

Estudo da Degradabilidade de Amostras de Biodiesel Empregando Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H) e Quimiometria

Andersen Langendorf da Silva^{1*}, Marco Flôres Ferrão¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul E-mail: *andersenn_@hotmail.com

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, que pode substituir, total ou parcialmente, o diesel de petróleo em motores a diesel. Como se trata de um biocombustível, a biodegradabilidade é frequentemente relatada como uma vantagem frente aos combustíveis fósseis. No entanto, esta vantagem no contexto da biorremediação, pode se tornar uma desvantagem durante a estocagem e transporte deste combustível.

OBJETIVOS

Neste contexto o presente trabalho teve como objetivo estudar a potencialidade da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H) e da análise multivariada empregando hierarquia de agrupamentos (HCA) na caracterização do biodiesel e suas alterações provocadas por microorganismos, como fungos e bactérias, que apresentam considerável capacidade de degradação de biocombustíveis.

METODOLOGIA

Inicialmente 10 amostras de biodiesel, que foram obtidas a partir de diferentes concentrações de sebo (10-81%) e óleo de soja (19-90%), foram analisadas por RMN-¹H. Para avaliar a degradabilidade, 4 experimentos com uma amostra de biodiesel foram realizados em triplicata, sendo que 2 desses foram inoculados com os fungos *Pseudallescheria boydii* ou *Paecilomyces variotii* e outros 2 como controle, sendo o microcosmo composto de uma fase oleosa, contendo 2 mL de biodiesel, e uma fase aquosa, com 8 mL de meio mineral Bushnell & Haas, todos mantidos em estufa bacteriológica a 30°C por 14 dias. A amostra original, bem como as 12 obtidas nos experimentos foram analisadas por RMN-¹H em um equipamento de RMN Varian - INOVA 300, 300 MHz. Utilizando apenas a fase óleo, foram pesados 15 microgramas de amostra e solubilizou-se com 550 microlitros de CDCl₃.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos sinais espectrais das 10 primeiras amostras, foram calculados os valores de insaturação. Os valores encontrados estiveram entre 0,601 e 1,366 sendo os mesmos para as amostras obtidas com 81% e 10% de sebo, respectivamente, nas Figuras 1 e 2 estão os espectros do biodiesel composto de 81% sebo bovino e 9% óleo de soja (azul) e 9% sebo bovino e 81% óleo de soja (vermelho).

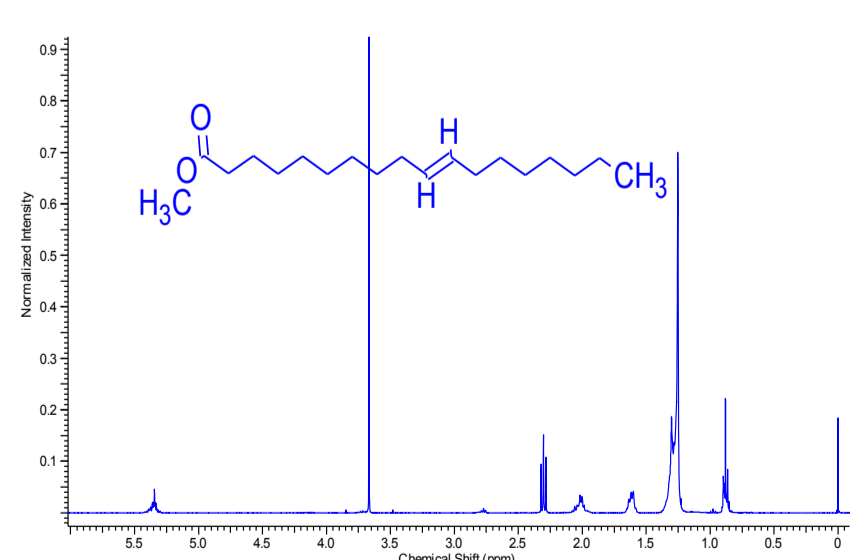


Figura 1: Espectros de RMN-¹H para amostra de biodiesel de sebo 80% .

