol e glicerol e o catalisador básico NaOH, conforme a reação procede). Outro fato importante é o surgimento do pico correspondente aos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol dissolvidos na fase rica em ésteres. No início da reação este pico é observado em 3,40 ppm e então sofre um deslocamento acentuado até 4,10 ppm em aproximadamente 12 minutos de reação e, finalmente, retorna para valores mais altos de campo (3,70 ppm ao final da reação).

A **Figura 3.9a** mostra quatro espectros extraídos da **Figura 3.8** para quatro diferentes tempos de reação, onde pode ser observado o aumento da intensidade dos picos correspondentes aos ésteres de ácidos graxos e glicerol (**4**) e de metanol e

glicerol presentes na fase rica em glicerol (7). Além disso, na **Figura 3.9b** é mostrado o deslocamento do pico referente aos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres em função do tempo de reação. É importante salientar que não houve variação significativa na temperatura durante o desenvolvimento da reação de transesterificação.

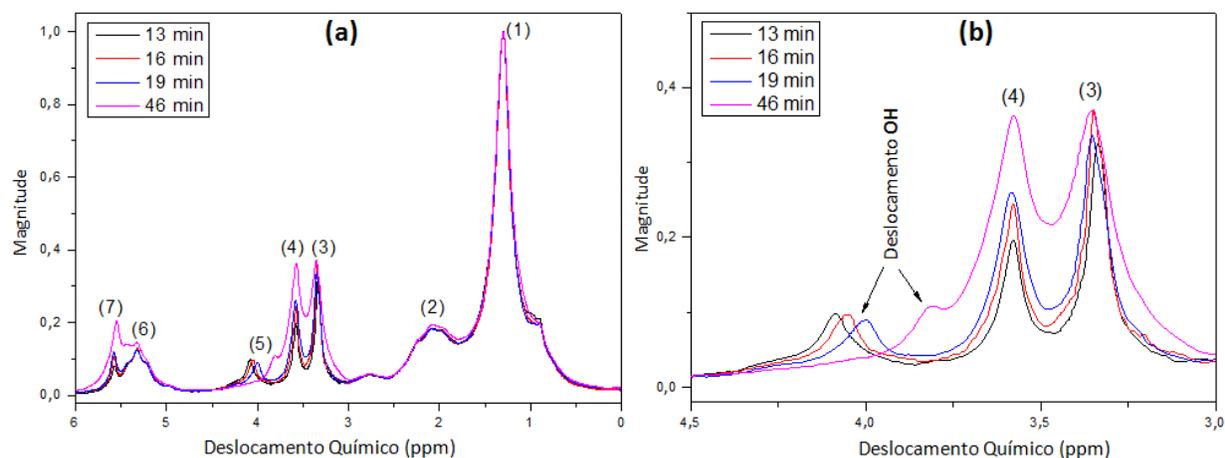


Figura 3.9 – Quatro espectros de **RMN ^1H** de baixo campo extraídos da **Figura 3.7b** para quatro diferentes tempos de reação: **(a)** os picos **(1)**, **(2)** e **(6)** correspondem aos grupos de prótons comuns tanto para o óleo de semente colza como para os ésteres de ácidos graxos (biodiesel), **(3)** prótons metílicos do metanol, **(4)** prótons metoxílicos presentes nos ésteres de ácidos graxos e prótons carbinólicos do glicerol, **(5)** prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres e **(7)** prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em glicerol. **(b)** Região expandida mostrando o deslocamento dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol durante a reação de transesterificação.

Para confirmar a identificação dos picos observados anteriormente, foram preparadas diversas misturas contendo diferentes concentrações de óleo de semente colza, metanol, biodiesel e glicerol. Também foram preparadas diferentes misturas de metanol (contendo o catalisador básico) e glicerol em diferentes proporções de biodiesel. As concentrações avaliadas respeitaram os valores observados para cada um dos reagentes e produtos encontrados durante a reação de transesterificação. Estas misturas foram analisadas com **RMN ^1H** de alto campo, onde as amostras foram

inseridas em um tubo capilar e assim, o tubo capilar foi inserido em um tubo de **RMN** contendo CDCl_3 e TMS. A partir destes espectros foi possível fazer a interpretação dos picos discutidos anteriormente na fase rica em glicerol e em ésteres.

A **Figura 3.10** mostra um espectro de uma mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de óleo de semente colza (em volume) a qual foi adicionado 50,0 μL de metanol à 1,0 mL da mistura. Os prótons hidroxílicos do metanol apresentam um pico no espectro em 4,076 ppm, sendo este pico aproximadamente 1/3 do valor da integral dos prótons metílicos do metanol (3,611 ppm), o que mostra ser proveniente dos prótons hidroxílicos do metanol.

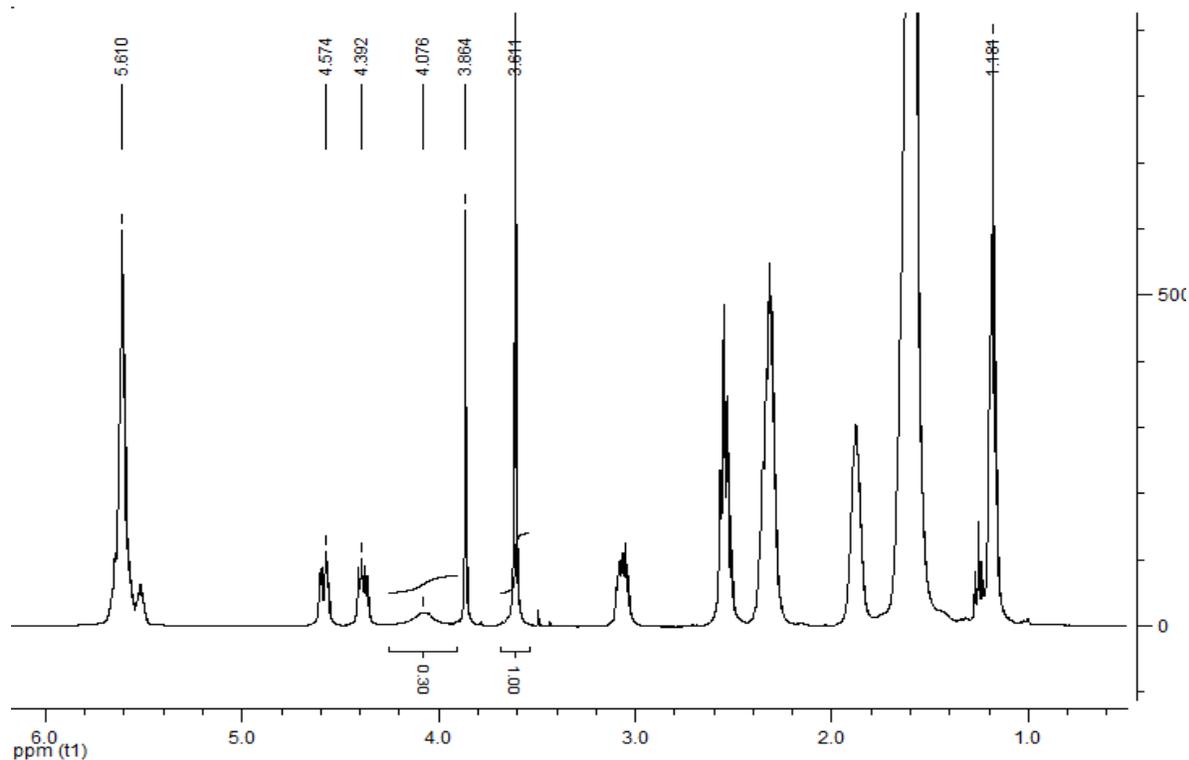


Figura 3.10 - Espectro de **RMN ^1H** de alto campo de uma mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de óleo de semente colza (em volume) a qual foi adicionado 50,0 μL de metanol.

A **Figura 3.11** mostra o desvio dos prótons hidroxílicos do metanol em função da quantidade de metanol adicionado à mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de óleo de semente colza (em volume).

A partir da **Figura 3.11** pode-se notar o aumento nos valores de deslocamento químico dos prótons hidroxílicos do metanol em função da quantidade de metanol adicionado à mistura de óleo e biodiesel. Este efeito está relacionado à formação de ligações de hidrogênio entre o álcool e os ésteres metílicos e será melhor detalhado na próxima seção do texto.

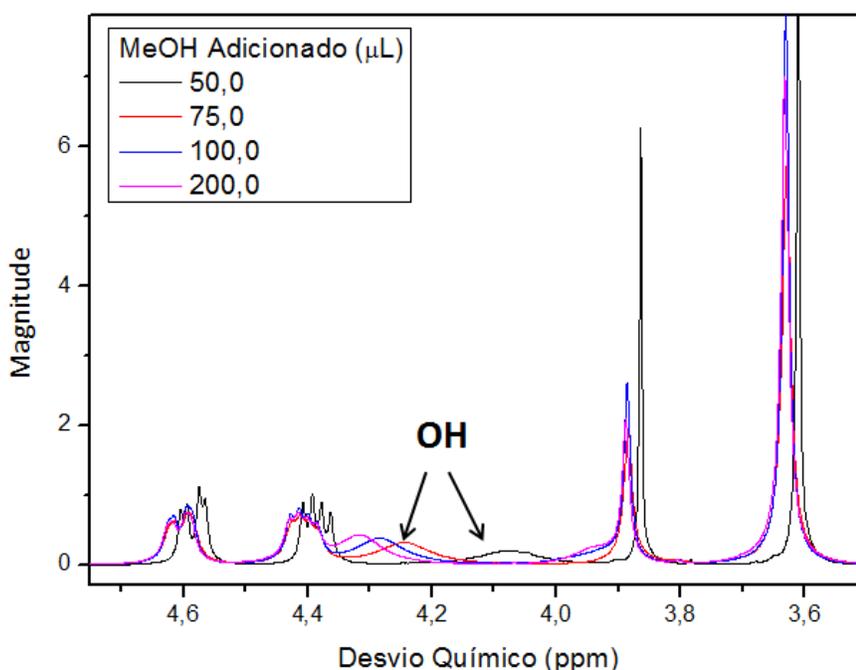


Figura 3.11 - Espectro de **RMN ^1H** de alto campo da mistura contendo 20% de biodiesel e 80% de óleo de semente colza (em volume) para diferentes volumes de metanol adicionado. Nos espectros é destacado os prótons hidroxílicos do metanol.

III.3.2 Deslocamento dos Prótons Hidroxílicos

O deslocamento do pico referente aos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol, presentes na fase rica em ésteres, observado na **Figura 3.8** pode ser explicado pela

mudança contínua na composição do meio reacional durante o processo de reação. No início o meio reacional é formado basicamente por óleo, metanol e hidróxido de sódio, com o passar do tempo ocorre a formação de ésteres e glicerol e a redução da quantidade de óleo e metanol, alterando assim a intersolubilidade do meio, causada pela alteração da polaridade do meio. Essa contínua mudança de polaridade afeta o equilíbrio das ligações de hidrogênio entre as espécies presentes no meio reacional. Segundo *Wendt et al. [17]* "...A presença de ligações de hidrogênio, geralmente causa um deslocamento do sinal dos prótons hidroxílicos para valores mais altos de frequência. Quanto mais forte a ligação de hidrogênio, maior o deslocamento em frequência. Para prótons hidroxílicos que não estão ligados através de ligações de hidrogênio os valores de deslocamento químico são observados perto do sinal de referência do TMS em 0,0 ppm...". Dessa forma, a mudança de deslocamento químico observado para os prótons hidroxílicos durante a reação de transesterificação reflete a quantidade e a força de interação entre os prótons hidroxílicos do álcool e do glicerol em formar ligações de hidrogênio com as espécies presentes no meio reacional.

A **Figura 3.12** mostra as concentrações relativas dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres em relação aos prótons hidroxílicos totais dos alcoóis (presentes nas duas fases). Para encontrar estes valores foram calculadas as áreas dos diversos picos observados nos espectros de **RMN ¹H** de baixo campo adquiridos durante o monitoramento contínuo da reação de transesterificação (**Figura 3.8**) empregando funções de Lorentz (**Equação 3.9**) para deconvoluir os picos. Posteriormente, com o auxílio da **Equação 3.10** foram realizados os cálculos envolvendo as áreas dos picos **5**, **7** e **3** (**Figura 3.9**) os quais estão associados aos prótons hidroxílicos dos alcoóis e os prótons metílicos do metanol distribuídos nas duas diferentes fases da mistura reacional.

$$L(x) = \frac{2 \times a}{\pi} \times \frac{w}{(4 \times (x - x_c)^2 + w^2)} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Onde:

L = função de Lorentz.

a = área do pico representado pela função.

w = largura do pico a meia altura.

x_c = posição central do pico.

$$OH_{rel} = \left(\frac{OH_{PE}}{(OH_{PE} + OH_{PG})} \right) \times 100\% \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Onde:

OH_{rel} = quantidade relativa de prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres.

OH_{PE} = área do pico correspondente aos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres (pico 5 Figura 3.8).

OH_{PG} = área do pico correspondente aos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em glicerol (pico 7 Figura 3.8).

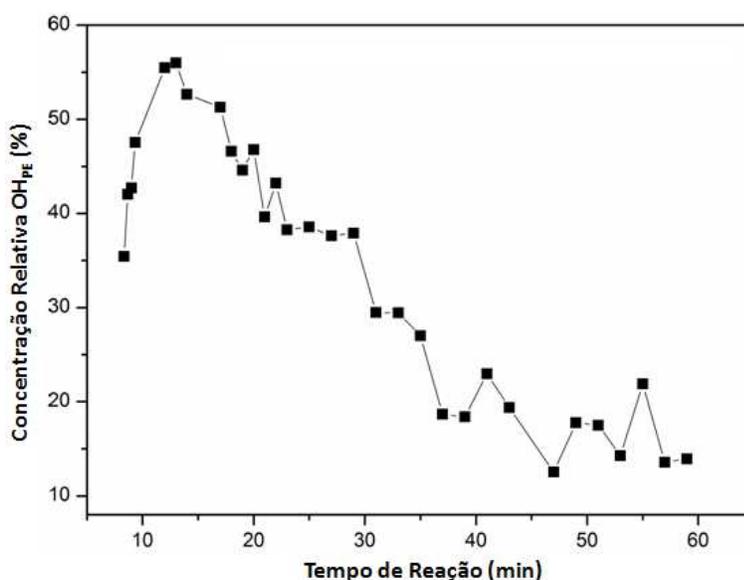


Figura 3.12 - Concentração relativa dos prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres em função do tempo de reação.

No início da reação existe um sistema bifásico formado por metanol e óleo de semente colza, uma vez que a solubilidade do metanol no óleo é bastante baixa. Este sistema bifásico é o causador das distorções nos espectros (**Figura 3.8**, região próxima a 3,30 ppm) para os primeiros minutos de reação. Entretanto, a solubilidade do metanol no biodiesel de semente colza e glicerol é alta e, dessa forma, conforme a reação procede a formação de ésteres de ácidos graxos inicia-se e conseqüentemente o metanol e glicerol encontram uma fase mais apropriada para as suas solubilizações. Esse comportamento pode ser confirmado pela **Figura 3.12** para os primeiros minutos da reação, onde é verificado um rápido aumento da quantidade relativa de prótons hidroxílicos na fase rica em ésteres até 12 min. A solubilização de uma quantidade cada vez maior de alcoóis (até os 12 minutos iniciais) em um meio cada vez mais polar, devido à contínua formação de ésteres na fase oleica, causa um deslocamento do pico correspondente aos prótons hidroxílicos dos alcoóis para valores mais baixos de campo (4,10 ppm).

