



# **Determinação da adulteração de biodiesel, por óleos vegetais, através da cromatografia líquida de alta eficiência**

**Débora Mac Donald Brouck**

## **Projeto Final de Curso**

Orientadores:

Débora França de Andrade (LABCOM-EQ-UFRJ), D. Sc.

Luiz Antonio d'Avila (DPO-EQ-UFRJ), D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Outubro de 2012

# DETERMINAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL, POR ÓLEOS VEGETAIS, ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

*Débora Mac Donald Brouck*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Luiz Fernando Leite, D.Sc. (EQ/UFRJ)

---

Michelle Jakeline Cunha Rezende, D.Sc. (IQ/UFRJ)

---

Cristiane Gimenes de Souza, M. Sc. (LABCOM/UFRJ)

Orientadores:

---

Débora França de Andrade, D.Sc.

---

Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2012

Brouck, Débora M. D.

Determinação da adulteração de biodiesel, por óleos vegetais, através da cromatografia líquida de alta eficiência/ Débora Mac Donald Brouck. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xv, 66p.; il.

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Débora França de Andrade, D. Sc. & Luiz Antonio d'Avila, D. Sc.

1. Biodiesel 2. Adulteração 3. CLAE 4. Monografia (Graduação- UFRJ/EQ). 5.

Luiz Antonio d'Avila I. Determinação da adulteração de biodiesel, por óleos vegetais, através da cromatografia líquida de alta eficiência.

**Dedico essa monografia  
aos meus pais, Gina e  
Ronaldo, que me  
ensinaram a valorizar o  
estudo.**

"Cada pessoa deve trabalhar para o seu  
aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar  
da responsabilidade coletiva por toda a humanidade."  
Marie Curie

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao professor Luiz Antonio d'Avila, que em suas aulas contornou minha impicância com combustíveis, além de me receber aberta e prontamente todas as vezes que precisei, e à Débora França de Andrade por sua receptividade, apoio e paciência.

Agradeço também às alunas Lauriane Candeco e Isadora Silva, que iniciaram este projeto na disciplina do professor Luiz Antonio d'Avilla.

Agradeço aos meus pais, Gina Caruso Mac Donald Brouck e Ronaldo Cosendey Brouck, que muito perguntaram sobre a realização deste projeto final ao perceber minha tentativa de postergar. Obrigada por não me deixarem atrasar mais o fim da faculdade, me alertando que o fim desta etapa significa o início de outra.

Ao meu irmão, que com olhares e perguntas preocupadas viu em mim, quem sabe, o próprio futuro.

Agradeço às minhas amigas, Luciana Schirmer, Beatriz Xavier, Tais Borba e Maithe Cavalcante, pela companhia nessa transformação chamada faculdade. Pelos empurrões e pelas conquistas que tivemos juntas, muito obrigada.

Às amigas Ana Boechat, Elisa Ramone, Luíza Midlej, Fernanda Lopes, Isadora Morone, Natália Maria Menezes, que trataram a monografia como a desculpa sagrada para minha ausência e que fizeram do meu mundo além-faculdade uma compensação à pressão cotidiana de uma aspirante à engenheira química. Às amigas Paula Trubat e Mariana Rocha, que não acompanharam desde sempre e tão de perto, mas que também faziam do apoio uma constante. À Camila Veras e Natália Santiago, amigas que desde criança me acompanham, torcem e celebram minhas conquistas.

Agradeço ao meu namorado, Rafael Styzei, que apesar de praticamente me conhecer formanda, esteve ao meu lado no dia-a-dia, acompanhando cada avanço mínimo deste trabalho.

Ao veterano, Mozart Pinto, que me deu os melhores conselhos (e os materiais que pôde) ligados à faculdade.

À toda minha família, pela preocupação e carinho.

Por fim, gostaria de agradecer a Deus e à todos que de alguma forma, direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta monografia. Muito obrigada!

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **DETERMINAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL, POR ÓLEOS VEGETAIS, ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**

Débora Mac Donald Brouck  
Outubro, 2012

Orientadores: Prof. Luiz Antonio d'Avila, D. Sc.

Débora França de Andrade, D. Sc.