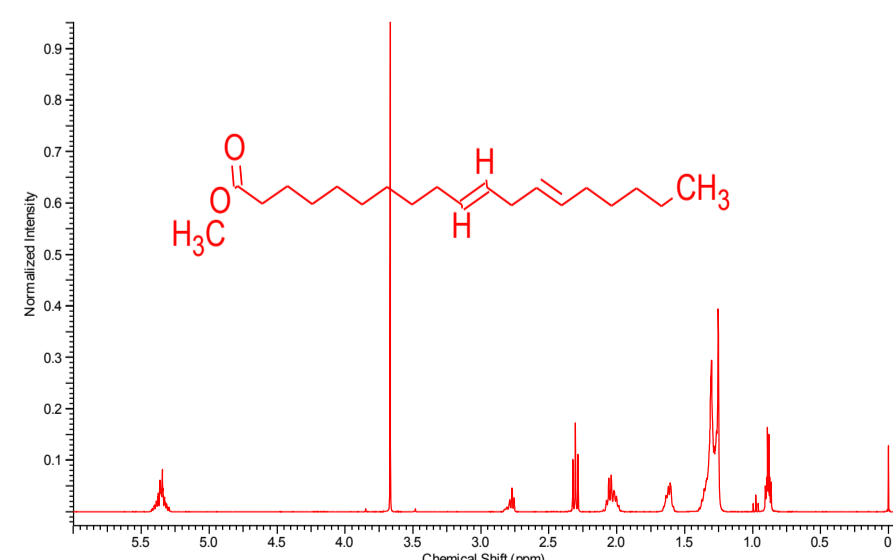


Figura 2: Espectros de RMN-¹H para amostra de biodiesel de óleo de soja 80%

Os resultados da avaliação do grau de insaturação de diferentes composições do biodiesel pode ser útil para avaliar o mecanismo de degradação. Com base nestes resultados, foram calculados o grau de insaturação para as outras 13 amostras estudadas, ficando entre 1,206 e 1,267, sendo os maiores valores para as amostras submetidas aos experimentos e o menor para o biodiesel referência, indicando que não ocorreu ataque preferencial nas insaturações.

A partir destes 13 espectros foi obtida uma matriz de dados na qual os sinais de RMN foram inicialmente alinhados¹, as Figuras 3 e 4 mostram os espectros antes do alinhamento e após, e em destaque a região referente aos hidrogênios alifáticos do grupo metil terminal selecionada para a realização da análise de agrupamento hierárquico (HCA), na sequência foram normalizados, e analisados empregando PLS_Toolbox em ambiente MATLAB, sendo retirada uma amostra inoculada com *P. variotii* que foi considerada outlier.

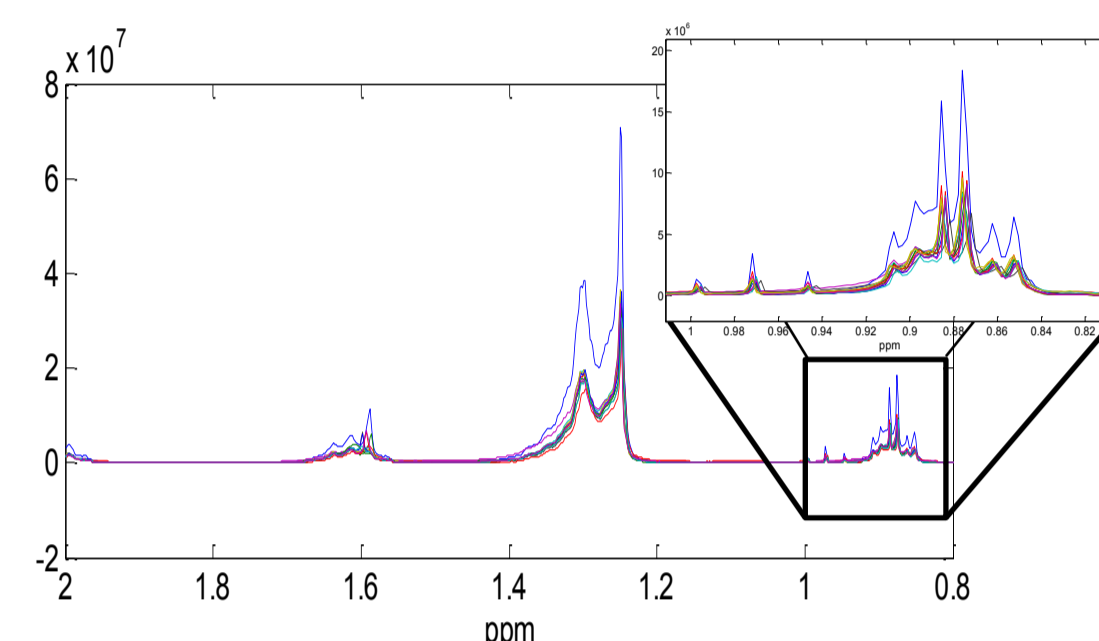


Figura 3: Espectros de RMN desalinhados para as amostras inoculadas e não inoculadas.