Com o avanço da reação ocorre o aumento da concentração de glicerol, e conseqüentemente começa a ocorrer a sua separação da fase formada pela mistura de óleo e ésteres. Assim, o metanol começa a sofrer um processo de partição entre a fase rica em ésteres e rica em glicerol. A **Figura 3.12** mostra que após 12 minutos de reação ocorre um decréscimo na concentração relativa dos prótons hidroxílicos até aproximadamente 40 minutos. É importante considerar que parte do metanol está sendo consumido pela própria reação de transesterificação, o que poderia explicar este comportamento. Entretanto, também ocorre a formação de glicerol devido a reação de transesterificação e, desta forma, não seria esperada uma rápida redução na concentração dos prótons hidroxílicos entre 12 e 40 min. Assim, a formação de uma fase rica em glicerol e a partição de metanol entre esta fase e a dos ésteres poderia justificar este comportamento. Outro fato que corrobora para confirmar este comportamento é a alteração do deslocamento químico observado na **Figura 3.8** nas regiões próximas a 3,40 ppm e 5,50 ppm. O pico em 5,50 ppm, referente aos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em glicerol, começa a deslocar-se em aproximadamente 7 minutos de reação. Neste mesmo tempo começa a surgir os picos de ésteres e glicerol nos espectros. Por outro lado, o pico em 3,40 ppm

inicialmente referente aos prótons hidroxílicos do metanol e para tempos maiores de reação, onde já é verificado a presença de ésteres de ácidos graxo, este pico também refere-se aos prótons hidroxílicos do glicerol presentes na fase rica em ésteres começa a se deslocar em aproximadamente 4 minutos de reação. Em ambos os casos os picos em 5,50 ppm e 3,40 ppm deslocam-se para valores mais baixos de campo, sendo que o valor máximo de deslocamento ocorre em aproximadamente em 12 minutos de reação. Após este tempo, somente o pico referente aos prótons hidroxílicos dissolvidos na fase rica em ésteres começa a retornar para região de maior campo continuamente até o término da reação, devido à diminuição da concentração de alcoóis nesta fase. Este comportamento está de acordo com a alteração de concentração relativa observada para os prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres conforme mostrado na **Figura 3.12**.

Embora para valores de tempo próximos a 20 minutos de reação a concentração relativa de prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres seja próxima à concentração encontrada para o início da reação, os valores de desvio químico apresentados para os prótons hidroxílicos dos alcoóis presentes nesta fase em ambos os casos são diferentes. Este fato deve-se à diferença de polaridade da fase rica em ésteres nas duas diferentes situações, visto que, conforme a reação procede, a contínua produção de biodiesel torna esta fase cada vez mais polar. Isto pode ser comprovado pela inclinação mais acentuada da primeira parte da curva (entre 0 e 12 minutos) mostrada na **Figura 3.12**, que evidencia uma fraca interação entre os alcoóis e a fase oleica, diferentemente do comportamento mostrado na segunda parte da curva (após 12 minutos de reação), que mostra uma maior interação das moléculas dos alcoóis com a fase rica em ésteres [17].

III.3.3 Monitoramento *On-Line* da Taxa de conversão dos Triglicerídeos em Ésteres de Ácidos Graxos

A fim de determinar as taxas de conversões dos triglicerídeos, as áreas dos prótons metoxílicos dos ésteres metílicos foram determinados através das **Equações**

3.11 e **3.12**. Para isso, os valores das áreas dos picos referentes aos prótons metílicos do metanol, metoxílicos do biodiesel, carbinólicos do glicerol e hidroxílicos do metanol e do glicerol (para ambas as fases) foram determinados a partir dos espectros adquiridos com monitoramento da reação de transesterificação através de funções de Lorentz (**Equação 3.9**) aplicadas aos picos **3**, **4**, **5** e **7** da **Figura 3.9**.

$$Gly = (OH_T - OH_{Me}) \times \frac{5}{3} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

$$Bio = I_{Bio/Gly} - Gly \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Onde:

OH_T = soma das áreas dos prótons hidroxílicos dos alcoóis presentes em ambas as fases.

OH_{Me} = área do pico correspondente aos prótons hidroxílicos do metanol (igual a 1/3 do pico **3** **Figura 3.9**).

Bio = área do pico correspondente aos prótons metoxílicos do biodiesel.

I_{Bio/Gly} = área do pico correspondente aos prótons metoxílicos do biodiesel e carbinólicos do glicerol (pico **4** **Figura 3.9**).

Visando correlacionar os valores das áreas dos picos dos ésteres metoxílicos do biodiesel, determinados para os diferentes espectros adquiridos durante a reação de transesterificação do óleo, com as taxas de conversões dos triglicerídeos em ésteres os valores das integrais dos picos dos prótons etilênicos dos ácidos graxos (em 5,32 ppm), presentes tanto nos triglicerídeos como nos ésteres, foram utilizados como referência. Dessa forma, através da **Equação 3.13** é possível determinar as taxas de conversão dos triglicerídeos em ésteres para os diferentes espectros adquiridos em função do tempo de reação, uma vez que, o número de duplas ligações presentes nas cadeias de ácidos graxos que compõem os triglicerídeos matem-se constante nas

cadeias de ácidos graxos presentes nos ésteres metoxílicos antes e após a reação de transesterificação.

$$Conv(\%) = \left(\frac{Bio}{I_{et}} \times a_c \right) + b_c \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Onde:

Conv(%) = Porcentagem de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

I_{et} = Valor da integral dos prótons etilênicos dos ácidos graxos (pico 6, **Figura 3.9**).

a_c = Inclinação da curva analítica que correlaciona as razões I_{bio}/I_{et} com a taxa de conversão.

b_c = Intercepto da curva analítica que correlaciona as razões I_{bio}/I_{et} com a taxa de conversão.

Para isso, o espectro de **RMN ^1H** de alto campo de 5 diferentes misturas, contendo diferentes razões de biodiesel e óleo de semente colza, foram adquiridos. Através das razões entre as áreas dos picos metílicos dos ésteres de ácidos graxos e etilênicos, presentes nos ácidos graxos e também nos seus ésteres, os coeficientes de uma curva analítica foram determinados para correlacionar a razão **Bio/I_{et}** (valor da integral dos prótons metílicos dividido pelo valor da integral dos prótons etilênicos) com as taxas de conversões dos triglicerídeos. O coeficiente de determinação (**R^2**) da curva analítica construída foi de 0,998.

A **Figura 3.13** mostra as taxas de conversões determinadas através da **Equação 3.13** para a reação de transesterificação monitorada no modo contínuo.

O progresso da reação de transesterificação, mostrado na **Figura 3.13**, evidencia uma diminuição brusca da taxa de reação para valores de conversões maiores que 80%. *Chiu et. al.* [18] atribuem essa diminuição da taxa de reação à diminuição da quantidade de catalisador presente na fase rica em ésteres (biodiesel), devido à formação da fase rica em glicerol. Os valores relativos à quantidade de prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres, mostrados na **Figura 3.12**, evidenciam também uma diminuição contínua da quantidade de metanol e glicerol

presentes na fase rica em ésteres, o que também é responsável pela diminuição da taxa de reação, para tempos de reação maiores que 12 minutos.

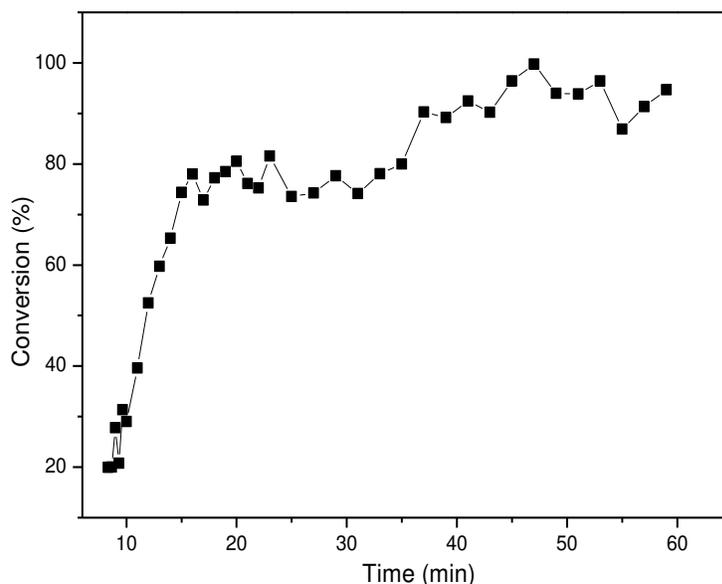


Figura 3.13 - Taxas de conversões da reação de transesterificação monitorada em função do tempo, calculadas através da **Equação 3.13**.

III.3.3.1 Determinação das Taxas de Conversão Empregando Calibração Multivariada (PLS)

Devido a alteração no valor do deslocamento químico de alguns picos durante o monitoramento da reação de transesterificação, além da alteração contínua da susceptibilidade magnética da amostra que gera uma perda de *shimming* durante o tempo de reação, torna-se difícil fazer a deconvolução dos espectros através de funções de *Lorentz*. Além disso, estas alterações podem ser função da matriz da matéria prima que será empregado na preparação do biodiesel o que certamente torna

impraticável o desenvolvimento de um programa computacional para determinação *on-line* da taxa de reação durante o monitoramento do processo.

Visando criar um procedimento mais geral que possa ser empregado para acompanhar a taxa de reação utilizando diretamente os espectros **RMN ¹H** obtidos com o instrumento de baixo campo, foi avaliado o uso de calibração multivariada empregando a regressão por mínimos quadrados parciais (**PLS**).

Para isso, foram conduzidas três reações de transesterificação do óleo de semente colza monitoradas simultaneamente por **RMN ¹H** de alto e baixo campo, sendo que duas reações foram utilizadas para construir um modelo de calibração e a terceira foi empregada para validar o modelo desenvolvido. Os valores das taxas de conversões dos triglicerídeos determinados por **RMN ¹H** de alto campo entre 10 e 91 minutos de reação foram utilizados como valores de referência para a construção do modelo desenvolvido com os espectros de **RMN ¹H** de baixo campo.

Apesar dos diversos pré-tratamentos dos espectros e seleção de variáveis, o modelo que apresentou os menores valores de erro de previsão foi aquele que empregou todos os dados espectrais contidos entre 1 e 6 ppm e ajuste da linha de base. Os valores do coeficiente de determinação para calibração e validação cruzada foram, respectivamente $R^2=0,999$ e $R^2=0,979$ enquanto que os valores da raiz quadrada do erro quadrático de calibração e de validação cruzada foram respectivamente **RMSEC**=0,34 (% de conversão) e **RMSECV**=1,8 (% de conversão).

Para a etapa de validação do modelo de calibração construído, foram utilizados os dados obtidos para a terceira reação de transesterificação. Neste caso o modelo desenvolvido apresentou um valor de **RMSEP**=1,0 (% de conversão) para 10 amostras de validação. Dessa forma, o modelo desenvolvido foi utilizado para determinar as taxas de conversões dos triglicerídeos para os 24 espectros coletados durante todo o monitoramento da reação de transesterificação. A **Figura 3.14** mostra o progresso da reação em função do tempo.

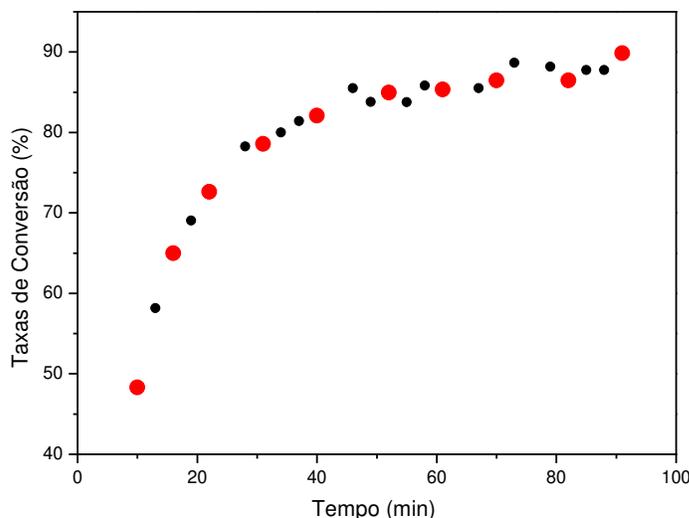


Figura 3.14 - Taxas de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos determinadas através do modelo quimiométrico (PLS) construído para o monitoramento da reação. Onde: círculos vermelhos - amostras de validação e círculos pretos - demais amostras não validadas.

Os valores mostrados na **Figura 3.14** não podem ser diretamente comparados com os valores determinados através da **Equação 3.13** por pertencerem a um conjunto de dados referentes a diferentes reações monitoradas de modo distinto. No entanto, em ambos os casos observa-se a diminuição da taxa de conversão para valor próximo a 80% (onde, de maneira similar à reação representada pela **Figura 3.13**, a quantidade de alcoóis presentes na fase rica em ésteres reduz-se a valores semelhantes aos encontradas para os primeiros minutos de reação e há a estabilização da fase inferior).

Quando é feita a comparação entre os valores obtidos para descrever a taxa de reação de transesterificação pelos métodos empregando **Equação 3.13** e o quimiométrico é possível perceber que o segundo apresenta um melhor ajuste considerando aquilo que é esperado teoricamente. O aumento de oscilações observada na **Figura 3.13** deve estar associada a dificuldade em obter equações matemáticas empregando as funções de *Lorentz*, que descrevam o comportamento da concentração para cada componente da mistura reacional de forma independente. Esta dificuldade esta associada a sobreposição espectral para os picos de etanol, biodiesel e glicerol. Este mesmo problema parece não afetar os modelos quimiométricos uma

vez que, a principal característica dos algoritmos matemáticos utilizados em seus cálculos é eliminar dados que não estejam correlacionados e, desta forma, minimizam os efeitos de sobreposição de picos.

III.3.3.2 Determinação das Taxas de Conversão através do Deslocamento Químico de OH

O desvio químico apresentado pelos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres depende da quantidade dos alcoóis dissolvidos nesta fase e da composição do meio reacional. Assim, de acordo com o **Figura 3.8**, observa-se uma mudança acentuada nos valores de desvios químicos dos prótons hidroxílicos durante o progresso da reação de transesterificação.

A **Figura 3.15** mostra que é possível utilizar a mudança do valor do desvio químico apresentado pelos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol para monitorar o progresso da reação de transesterificação em termos da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Esta curva foi construída monitorando o valor do deslocamento químico dos prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres em função da taxa de conversão dos triglicerídeos determinada por **PLS** empregando os espectros de **RMN ¹H** de baixo campo obtidos durante o monitoramento intermitente de uma reação de transesterificação de óleo de semente colza.

A partir da **Figura 3.15** foi determinada uma equação polinomial (**Equação 3.14**) de segunda ordem que correlaciona os valores do deslocamento químico dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres com a taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos.

$$Conv \% (x_c) = -1277,08 \times (782,73 \times x_c) \times (-111,81 \times x_c^2) \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Onde:

Conv % (x_c) = Porcentagem de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos para um dado desvio químico x_c .

x_c = Desvio químico para os prótons hidroxílicos do metanol/glicerol na fase rica em ésteres.

$$R^2 = 0,975.$$

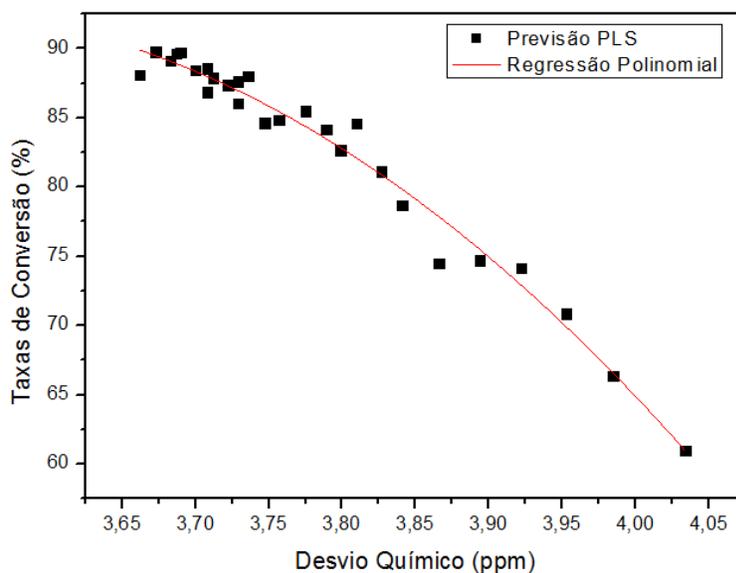


Figura 3.15 - Curva analítica desenvolvida para a determinação das taxas de conversões dos triglicerídeos em ésteres metílicos através dos valores de desvios químicos dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres.