O biodiesel é um combustível renovável alternativo ao diesel, cujo mínimo percentual de adição ao diesel vem crescendo atualmente no Brasil. A má qualidade do biodiesel pode causar a emissão de poluentes, prejudicar o funcionamento dos motores, trazer prejuízos ao consumidor e depreciar a imagem desse biocombustível. Dessa forma, faz-se necessário o monitoramento da qualidade do biodiesel. A adulteração é uma prática ilegal, muitas vezes responsável pela má qualidade dos combustíveis. Os principais adulterantes utilizados nesse caso são os óleos vegetais, uma vez que apresentam boa miscibilidade no diesel e no biodiesel, baixo valor agregado e propriedades semelhantes, possibilitando que o combustível adulterado atenda às especificações vigentes e ainda não seja detectado pelos métodos de rotina determinados pela ANP. Este trabalho emprega a técnica da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para determinar a adulteração de biodiesel com óleo de fritura, sebo bovino e os óleos vegetais de soja, milho, girassol, canola e algodão. Os resultados obtidos mostram a adequação da CLAE para detecção de adulteração do biodiesel por óleos vegetais *in natura* e de fritura. A adulteração com gordura animal (sebo bovino), que é composta majoritariamente por compostos saturados não pôde ser detectada por este método, já que foi utilizada detecção ultravioleta a 205 nm. Além da boa eficiência de separação, a técnica da CLAE possui algumas vantagens em relação a outras técnicas analíticas, como a versatilidade das amostras a serem analisadas, o tempo relativamente curto de análise, a alta resolução e a automação.

## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF BIODIESEL ADULTERATION BY VEGETABLE OILS THROUGH HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY**

Débora Mac Donald Brouck  
October, 2012

Biodiesel is a renewable alternative to diesel fuel, whose minimum percentage of addition to diesel is currently growing in Brazil. The poor quality of biodiesel can cause the emission of pollutants, affect engine operation, bring harm to consumers and spoil the image of this biofuel. Thus, it is necessary to monitor the quality of biodiesel. Adulteration is an illegal practice, often responsible for the poor quality of the fuel. The main contaminants used in this case are vegetable oils, since they have good miscibility in diesel and biodiesel, low added value and similar properties, allowing the adulterated fuel to meet specifications and still is not detected by routine methods determined by ANP. This work employs the technique of High Performance Liquid Chromatography (HPLC) to determine the adulteration of biodiesel by frying oil, beef tallow and vegetable oils from soy, corn, sunflower, canola and cotton. The obtained results show the capacity of the HPLC to detect adulteration of biodiesel by vegetable oils and frying. Adulteration with animal fat (beef tallow), which is composed mostly of saturated compounds, could not be detected by this method, since ultraviolet detection at 205 nm is used. Besides the good separation efficiency, the HPLC technique has some advantages over other analytical techniques, such as the versatility of the samples to be analyzed, the relatively short time of analysis, resolution and high automation.



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Reação de transesterificação (CARDOSO, 2012).	8
<b>Figura 2</b> - Etapas da reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool (GUARIEIRO, 2006).	9
<b>Figura 3</b> - Cromatogramas dos óleos de canola (a), girassol(b), milho (c), soja (d), fritura (e), algodão (f) e sebo bovino (g).	32
<b>Figura 4</b> - Cromatogramas sobrepostos do biodiesel padrão, do biodiesel de óleo de fritura e do biodiesel de sebo bovino.	35
<b>Figura 5</b> - Cromatogramas sobrepostos do biodiesel padrão adulterado com óleo algodão, nas concentrações de 1, 3, 5, 20, 30, 40 e 50%.	37
<b>Figura 6</b> - Cromatograma do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 3, 5, 20, 30, 40 e 50% de óleo de algodão refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.	39
<b>Figura 7</b> - Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4% (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (b) de óleo de algodão refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.	39
<b>Figura 8</b> - Percentual de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% de óleo de algodão refinado, versus a área dos picos dos triacilgliceróis.	41
<b>Figura 9</b> - Percentual de 1, 2, 3 e 4 % (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (b) de óleo de algodão refinado, versus a área dos picos dos triacilgliceróis.	41
<b>Figura 10</b> - Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 30, 40 e 50% (b) de óleo de soja refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.	45
<b>Figura 11</b> - Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 40 e 50% (b) de óleo de	46

milho refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.