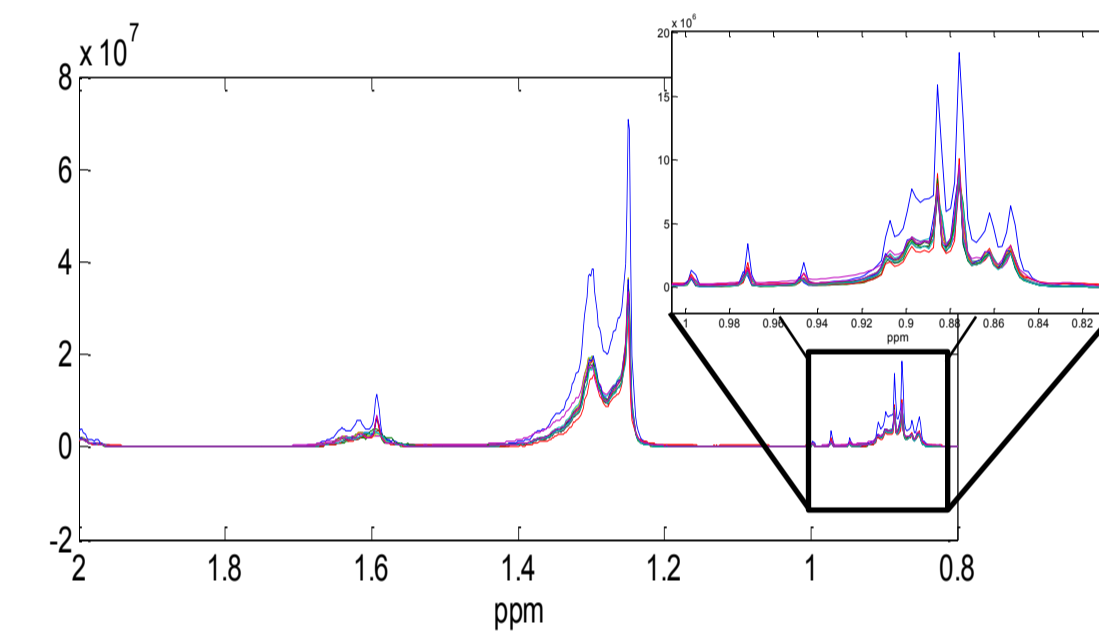


Figura 4: Espectros alinhados e pré-processados.

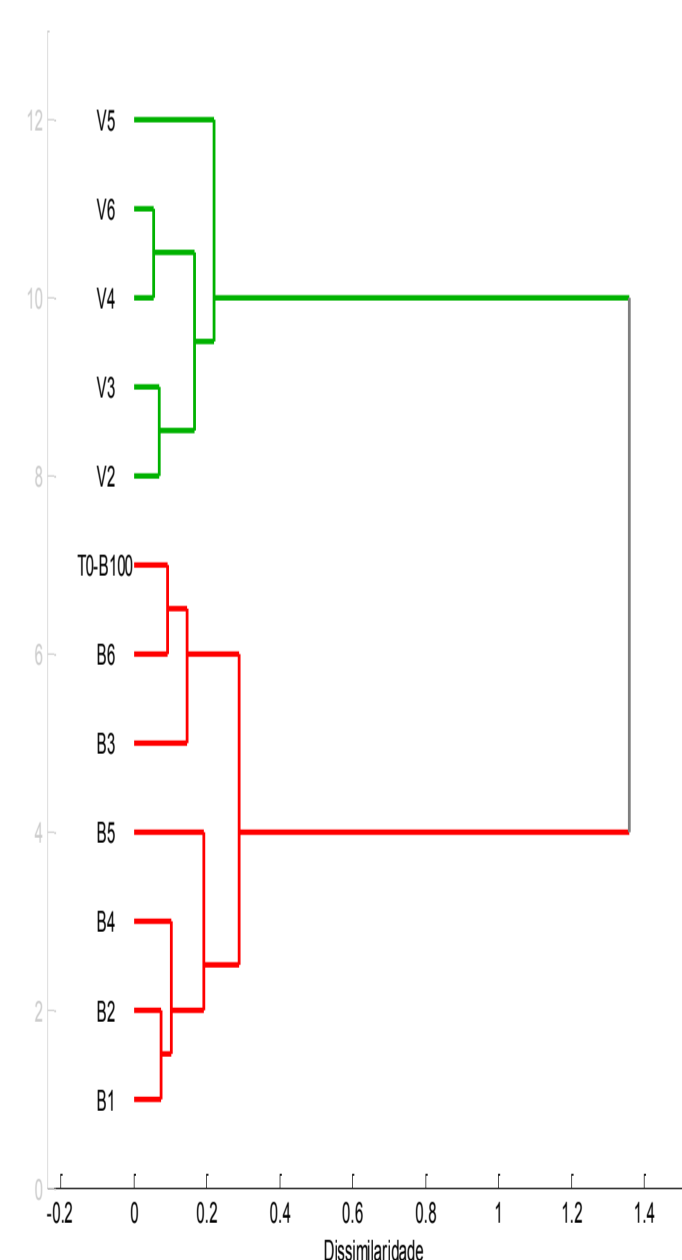


Figura 5: Dendrograma das amostras de B100.

A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) indicou a formação de 2 grupos, Figura 5: Um grupo em vermelho formado com a amostra de referência que não participou dos experimentos e das amostras inoculadas com o fungo *P. boydii*, indicando que essas sofreram menor degradabilidade na região dos hidrogênio do grupo metil terminal quando comparado com as amostras inoculadas com o fungo *P. variotii*, grupo verde.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados preliminares obtidos, o emprego da espectroscopia por ressonância magnética nuclear de hidrogênio se mostra uma técnica promissora, e particularmente associado a quimiometria uma ferramenta útil na identificação da ação diferenciada de microorganismos sobre o biodiesel. A utilização desta técnica poderá ser útil na investigação da suscetibilidade do biodiesel e suas blends, frente a outros microorganismos, assim como em outras condições a serem estudadas.

AGRADECIMENTOS



Ipiranga S.A