A **Figura 3.16** mostra a comparação entre os resultados para dois diferentes conjunto de dados de monitoramento de duas reações de transesterificação empregando o espectrômetro de **RMN ^1H** de baixo campo.

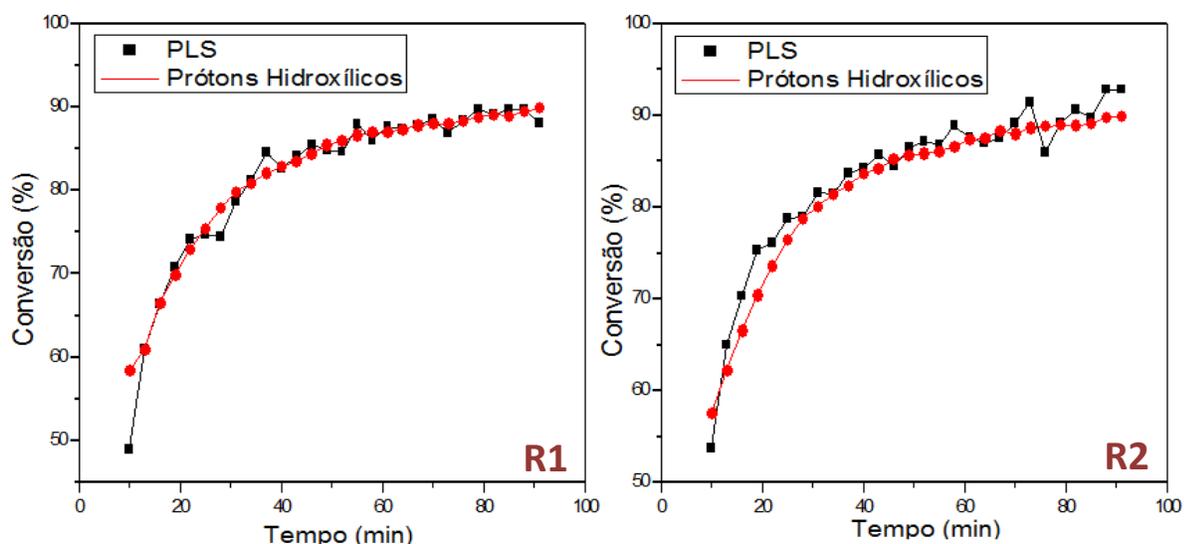


Figura 3.16 – Comparação entre os dois métodos utilizados para determinar as taxas de conversões dos triglicerídeos em ésteres, o desvio químico dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol presentes na fase rica em ésteres e o método **PLS**, para duas diferentes reações de transesterificação (**R1** e **R2**) monitoradas no modo intermitente.

A partir da **Figura 3.16** é possível perceber que existe uma boa correlação entre a curva construída a partir dos valores determinados através da **Equação 3.14** e aqueles obtidos através do modelo construído utilizando **PLS**. Isso mostra que também é possível empregar os valores de desvios químicos dos prótons hidroxílicos do metanol e glicerol para acompanhar a taxa de reação de transesterificação.

III.3.4 Determinação de Parâmetros de Qualidade de Diesel Combustível com RMN ^1H de Baixo Campo

O óleo diesel mineral é formado por hidrocarbonetos cuja faixa de destilação se situa entre 130 a 400 °C, composto principalmente por n-parafinas, parafinas ramificadas, cicloalcanos contendo de um a três anéis além de compostos aromáticos mono e polinucleados. Além destas classes de compostos que apresentam apenas

carbono e hidrogênio na sua estrutura, existem também pequenas quantidades de compostos que apresentam heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio.

A **Figura 3.17** mostra o espectro de **RMN ^1H** de baixo campo adquirido para uma amostra de diesel mineral combustível comercial contendo 5% (V/V) de biodiesel de soja, ésteres metílicos (denominado de **B5**) obtido no espectrômetro de baixo campo. *Diehl et. al.* [19] propõem a subdivisão do espectro do diesel comercial em quatro classes de compostos, de acordo com a faixa dos sinais de seus prótons, em: alifáticos, metoxílicos, olefínicos e aromáticos, conforme indicado na **Figura 3.17**.

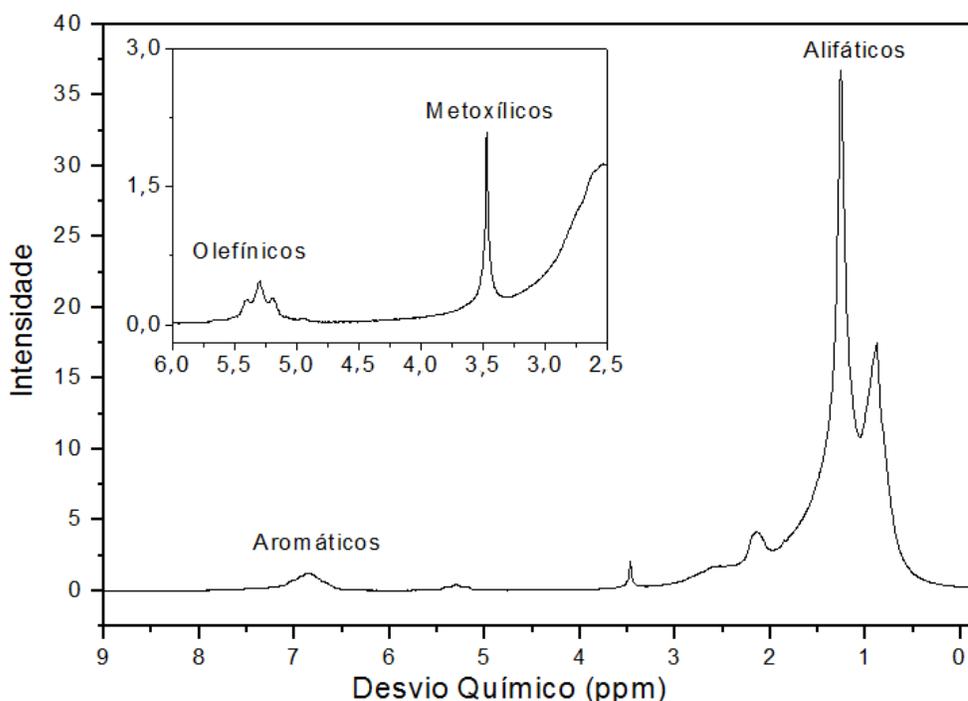


Figura 3.17 - Espectro de **RMN ^1H** de baixo campo adquirido para uma amostra de diesel combustível **B5** obtido no espectrômetro de baixo campo *Spinsolve Compact NMR Spectrometer* (Magritek).

No entanto, os sinais dos prótons provenientes apenas das diferentes classes de compostos presentes no diesel devem ser classificados de maneira bem mais detalhada, como descrito por *Bansal et. al.* em [20], onde os autores propõem a

subdivisão do espectro de **RMN ^1H** do diesel puro (sem adição de biodiesel) em cinco classes de compostos, de acordo com a faixa dos sinais de seus prótons. Assim a divisão conteria os (**A**) prótons de anéis aromáticos, 6,5 a 9,0 ppm; (**B** e **C**) α -alquil (CH_2 , CH_3) substituintes dos anéis aromáticos, 2,0 a 4,0 ppm; (**D**) β -CH e CH_2 substituintes dos anéis aromáticos e -CH e CH_2 substituintes dos cicloalquenos e de parafinas de cadeias normais e isoparafinas, 1,0 a 2,0 ppm; (**E**) - CH_3 substituintes de anéis aromáticos e demais CH_3 parafínicos, 0,5 a 1,0 ppm. A **Figura 3.18** mostra um espectro de **RMN ^1H** de baixo campo de diesel puro, também adquirido no espectrômetro da *Magritek*, contendo as subdivisões das classes de prótons segundo *Bansal et. al.* [20]. O espectro de alto campo correspondente encontra-se no **Apêndice A**.

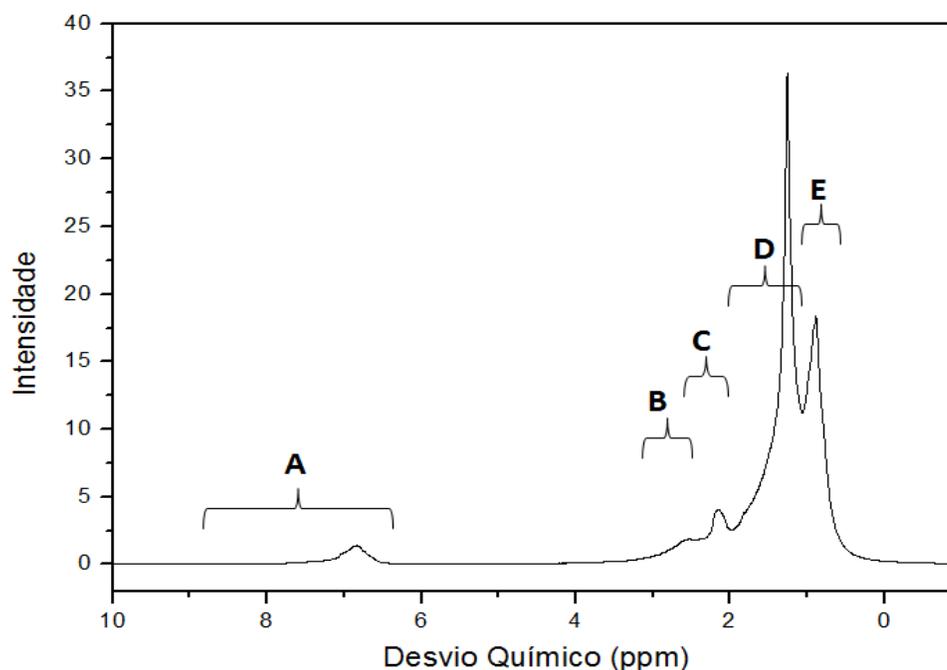


Figura 3.18 - Espectro de **RMN ^1H** de baixo campo adquirido para uma amostra de diesel puro (sem adição de biodiesel). As classes de prótons representadas por **A**, **B**, **C**, **D** e **E** são definidas no texto acima.

Através do espectro de **RMN ^1H** de baixo campo é possível observar a separação espectral dos principais grupos químicos que constituem a amostra de

diesel puro e a mistura **B5**. Porém, diferente dos espectros de alto campo (**apêndice A**), neste caso, observa-se uma alta sobreposição de diversos picos devido a baixa resolução espectral do equipamento utilizado nas medidas. Comportamento semelhante a este é encontrado quando é feito uma comparação entre a espectroscopia **MID** e **NIR**, onde a primeira é caracterizada por apresentar uma alta resolução espectral, diferente da região **NIR** que apresenta uma alta sobreposição espectral. No entanto, o uso de métodos quimiométricos possibilitou o desenvolvimento da espectroscopia **NIR** principalmente na área de processo industriais. Assim, deve ser também esperado a possibilidade de obter informações de diferentes amostras através dos espectros de **RNM ¹H** de baixo campo fazendo uso de métodos quimiométricos. Para avaliar este conceito, espectros de baixo campo foram empregados para a determinação de diversos parâmetros de qualidade de biodiesel **B5** comerciais, através de métodos de calibração **PLS**.

Para realizar este estudo 57 amostras de biodiesel comerciais analisadas pelos métodos de referência, foram levadas para Aachen, Alemanha onde foram obtidos os espectros em um equipamento de ressonância de baixo campo. Os espectros foram empregados para a construção de 9 modelos de calibração multivariada empregando **PLS** para prever parâmetros de qualidade das amostras de Biodiesel tais como: massa específica (**ME**), temperatura de destilação para 10% (**T10%**), 50% (**T50%**), 85% (**T85%**) e 90% (**T90%**) de recuperados, número de cetano (**NC**), teor de enxofre (**S**), ponto de fulgor (**PF**) e teor de biodiesel (**BX**). Para todos os espectros foram utilizados como pré-tratamento apenas a correção de fase e de linha de base. Do total de 57 amostras 43 foram empregadas na construção dos modelos de calibração **PLS** e 14 amostras foram empregadas como amostras de validação externa ao modelo.

Os primeiros modelos de regressão construídos indicaram menores erros para a determinação dos parâmetros de qualidade Massa Específica, Temperatura de destilação com 10% e 50% de recuperados, Número de Cetano e Ponto de Fulgor quando toda a região espectral (0 a 9 ppm) foi utilizada na construção dos modelos de calibração. Os resultados encontrados para estes 5 modelos são apresentados na **Tabela 3.1**, enquanto que a **Figura 3.19** mostra as curvas dos valores previstos pelos modelos **PLS** versus os valores determinados pelos métodos de referência.

Tabela 3.1 - Resultados para os modelos de calibração **PLS** construídos para diferentes parâmetros de qualidade de diesel combustível (**B5**). Onde: R^{2*} =coeficiente de determinação para a calibração; **VLs**=número de variáveis latentes empregadas na etapa de previsão; **Er(%)***=erro médio relativo de previsão em porcentagem.

Parâmetro	R^{2*}	VLs	RMSEC	RMSECV	RMSEP	Er(%)*
ME (kg/m ³)	0,983	6	0,67	1,0	0,89	0,09
T 10% (°C)	0,980	6	2,4	3,6	4,8	2
T 50% (°C)	0,960	6	1,8	2,5	1,4	0,4
Número de Cetano	0,842	3	0,31	0,37	0,54	0,9
Ponto de Fulgor (°C)	0,880	6	2,7	4,1	3,3	5

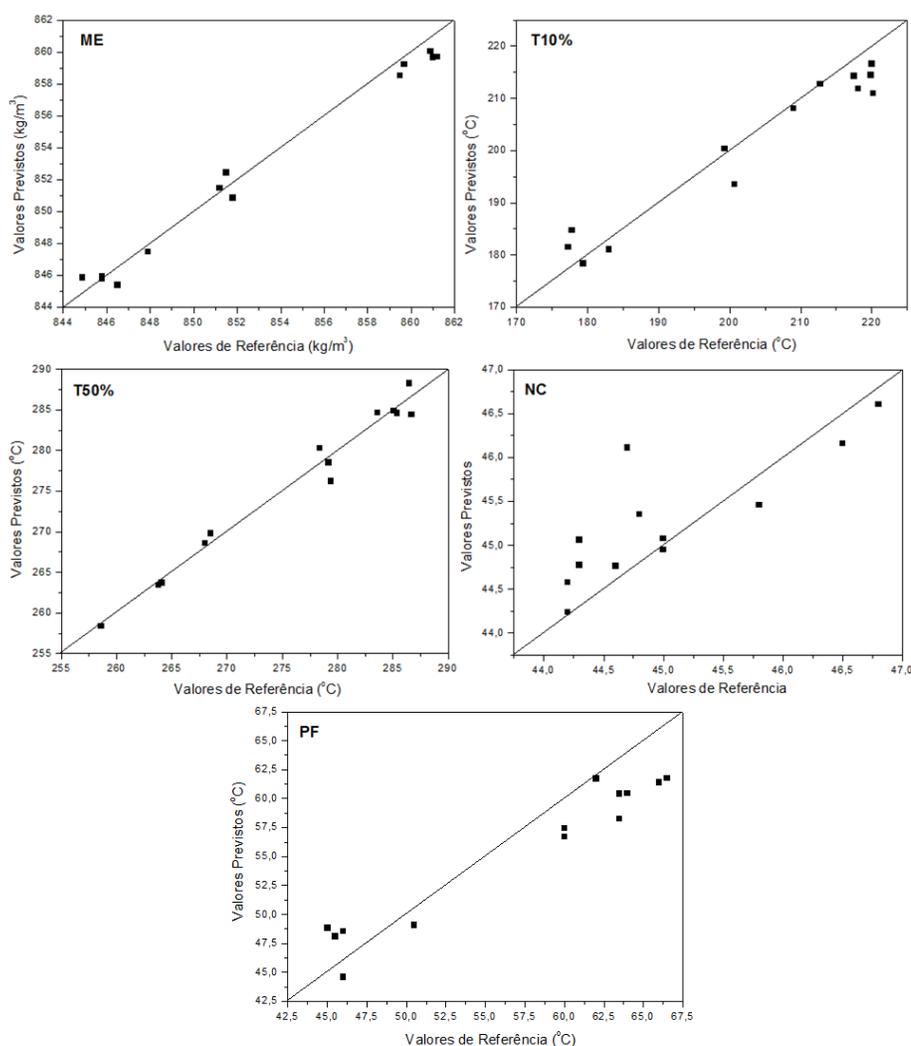


Figura 3.19 - Comparação entre os valores previstos pelos modelos de calibração **PLS** construído a partir dos espectros de **RMN ¹H** de baixo campo e os valores de referência determinados por métodos de referência para **ME, T10%, T50%, NC e PF**.

Para a determinação dos valores de **T85%** e **T90%** a seleção de variáveis foi realizada visando melhorar os resultados dos modelos de calibração, uma vez que empregando o espectro completo os valores de correlação da calibração, para este dois parâmetros, foram muito baixos 0,332 e 0,577, respectivamente. Uma vez que estes parâmetros de qualidade estão associados com composto de alto ponto de ebulição presente no óleo diesel, foi selecionada apenas a região entre 6,0 e 8,25 ppm, onde são encontrados os sinais dos prótons associados aos anéis aromáticos, compostos estes que apresentam temperatura de destilação acima de 300 °C. Os resultados encontrados, em termos do coeficiente de determinação para calibração (R^2), para os 2 modelos são apresentados na **Tabela 2**. A **Figura 3.20** mostra os valores previstos pelos modelos **PLS** versus os valores determinados pelos métodos de referência.

Tabela 3.2 - Resultados para os modelos de calibração **PLS** construídos para os parâmetros de qualidade de diesel combustível para temperatura de destilação **T85%** e **T90%** de recuperados após processo de seleção de variáveis. Onde: R^2 *=coeficiente de determinação para a calibração; **VLs**=número de variáveis latentes empregadas na etapa de previsão; **Er(%)***=erro médio relativo de previsão em porcentagem.

Parâmetro	R^2 *	VLs	RMSEC	RMSECV	RMSEP	Er (%)*
T 85% (°C)	0,913	7	1,0	2,5	1,5	0,3
T 90% (°C)	0,956	7	1,1	3,1	2,1	0,5

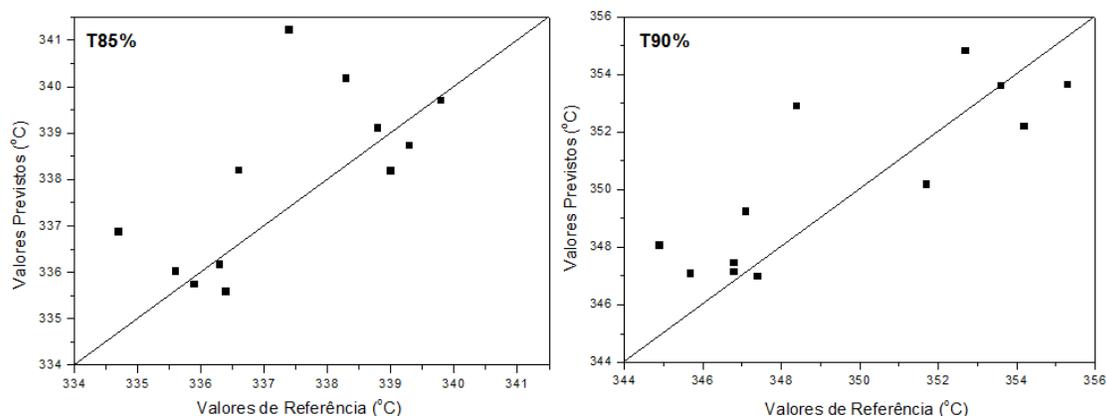


Figura 3.20 - Comparação entre os valores previstos pelos modelos de calibração **PLS** construído a partir dos espectros de **RMN ¹H** de baixo campo e os valores de referência determinados por métodos de referência para **T85%** e **T90%**.

A análise dos resultados revela que os valores de **RMSEP** encontrados a partir dos 7 modelos de calibração construídos empregando os espectros de **RNM ¹H** de baixo campo são inferiores aos valores de reprodutibilidade aceitos segundo as normas da **ASTM** ou **ABNT/NBR** para cada um dos parâmetros de qualidade do óleo diesel conforme mostra a **Tabela 3.3**. Isso indica que a **RNM ¹H** de baixo campo pode ser uma ferramenta analítica importante para ser aplicada na determinação de parâmetros de qualidade de diesel combustível, mais do que isso, é possível prever que a técnica seja aplicada a previsão de parâmetros de qualidade de combustíveis derivados do petróleo e biocombustíveis.

É também importante considerar que após a construção e validação dos modelos de calibração basta um único espectro de **RNM ¹H** para prever os diferentes parâmetros de qualidade de combustíveis e, certamente este fato, é muito importante para trabalhos de monitoramento de processo industriais e de campo, onde neste último caso, a possibilidade de transportar um equipamento de ressonância nuclear de próton de baixo campo e portátil pode vir a se tornar um procedimento real e bastante atraente para procedimento de fiscalização.

Tabela 3.3 - Comparação entre os valores de erro, em termos de **RMSEP**, na determinação dos diferentes parâmetros de qualidade de diesel combustível apresentados pela técnica de **RNM ¹H** de baixo campo e as técnicas analíticas de referência, indicadas nas respectivas normas.

Parâmetro	RMSEP	Reprodutibilidade*	Norma
ME (kg/m ³)	0,89	1,22	ASTM 1298
T 10% (°C)	4,0	4,2	ABNT/NBR 9619
T 50% (°C)	1,4	8	ABNT/NBR 9619
T 85% (°C)	1,5	6,5	ABNT/NBR 9619
T 90% (°C)	2,1	5,3	ABNT/NBR 9619
NC	0,54	2,8	ASTM D613
PF (°C)	3,3	4,22	ASTM D93

*Reprodutibilidade das metodologias analíticas empregadas como referência, descritas em suas respectivas normas.

Apesar dos resultados anteriores indicarem que a **RNM ^1H** é uma técnica potencial para ser aplicada na previsão de parâmetros de qualidade de combustíveis, estes resultados ainda precisam ser vistos com parcimônia. O conjunto de amostras utilizadas para a construção dos modelos de calibração e validação foi obtido em postos revendedores do Estado de São Paulo, sendo que das 57 amostras apenas uma foi definida como não conforme. Isso causa um problema de variabilidade e representatividade, uma vez que as faixas dos parâmetros estudados eram muito estreitas. Por exemplo, no caso do número de cetano a variabilidade encontrada foi de apenas 3 unidades o que, certamente, não reflete toda a variabilidade das amostras de óleo diesel comercializada no país. É comum encontrar amostras de óleo diesel comercial tendo número de cetano variando entre 40 a 54, ou seja, três vezes maior do que a faixa empregada neste estudo.

Por fim, não foi possível construir modelos de calibração para os parâmetros de qualidade para os teores de enxofre e biodiesel. No primeiro caso, a baixa concentração desta espécie não permitiu que fossem detectados prótons cujo deslocamento químico fosse afetado pela presença de enxofre. No segundo caso, a variabilidade no teor de biodiesel do conjunto amostral (4,7 a 5%(v/v)) impediu a construção de um modelo de calibração **PLS** para este parâmetro. No entanto, devido à suficiente resolução espectral para os espectros de **RMN ^1H** de baixo campo, que torna possível a identificação do pico dos prótons metoxílicos dos ésteres metílicos diretamente no espectro foi possível construir uma curva analítica univariada para o teor de biodiesel (**BX**, % v/v). A **Figura 3.21** mostra os espectros dos diferentes padrões de diesel (**B2**, **B4**, **B6**, **B8** e **B10**) utilizados para a construção da curva de calibração, mostrada na **Figura 3.21**. A curva de analítica foi construída com base nos valores de concentração de biodiesel em cada padrão da mistura diesel e biodiesel (mostrados na **Figura 3.20**) versus as áreas dos prótons metoxílicos (em 3,46 ppm) para cada padrão.

Para encontrar as áreas dos picos dos prótons metoxílicos dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) foi inicialmente necessário empregar um polinômio de terceiro grau para correção da linha de base do respectivo pico. Este procedimento foi necessário uma vez que existe uma sobreposição espectral dos prótons metoxílicos

dos ésteres (em 3,46 ppm) e os prótons α -alquil (CH_2 , CH_3) substituintes dos anéis aromáticos dos compostos presentes no diesel mineral (região **B**, **Figura 3.18**). Dessa forma, foi utilizada a área acima da curva descrita pelo polinômio para a construção da curva analítica.

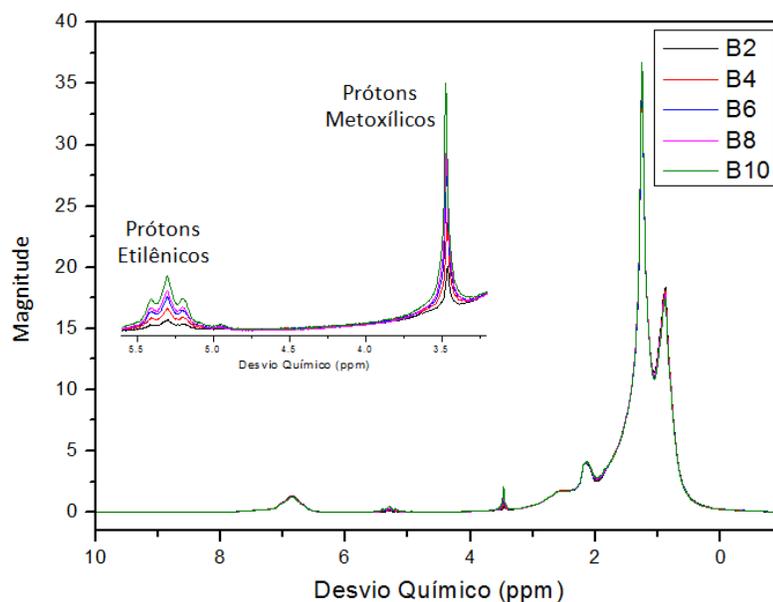


Figura 3.21 - Espectro de $\text{RMN } ^1\text{H}$ de baixo campo adquirido de amostras de diesel **B2**, **B4**, **B6**, **B8** e **B10**. O gráfico inserido destaca os prótons metoxílicos e etilênicos do biodiesel.

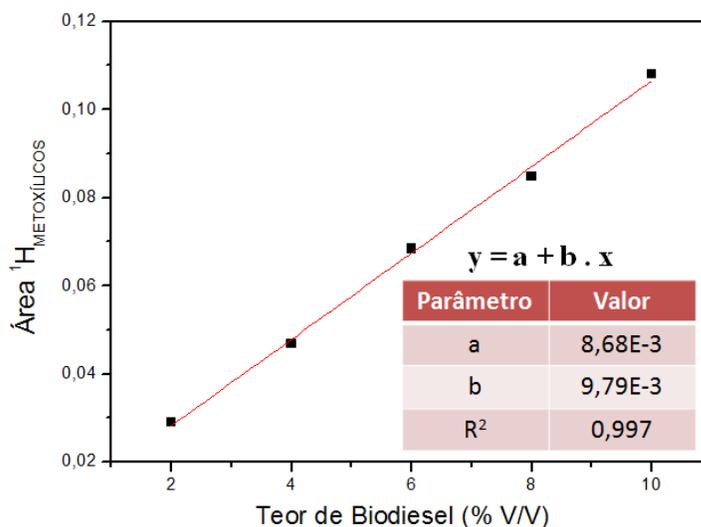


Figura 3.22 - Curva analítica construída para a determinação dos teores de biodiesel (**BX**) em amostras de diesel combustível, os pontos da curva referem-se às áreas dos picos referentes aos prótons metoxílicos dos espectros de cada amostra da **Figura 3.21**. O coeficiente de determinação para a curva de calibração (R^2) é igual a 0,997.

O alto coeficiente de determinação (R^2) para a curva de calibração construída com os padrões de diesel para a determinação dos teores de biodiesel (ésteres metílicos) no diesel indica o grande potencial da técnica de **RMN ^1H** de baixo campo na determinação rápida dos teores de biodiesel (**BX**) no diesel. Assim, os valores do teor de biodiesel de 10 amostras de diesel utilizadas no trabalho foram determinados através do emprego da **Equação 3.15**, extraída da curva de calibração descrita na **Figura 3.22**.

$$\mathbf{BX} = \left(\frac{(I_{\text{Me}} - a)}{b} \right) \quad \text{Eq. (3.15)}$$

Onde:

BX = Teor de biodiesel determinado.

I_{Me} = Valor da área dos prótons metoxílicos do biodiesel (em 3,46 ppm).

a = Intercepto da curva de calibração (**Figura 3.22**).

b = Coeficiente angular da curva de calibração (**Figura 3.22**).

Os valores do teor de biodiesel calculados com a aplicação da Equação 3.15 para as 10 amostras foram comparados com os valores determinados pelo método de referência (**MID**) e o erro relativo médio encontrado foi de 2,5 %. O que indica uma exatidão compatível entre a técnica de **RMN ^1H** de baixo campo quando comparada com a técnica de referência.

Outra vantagem que pode ser atribuída a técnica de **RMN ^1H** de baixo campo é a sua capacidade de diferenciar entre ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos presentes nas amostras de diesel, o que não é feito facilmente com utilização da Espectroscopia no Infravermelho Médio (**MID**). A **Figura 3.23** mostra o espectro de **RMN ^1H** de baixo campo de uma amostra diesel contendo 4% (V/V) de ésteres metílicos e 5% (V/V) de ésteres etílicos.

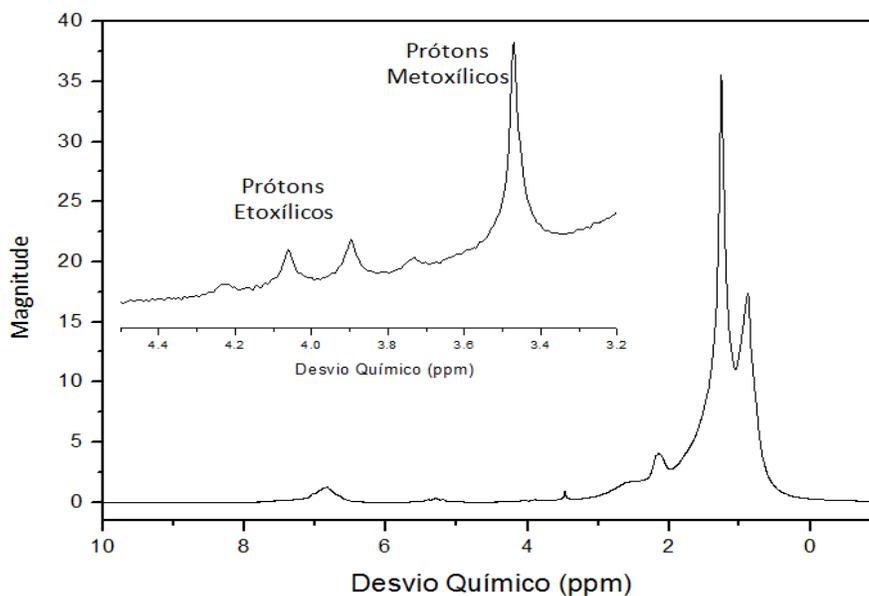


Figura 3.23 - Espectro de $\text{RMN } ^1\text{H}$ de baixo campo adquirido de uma amostra de diesel **B4** para ésteres metílicos e **B5** para ésteres etílicos. O gráfico inserido destaca os prótons metoxílicos (em 3,46 ppm) dos ésteres metílicos e prótons etoxílicos (em 4,00 ppm) dos ésteres etílicos.

Observando a **Figura 3.23** nota-se a clara separação espectral dos prótons metoxílicos dos ésteres metílicos e etoxílicos dos ésteres etílicos, o que aumenta o potencial de aplicação da técnica de $\text{RMN } ^1\text{H}$ de baixo campo na determinação dos teores de biodiesel presente no diesel combustível, devido à possibilidade de diferenciação entre os dois tipos de ésteres que constituem o combustível, e que alteram significativamente suas características físicas e, dessa forma, o valor de mercado do combustível.

III.4 CONCLUSÕES

A partir deste trabalho foi possível demonstrar que é possível utilizar o equipamento de **RMN ¹H** de baixo campo para realizar o monitoramento *on-line* da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Três métodos foram empregados para determinar o aumento da concentração dos ésteres (biodiesel) durante o progresso da reação empregando os espectros de **RMN ¹H** de baixo campo. No primeiro caso foi empregada a razão da área dos picos dos prótons metoxílicos dos ésteres de ácidos graxos sobre a soma das áreas dos picos dos prótons etilênicos dos ácidos graxos. No segundo caso, foi construído um modelo de calibração multivariado (**PLS**) utilizando o espectro completo de baixo campo e, finalmente, no terceiro método, foi empregado os valores de deslocamento químico dos prótons hidroxílicos dos alcoóis presentes na fase rica em ésteres (biodiesel). Visando validar os métodos construídos empregando os espectros de baixo campo, foram também obtidos espectros de **RMN ¹H** de alto campo cujos dados foram utilizados para determinar a taxa de reação empregando o método proposto por Gelbard *et al.* [15]. Entretanto, é importante observar que em nenhum caso é necessário o uso dos espectros do instrumento de alto campo para determinar a taxa da reação uma vez que as informações contidas no espectro de baixo campo são suficiente para construir os modelos discutidos anteriormente.

A determinação dos valores relativos à concentração dos prótons hidroxílicos presentes na fase rica em ésteres, determinada pelo monitoramento do processo de reação por **RMN ¹H**, possibilitou o entendimento da partição dos alcoóis entre as duas fases durante todo o processo reacional, o que é importante para o melhor entendimento do mecanismo de reação, uma vez que a reação depende da quantidade de metanol e catalisador dissolvidos nestas fases. Os valores da partição dos alcoóis entre estas fases ao final da reação pode ser empregado para otimizar a separação e recuperação de biodiesel, metanol, glicerol e catalisador em uma planta de produção de biodiesel [18], o que pode colaborar para a redução de custos de processo.

De forma similar à demonstrada no trabalho, o instrumento de baixo campo pode ser utilizado para determinar a composição dos componentes majoritários presentes no meio reacional durante todo o processo de reação, o que irá viabilizar informações relativas à partição de cada componente nas diferentes fases que coexistem durante o processo reacional, aumentando de maneira significativa o entendimento dos mecanismos produção do biodiesel.

A aplicação do instrumento de **RMN ¹H** de baixo campo para a determinação dos diferentes parâmetros de qualidade do óleo diesel como: **ME**, **T10%**, **T50%**, **T85%**, **T90%**, **NC** e **PF** parece ser bastante promissora, pois para todos os parâmetros estudados os valores de erro dos modelos **PLS** desenvolvidos, em termos de **RMSEP**, estão abaixo dos valores de reprodutibilidade das técnicas analíticas utilizadas atualmente como referência. No entanto, um estudo mais amplo com maior variabilidade do conjunto amostral é necessário para comprovar o real potencial da técnica de **RMN ¹H** de baixo campo na determinação de parâmetros de qualidade de óleo diesel como estender sua aplicação para outros combustíveis.

O instrumento de baixo campo mostrou também um grande potencial de aplicação para a determinação dos teores de biodiesel presente no diesel combustível através da utilização de uma curva de calibração univariada, com erro médio relativo de 2,5%. Este fato associado ao seu tamanho reduzido e com a possibilidade de operar com baterias, torna este instrumento uma poderosa ferramenta de fiscalização, uma vez que, as determinações dos 7 parâmetros através dos modelos **PLS** (**ME**, **T10%**, **T50%**, **T85%**, **T90%**, **NC** e **PF**) além do Teor de Biodiesel (**BX**) e classificação dos ésteres entre metílicos e etílicos é realizada através da aquisição de um único espectro de **RMN ¹H**, adquirido em apenas 10 segundos após a inserção do combustível, sem nenhum pré-tratamento ou diluição, em um tubo de **RMN** de vidro de 5 mm de diâmetro.

III.5 REFERÊNCIAS

- [1] Hanson, L. G.; ***Concepts in Magnetic Resonance Part A***, 2008, 32A, p. 329-340.
- [2] Villar, J. D. F.; ***Aspectos Quânticos da Ressonância Magnética Nuclear, Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear N.2***, 2000, AUREMN, Rio de Janeiro, Brasil.
- [3] Keeler, J.; ***Understanding NMR Spectroscopy 2nd Ed.***, 2010, John Wiley & Sons, United Kingdom.
- [4] Hornak, J. P.; ***The Basics of NMR***, 1997-2011, Livro digital publicado em: <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>.
- [5] ***Introduction to Spectroscopy: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy***, Livro digital publicado em: <http://www2.chemistry.msu.edu>, Michigan State University, Department of Chemistry.
- [6] Fukushima, E.; Roeder, S. B. W.; ***Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach***, 1981, Addison-Wesley, London, England.
- [7] Dalitz, F.; Cudaj, M.; Maiwald, M.; Guthausen, G.; ***Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy***, 2012, 60, p. 52–70.
- [8] Danieli, E.; Perlo, J.; Blümich, B.; Casanova, F.; ***Angewandte Chemie Int. Ed.***, 2010, 49, p. 4133-4135.
- [9] Hugon, C.; D'Amico, F.; Aubert, G.; Sakellariou, D.; ***Journal of Magnetic Resonance***, 2010, 205, p. 75–85.
- [10] Halbach, K.; ***Nuclear Instrumental methods***, 1980, 169, p. 1-10.
- [11] Website: <http://www.magritek.com/>, acessado em março de 2013.
- [12] Website: <http://www.anp.gov.br/>, acessado em março de 2013.
- [13] Linck, Y. G.; Killner, M. H. M.; Danieli, E.; Blümich, B.; ***Applied Magnetic Resonance***, 2013, 44, p.41-53.
- [14] Killner, M. H. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; ***Fuel***, 2011, 90, p. 3268-3273.
- [15] Gelbard, G.; Brès, O., Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. F.; ***Journal of the American Oil Chemists' Society***, 1995, 72, p. 1239-1241.

- [16] Resolução ANP Nº 65, DE 9.12.2011 - DOU 12.12.2011 - Disponível online em <http://www.anp.gov.br>.
- [17] Wendt, M. A.; Meiler, J.; Weinhold, F.; Farrar, T. C.; *Molecular Physics*, 1998, 93, p. 145-151.
- [18] Chiu, C. W.; Goff, M. J.; Suppes, G. J.; *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 2005, 51, p. 1274-1278.
- [19] Diehl, B.; Randel, G.; *Lipid Technology*, 2007, 19, p. 258-260.
- [20] Bansal, V.; Kapur, G.S.; Sarpal, A. S.; Kagdiyal, V.; Jain, S. K.; *Energy & Fuels*, 1998, 12, p. 1223-1227.

- CAPÍTULO IV - **CONCLUSÕES FINAIS**

IV.1 AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EMPREGADAS NO TRABALHO

Para Espectroscopia **NIR** um sinal no espectro é resultado de vibrações e rotações, ou combinações desses dois movimentos nas moléculas. A resolução do espectro **NIR** é usualmente baixa, devido principalmente a intensas sobreposições dos sinais de cada modo vibracional/rotacional. De maneira diferente, para a Espectroscopia de **RMN ¹H**, rotações dos momentos magnéticos dos prótons, causadas pela aplicação de um campo de **RF** à amostra inserida em um campo magnético intenso, são os responsáveis pela produção do sinal analítico, onde o ambiente químico dos núcleos e interações entre os núcleos determinam os deslocamentos químicos e as posições dos sinais de frequências características de cada núcleo no espectro.

Para a Espectroscopia de **RMN ¹H** de alto campo (campo magnético estático maior que 2T) o sinal característico de cada próton no espectro apresenta-se na forma de uma linha fina, com resolução espectral extremamente alta, em que a homogeneidade do campo magnético, em que a amostra encontra-se, determina a resolução espectral.

No entanto, para a Espectroscopia de **RMN ¹H** de baixo campo, como a utilizada neste trabalho (campo magnético estático igual a 1 T), apesar da alta homogeneidade do campo magnético apresentado pelo espectrômetro, *"...a diferença em frequência entre os prótons que interagem entre si e pertencem a grupos químicos diferentes pode*

ser da mesma ordem de grandeza ou até mesmo menor que a constante de interação (acoplamento J , do inglês, J -coupling). Deste modo, as linhas que compõem um espectro típico de **RMN ^1H** de alto campo de grupos químicos vizinhos interagindo irão começar a espalhar-se a medida que o campo magnético estático é reduzido, e eventualmente irão começar a sobrepor-se...". Este efeito pode ser facilmente identificado na maioria dos espectros de baixo campo presentes no **Apêndice A**, quando comparados com seus respectivos espectros de alto campo.

A **Figura 4.1**, extraída do trabalho [1] demonstra significativamente o grau de espalhamento do acoplamento J conforme o campo magnético é reduzido de 9 para 1 T, exemplificado para os prótons bis-alílicos (região entre 1,6 e 3,2 ppm) presentes nas moléculas de ácidos graxos do biodiesel de semente colza.

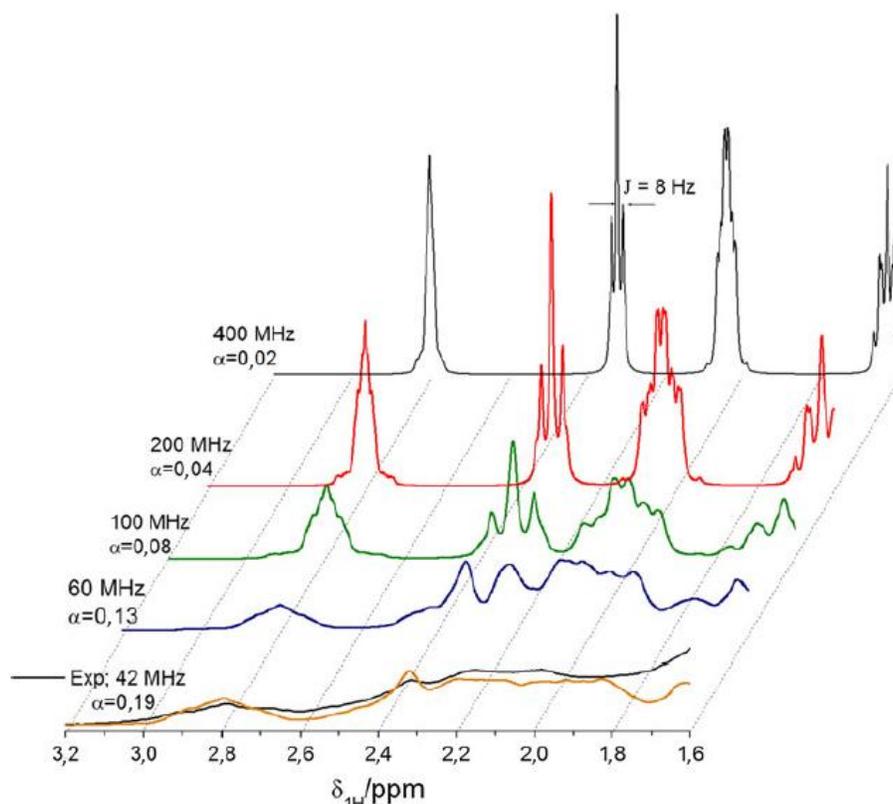


Figura 4.1 - Espectros de **RMN ^1H** simulados (programa computacional MestreLab®) em função da intensidade do campo magnético. Em alaranjado um espectro de biodiesel de semente colza adquirido com o espectrômetro utilizado neste trabalho ($B_0=1$ T, frequência de Larmor de 42 MHz). O parâmetro α indica a razão entre o acoplamento J e a diferença típica em frequência para o espectro.

O fator α mostrado na **Figura 4.1** expressa a razão entre o acoplamento J e a diferença típica em frequência no espectro e pode ser calculada através da **Equação 4.1**.

$$\alpha = \frac{J}{(\gamma B_0 10^{-6})} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde:

J = Constante de acoplamento J.

γ = Constante magnetogírica do próton.

B_0 = Campo magnético estático do equipamento.

Mesmo com efeitos de espalhamento do acoplamento J a Espectroscopia de **RMN ^1H** de baixo campo ainda apresenta uma resolução espectral significativamente maior quando comparada com a espectroscopia **NIR**, capaz de permitir a aplicação da determinação dos teores de biodiesel no diesel combustível através de calibração univariada e na diferenciação de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos presentes em amostras de diesel mineral (**Capítulo III**).

Outra vantagem na utilização da Espectroscopia de **RMN ^1H** de baixo campo em relação ao **NIR** é a maior riqueza de informações que pode ser extraídas do espectro de **RMN**, como dinâmica molecular, que possibilitou, particularmente neste trabalho, o entendimento da partição dos alcoóis entre as duas fases que constituem a reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol durante todo o processo de reação (**Capítulo III**). Estes dados são de extrema importância para o entendimento do mecanismo de reação.

Quanto a velocidade analítica das técnicas ambas possuem valores similares, onde para a **RMN ^1H** de baixo campo os espectros são adquiridos em aproximadamente 10 segundos, no entanto existe a necessidade de *shimming* do

equipamento entre duas análises consecutivas o que leva a um tempo médio de análise próximo aos de aquisição de um espectro **NIR**.

Para aplicações *in situ*, como no caso de fiscalizações e monitoramentos de processos *on-line* no chão de fábrica, ambas as técnicas possuem um grande potencial de aplicação (considerando a técnica de **RMN** de baixo campo empregando ímãs permanentes na construção do espectrômetro). No entanto, atualmente a espectroscopia **NIR** merece um destaque especial devido à possibilidade existente da construção de espectrômetros de dimensões bastante reduzidas quando comparadas com os equipamentos portáteis hoje disponíveis para a técnica de **RMN**, devido principalmente ao desenvolvimento de novos materiais como aqueles empregados em **LEDs** (Diodo Emissor de Luz, do inglês *Light Emission Diode*) e filtros ativos baseados em **AOTF** (Filtro Óptico-Acústico Sintonizável, do inglês *Acousto-optical tunable filter*). Outro fator também importante a ser considerado é a maior sensibilidade dos espectrômetros de **RMN** as interferências do ambiente, onde a presença de campos magnéticos relativamente altos alteram a homogeneidade do campo magnético do espectrômetro.

Quanto aos limites de detecção a **RMN** apresenta maior sensibilidade frente ao **NIR**, alcançando limites na ordem de 1 ppm ou menos, enquanto o **NIR** apresenta limites na ordem de 0,5 % (5000 ppm).

Finalmente, o que dificulta ainda hoje a aplicações da espectroscopia de **RMN** ^1H de baixo campo na indústria, ou mesmo no meio acadêmico, comparado às inúmeras aplicações da Espectroscopia **NIR**, é o alto custo de investimento necessário para a aquisição de um instrumento de **RMN** ^1H de baixo campo (cerca de U\$ 70.000,00 para um instrumento similar ao utilizado no trabalho [2], enquanto um espectrofotômetro **NIR** pode ser adquirido por cerca de U\$ 30.000,00). No entanto, o desenvolvimento dos instrumentos de **RMN** de baixo campo empregando ímãs permanentes é bastante recente [3], e com certeza a evolução desta área do conhecimento irá proporcionar em um futuro próximo espectrômetros de baixo campo com custos de aquisição similares ao da espectroscopia **NIR**.

IV.2 REFERÊNCIAS

- [1] Linck, Y. G.; Killner, M. H. M.; Danieli, E.; Blümich, B.; ***Applied Magnetic Resonance***, 2013, 44, p.41-53.
- [2] Website: <http://www.magritek.com/>, acessado em março de 2013.
- [3] Danieli, E.; Perlo, J.; Blümich, B.; Casanova, F.; ***Angewandte Chemie Int. Ed.***, 2010, 49, p. 4133-4135.

- APÊNDICE A -

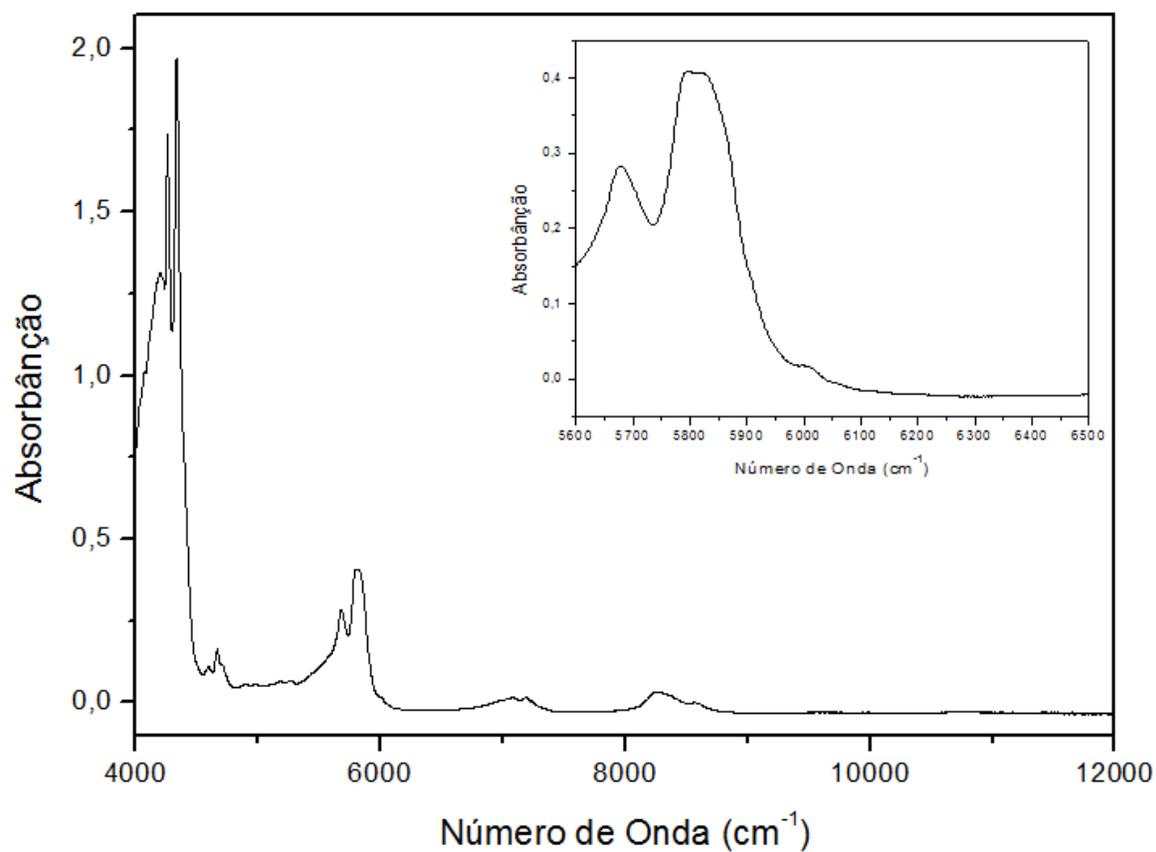
Espectros

A.1 ESPECTROS NIR

A.1.1 Óleo de Soja

Óleo de soja comercial.

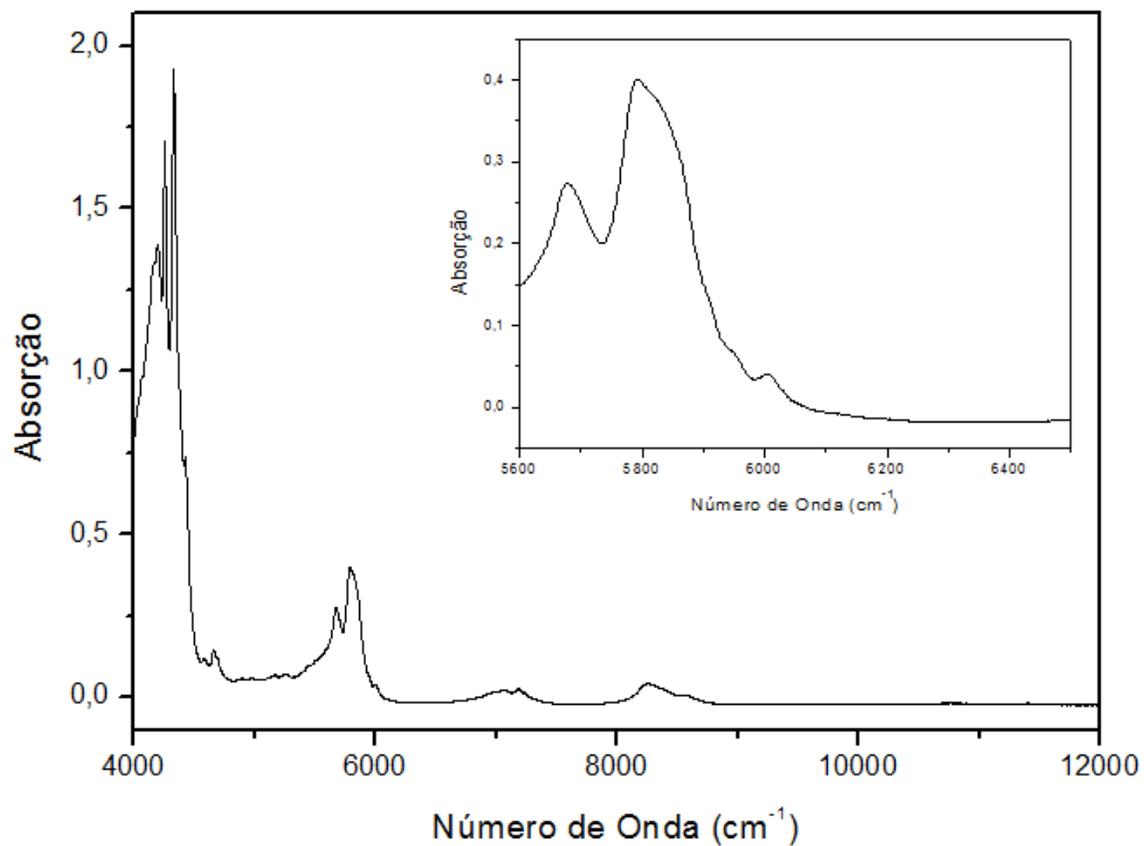
Célula espectroscópica de 1 mm de caminho óptico.



A.1.2 Biodiesel de Soja

Biodiesel de soja (Ésteres Metílicos).

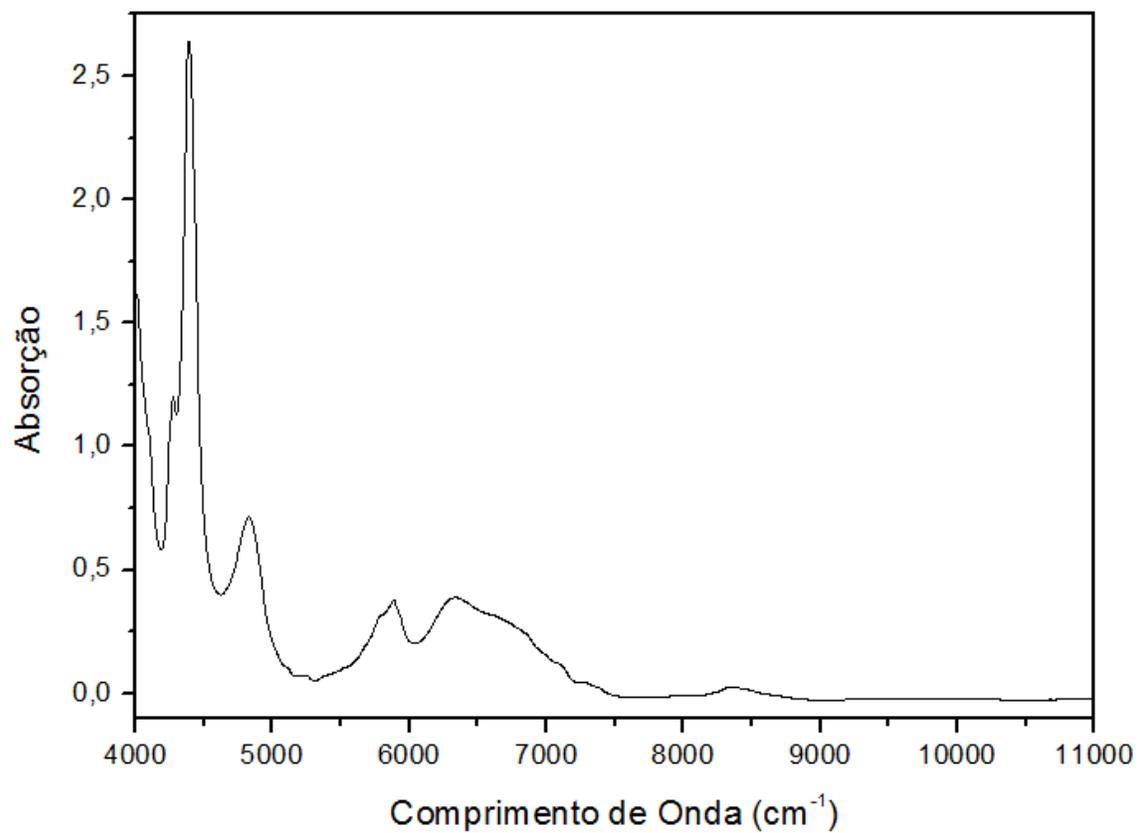
Célula espectroscópica de 1 mm de caminho óptico.



A.1.3 Metanol

Metanol P.A..

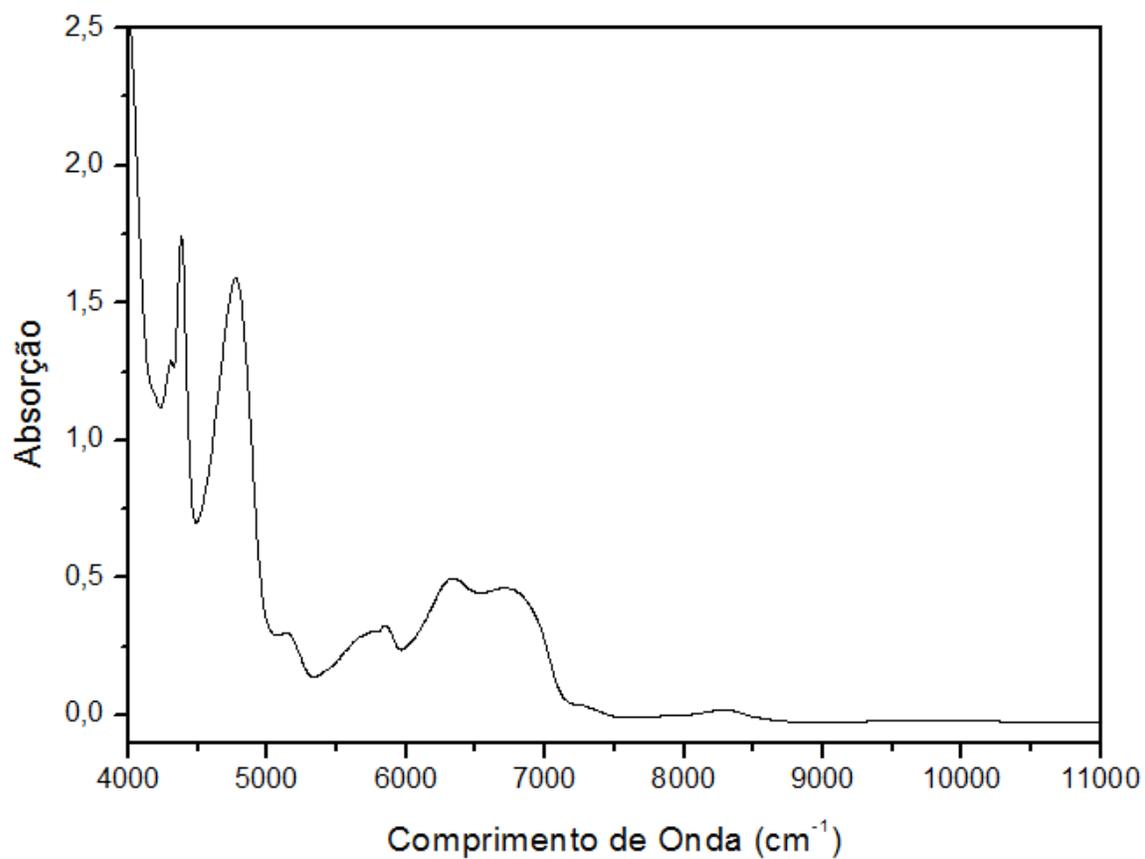
Célula espectroscópica de 1 mm de caminho óptico.



A.1.4 Glicerol

Glicerol P.A..

Célula espectroscópica de 1 mm de caminho óptico.

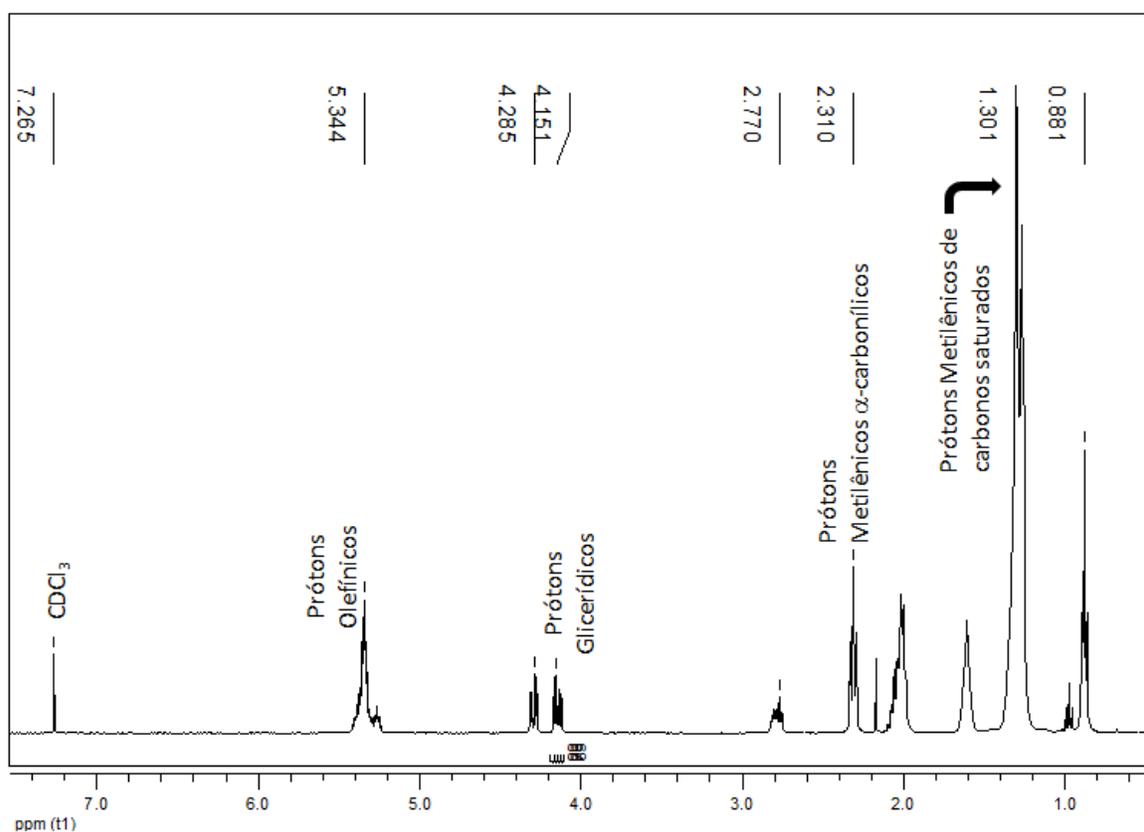


A.2 ESPECTROS DE RMN ^1H DE ALTO CAMPO

A.2.1 Óleo de Semente Colza

Óleo de semente colza comercial, 50 μL em 1,0 mL de CDCl_3 .

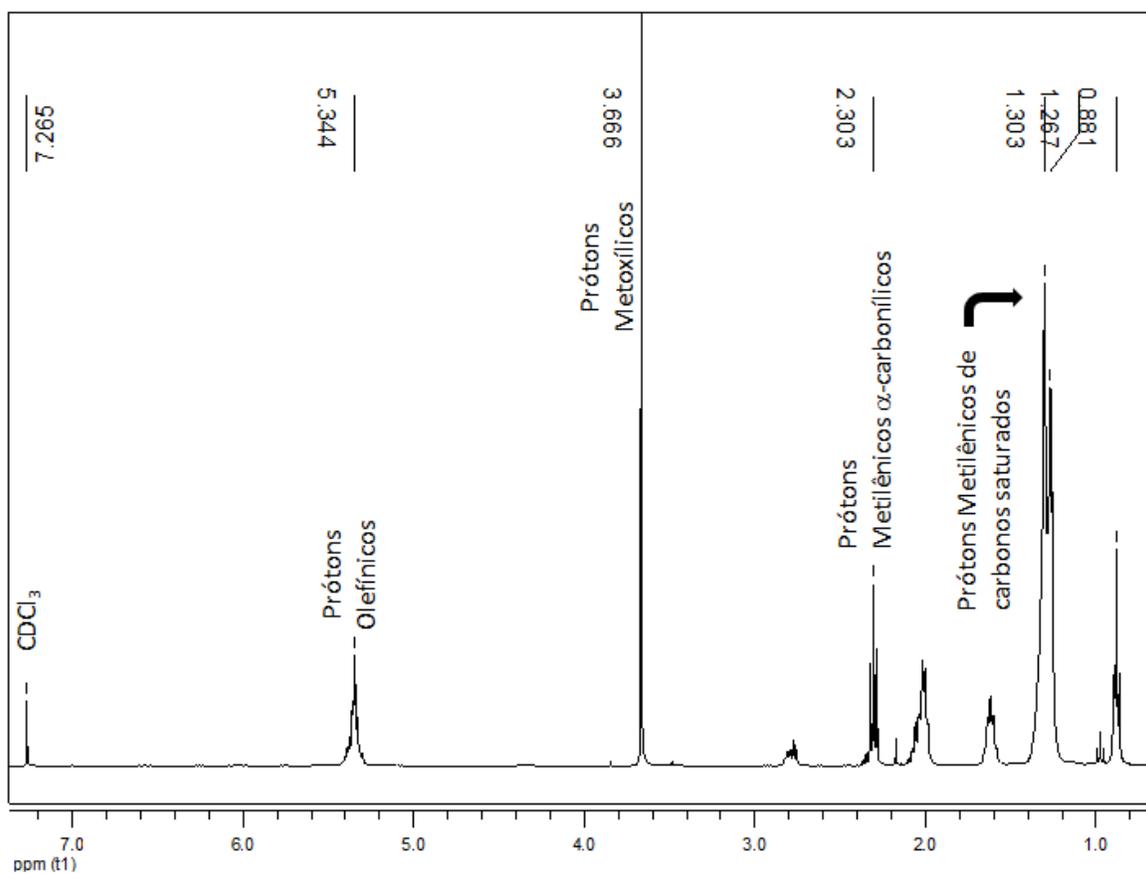
$B_0 = 400 \text{ MHz}$.



A.2.2 Biodiesel de Semente Colza

Biodiesel de semente (ésteres metílicos), 50 μ L em 1,0 mL de CDCl_3 .

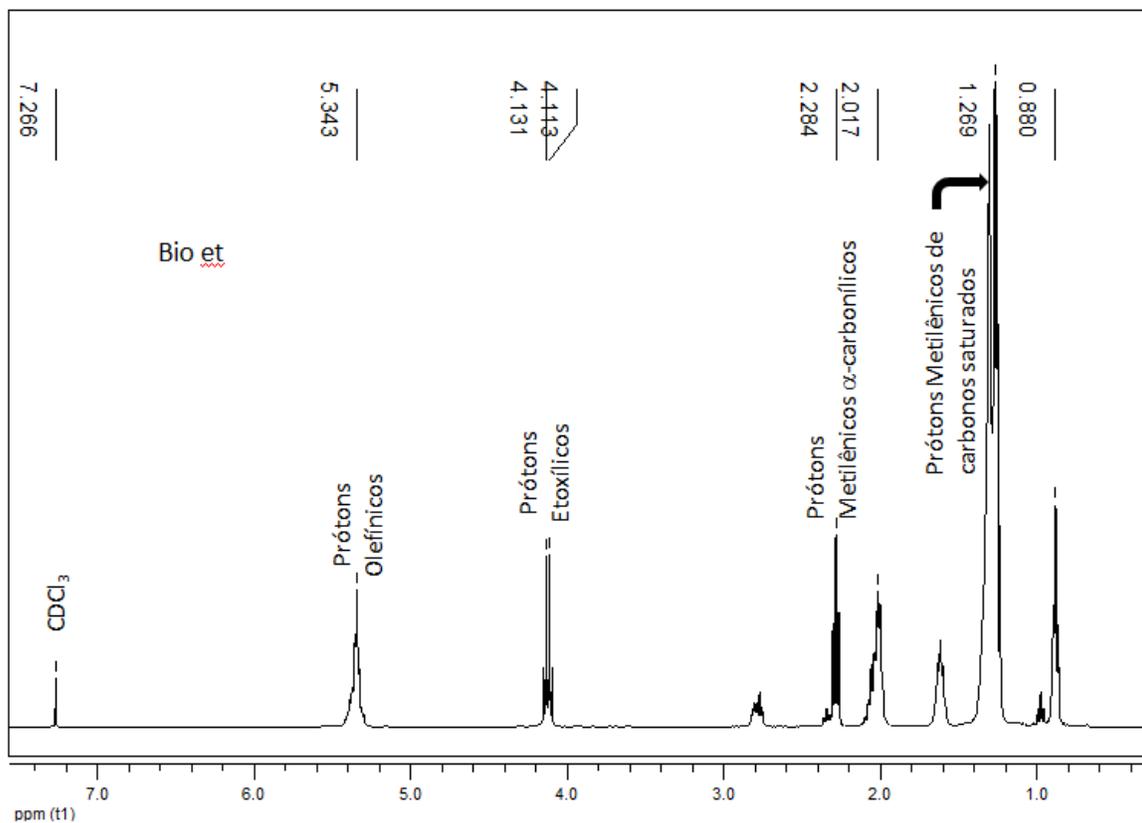
$B_0 = 400$ MHz.



A.2.3 Biodiesel de Semente Colza

Biodiesel de semente (ésteres etílicos), 50 μL em 1,0 mL de CDCl_3 .

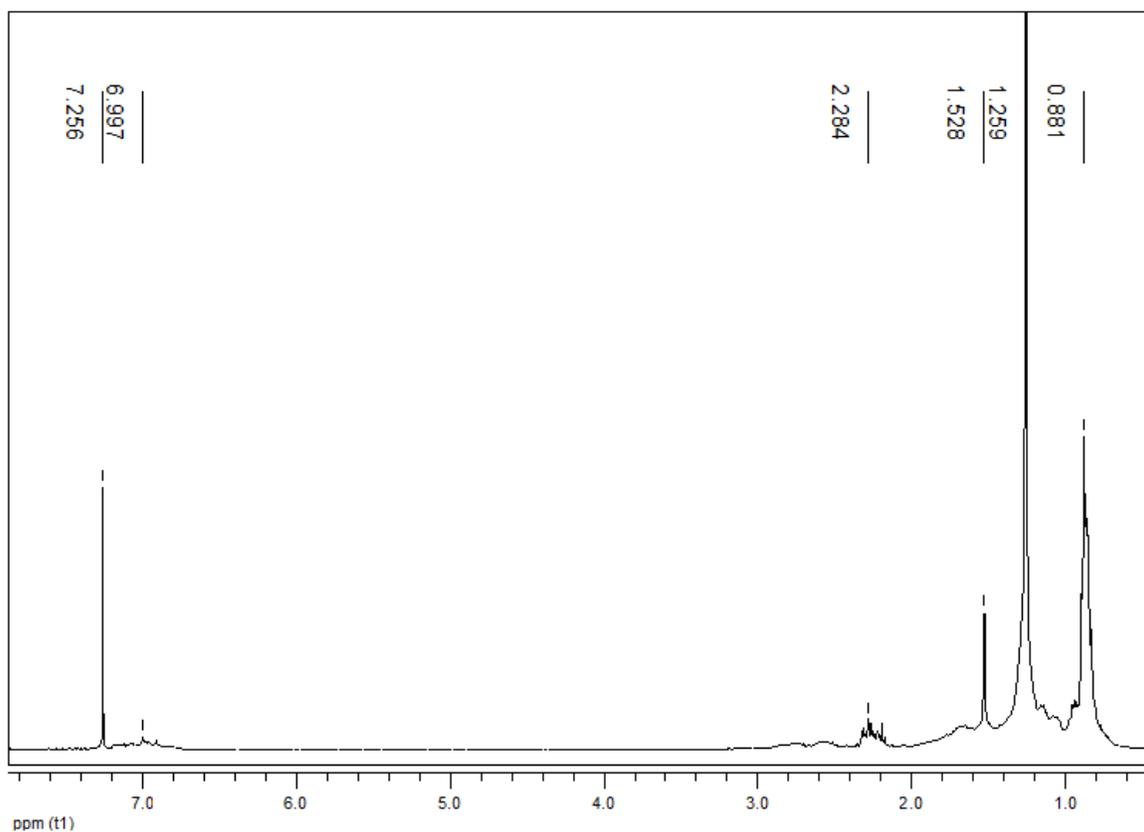
$B_0 = 400 \text{ MHz}$.



A.2.4 Diesel Combustível

Diesel combustível puro (sem adição de biodiesel), 50 μL em 1,0 mL de CDCl_3 .

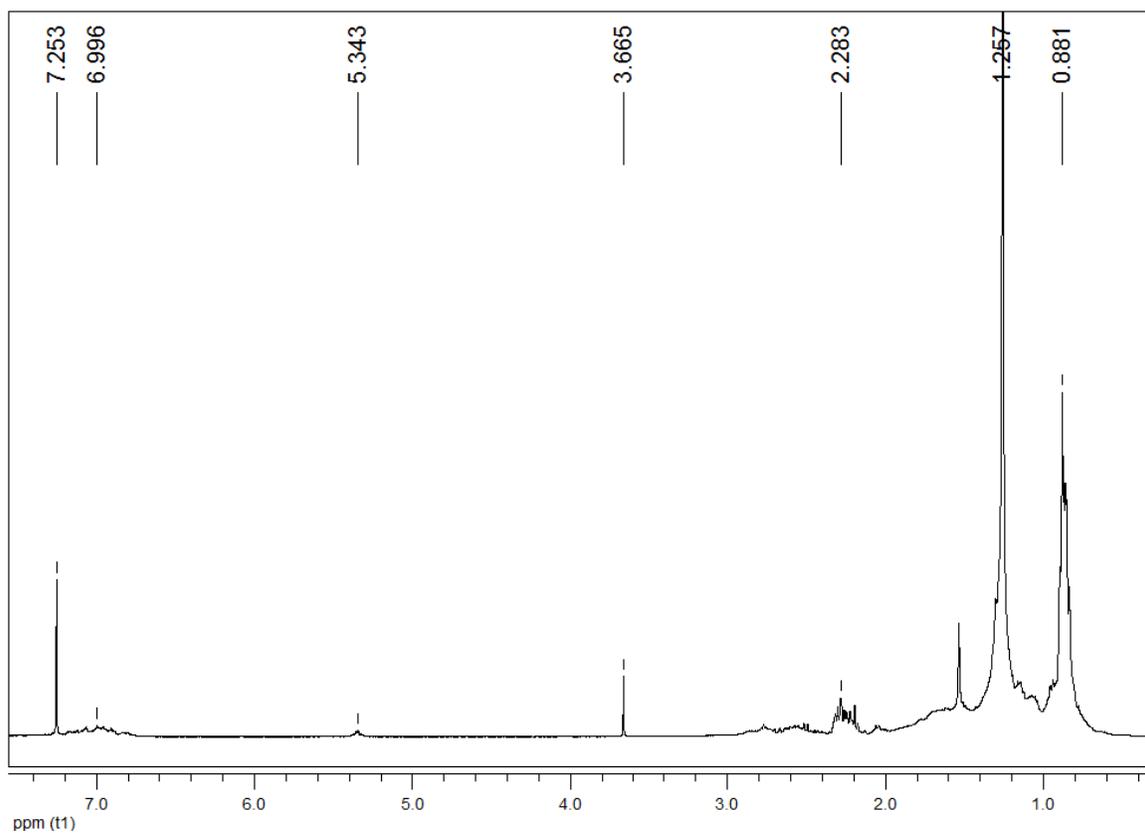
$B_0 = 400 \text{ MHz}$.



A.2.5 Diesel Combustível B5

Diesel combustível **B5**, contendo 5%(V/V) de ésteres metílicos de biodiesel de semente colza, 50 μ L em 1,0 mL de CDCl_3 .

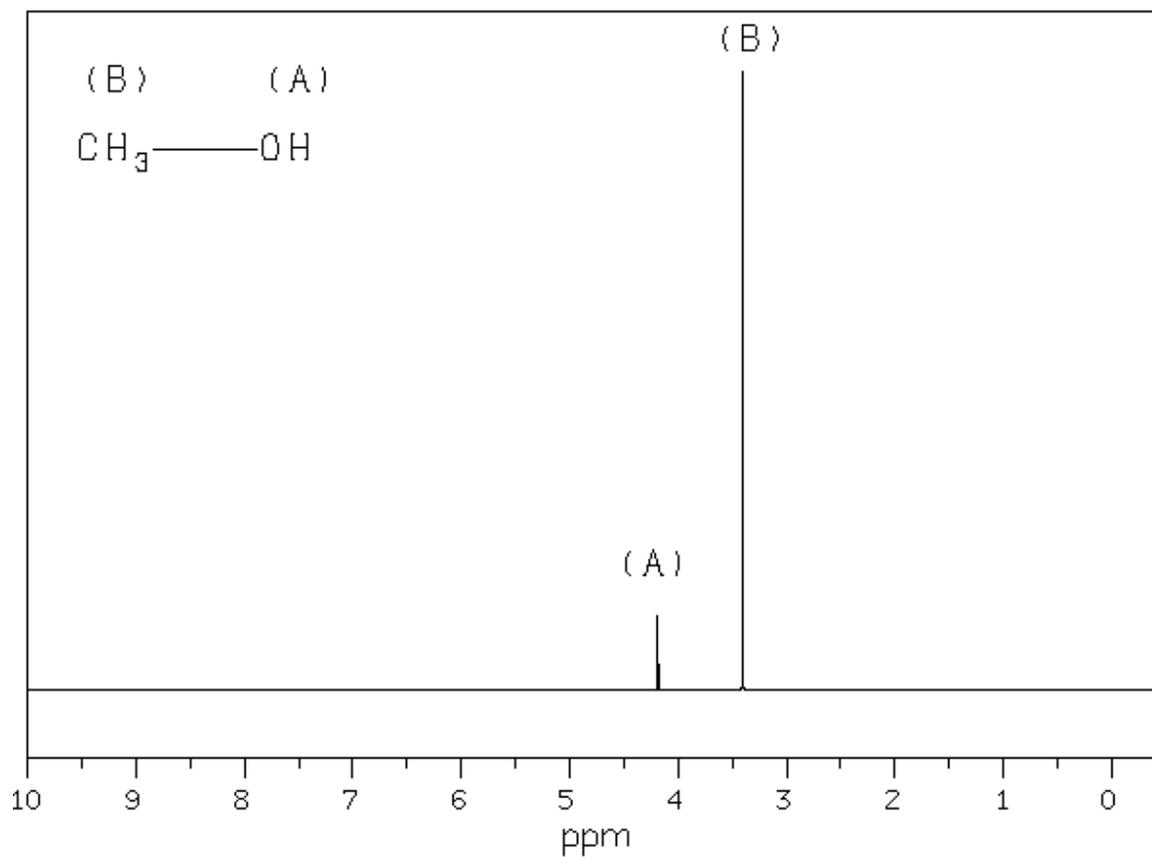
$B_0 = 400$ MHz.



A.2.6 Metanol

Metanol, 100 μL em 0,5 mL de CDCl_3 [1].

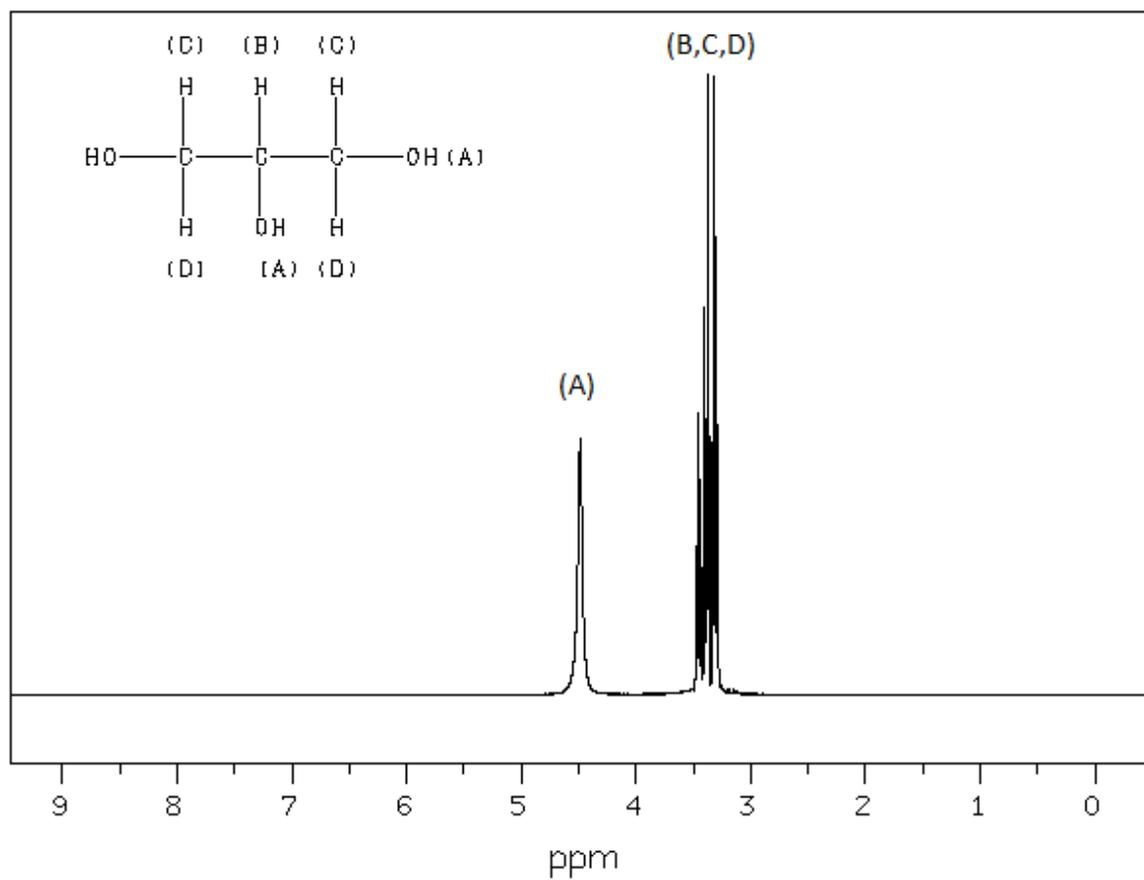
$B_0 = 300$ MHz.



A.2.7 Glicerol

Glicerol, 50 μL em 0,5 mL de DMSO-d_6 [1].

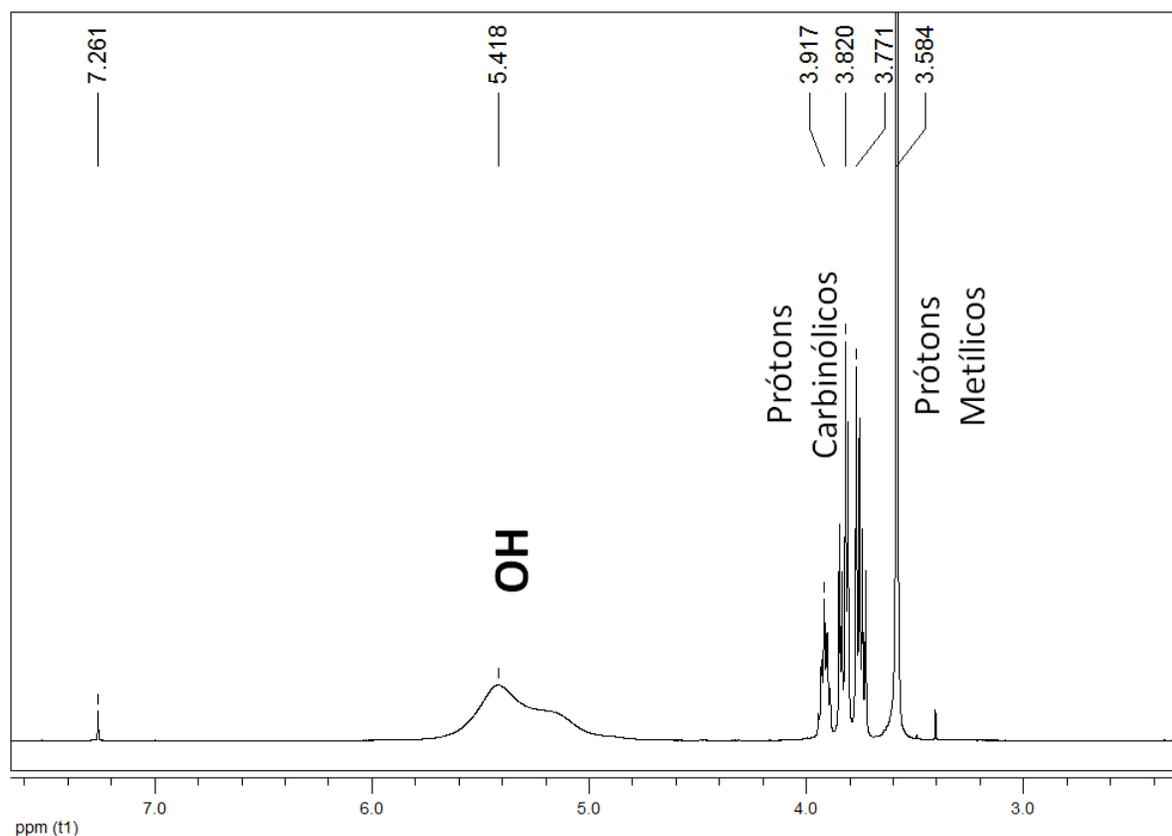
$B_0 = 400 \text{ MHz}$.



A.2.8 Solução de Metanol:Glicerol

Solução de metanol e glicerol (1:1 (V/V)). A amostra foi colocada em um capilar de 1 mm de diâmetro e esse capilar, após selado, foi inserido em um tubo de vidro de **RMN** contendo CDCl_3 com TMS.

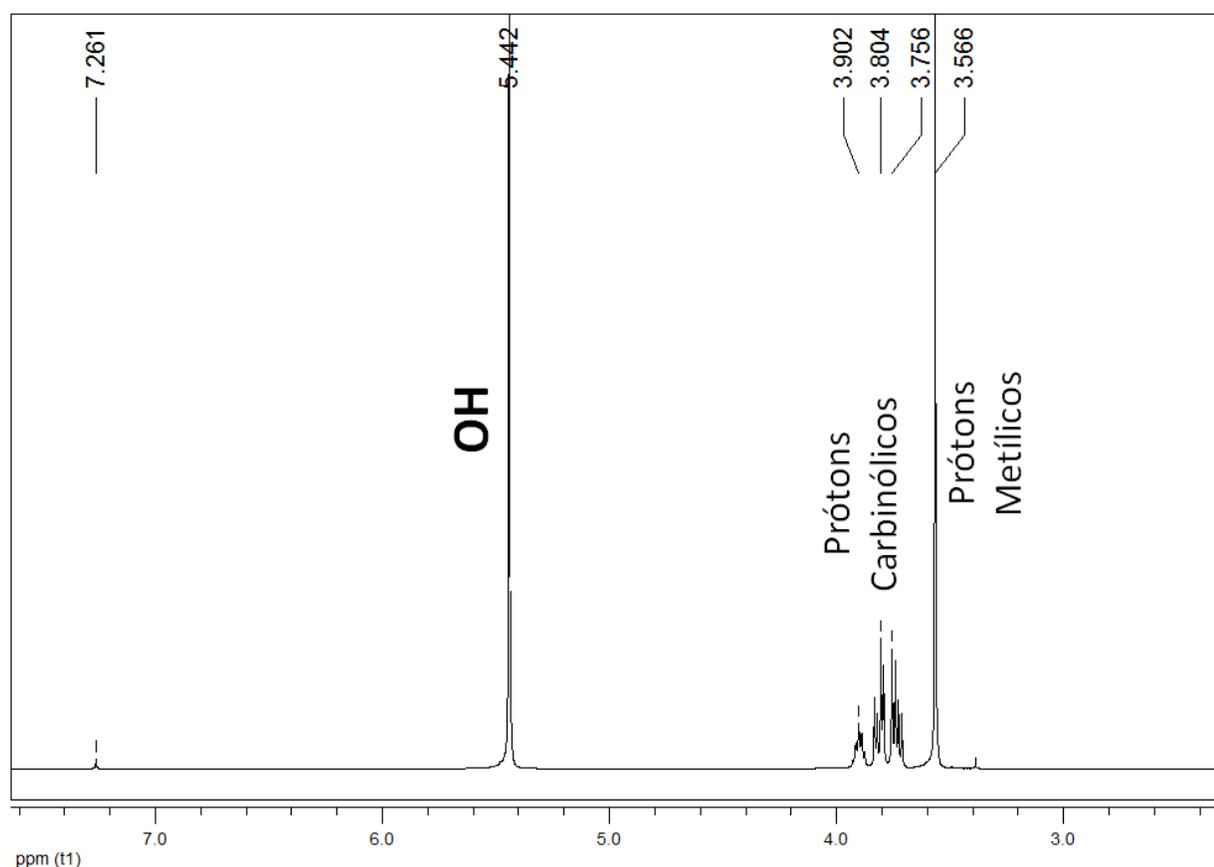
$B_0 = 400 \text{ MHz}$.



A.2.9 Solução de Metanol:Glicerol com Catalisador Básico

Solução de metanol e glicerol (1:1 (V/V)) contendo a mesma quantidade do catalisador básico (NaOH) empregado nas reações de transesterificação. A amostra foi colocada em um capilar de 1 mm de diâmetro e esse capilar, após selado, foi inserido em um tubo de vidro de **RMN** contendo CDCl_3 com TMS.

$B_0 = 400 \text{ MHz}$.

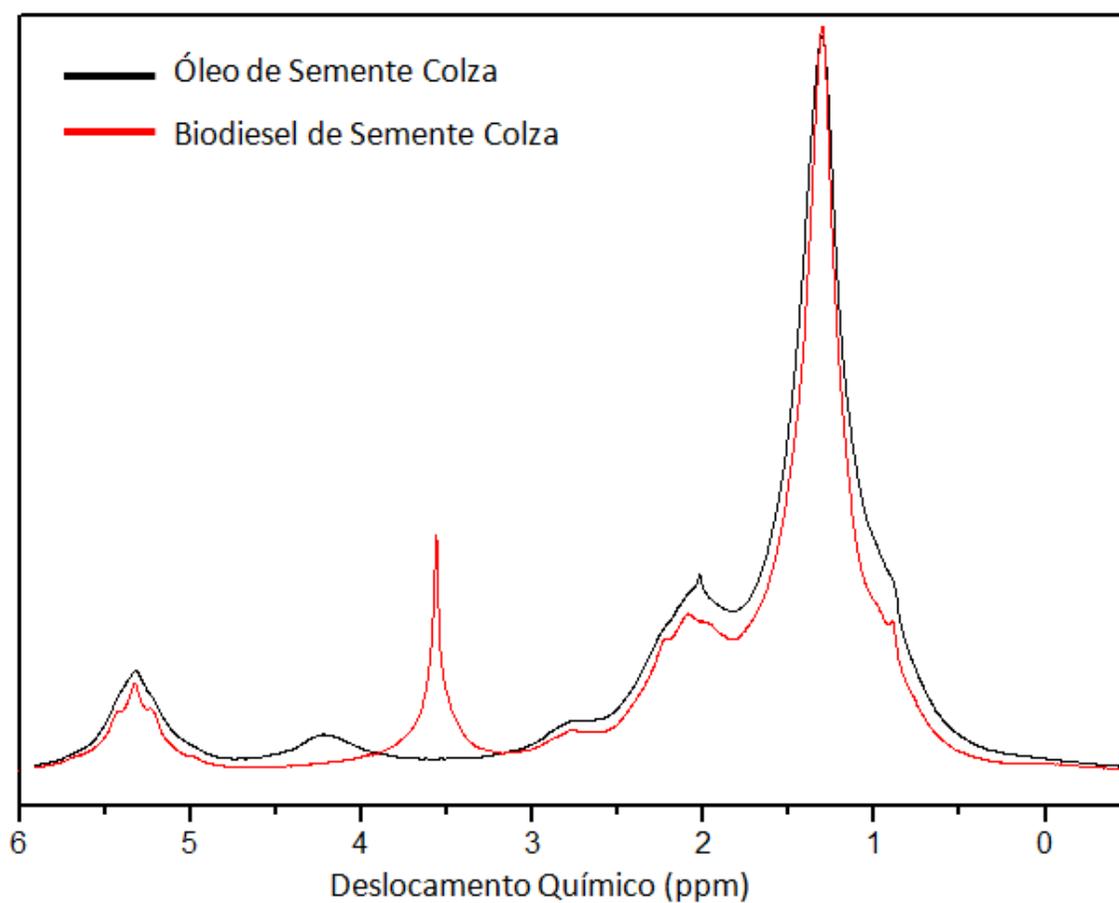


A.3 ESPECTROS DE RMN ^1H DE BAIXO CAMPO

A.3.1 Óleo de Semente Colza e Biodiesel de Semente Colza

Óleo de semente colza comercial e biodiesel de semente colza (ésteres metílicos), sem diluição e sem adição de padrão de referência.

$B_0 = 43$ MHz.



A.4 REFERÊNCIA

- [1] Website da ***Spectral Database for Organic Compounds SDBS***, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan: <http://sdb.srioddb.aist.go.jp/>, acessado em março de 2013.