**Figura 12** - Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (b) de óleo de girassol refinado, destacando a região dos triacilgliceróis. 47

**Figura 13** - Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (b) de óleo de fritura, destacando a região dos triacilgliceróis. 48

**Figura 14** - Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (b) de óleo de canola refinado, destacando a região dos triacilgliceróis. 49

**Figura 15** - Cromatograma do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 5 e 10% de sebo bovino. 50

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição química de algumas fontes de triacilgliceróis (PINTO <i>et al.</i> , 2005).	5
<b>Tabela 2</b> - Dados da estrutura de alguns ácidos graxos (SRIVASTAVA <i>et al.</i> , 200).	6
<b>Tabela 3</b> - Especificação do biodiesel de acordo com a Resolução ANP nº 14/2012 (ANP, 2012).	14
<b>Tabela 4</b> - Equações das retas e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) do biodiesel adulterado com os óleos de canola, algodão, milho, soja, fritura e girassol, nas faixas de concentração estudadas.	43
<b>Tabela 5</b> - Notação e NLD dos componentes identificados nos cromatogramas obtidos por CLAE (ANDRADE, 2011).	44
<b>Tabela 6</b> - Identificação dos picos de acordo com as classes separadas nos cromatogramas.	44

## ÍNDICE DE SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>ASTM</b>	Sociedade americana para testes e materiais ( <i>American society for testing and materials</i> )
<b>biPLS</b>	Regressão de mínimos quadrados por exclusão ( <i>Backward interval partial least squares</i> )
<b>BX</b>	Mistura de diesel com x% de biodiesel
<b>CEN</b>	Comitê Europeu de Normalização ( <i>European committee for standardisation</i> )
<b>CG</b>	Cromatografia gasosa
<b>CLAE</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>CNPE</b>	Conselho Nacional de Política Energética
<b>DA</b>	Análise discriminante ( <i>Discriminant analysis</i> )
<b>EN</b>	Norma europeia ( <i>European norm</i> )
<b>FID</b>	Detector de ionização de chama ( <i>Flame ionization detector</i> )
<b>FT</b>	Transformada de Fourier ( <i>Fourier transform</i> )
<b>ICP-OES</b>	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente ( <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> )
<b>ISO</b>	Organização internacional para padronização ( <i>International organization for standardization</i> )
<b>iPCA</b>	Análise por componentes principais por intervalos ( <i>Interval principal component analysis</i> )

<b>iPLS</b>	Regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo ( <i>Interval partial least squares regression</i> )
<b>KNN</b>	Classificação do vizinho mais próximo ( <i>Nearest neighbor classification</i> )
<b>LDA</b>	Análise discriminante linear ( <i>Linear discriminant analysis</i> )
<b>MIR</b>	Região do infravermelho médio ( <i>Mid infrared</i> )
<b>MLR</b>	Regressão linear múltipla ( <i>Multiple linear regression</i> )
<b>MSI</b>	Monitoramento seletivo de íons
<b>NIR</b>	Região do infravermelho próximo ( <i>Near infrared</i> )
<b>PCA</b>	Análise por componentes principais ( <i>Principal component analysis</i> )
<b>PCR</b>	Regressão por componentes principais ( <i>Principal component regression</i> )
<b>PLS</b>	Regressão por mínimos quadrados parciais
<b>PNPB</b>	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
<b>RMSEC</b>	Erro de calibração ( <i>Root-mean-square error of calibration</i> )
<b>RMSEP</b>	Erro de previsão ( <i>Root-mean-square error of independent predictio</i> )
<b>siPLS</b>	Regressão de mínimos quadrados parciais por sinergismo ( <i>Synergy partial least squares regression</i> )
<b>SPA</b>	Algoritmo das projeções sucessivas ( <i>Successive projections algorithm</i> )
<b>TAG</b>	Triacilgliceróis

**TOFMS**      Detector de espectrometria de massas por tempo de voo (*Time of Flight Mass Spectrometer*)

**UV**            Ultravioleta

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	1
2. Objetivo.....	4
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1. Os óleos vegetais.....	4
3.1.1. Os óleos vegetais como combustíveis.....	6
3.2. O biodiesel .....	7
3.2.1. O uso do biodiesel em motores diesel.....	9
3.2.2. O biodiesel no Brasil.....	11
3.2.3. O controle de qualidade do biodiesel e do BX.....	13
3.2.4. Métodos para a determinação do percentual de biodiesel na mistura com diesel e para a identificação de adulteração da mistura biodiesel/diesel por óleos vegetais .....	16
4. Materiais e métodos.....	30
4.1. Óleos vegetais e biodiesel B100 .....	30
4.2. Preparo das amostras .....	30
4.3. Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência .....	31
5. Resultados e discussão.....	32
5.1. Análise dos óleos vegetais, empregados na adulteração do biodiesel, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência .....	32
5.2. Análise de biodiesel por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência .....	35
5.3. Análise de biodiesel adulterado com óleos vegetais, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	36
6. Conclusões.....	52
7. Perspectivas futuras .....	53
8. Referências.....	54
ANEXO A - Gráficos do percentual de óleo vegetal versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis.....	60
ANEXO B – Resumo .....	67

## 1. Introdução

As crescentes preocupações com o meio ambiente associadas à crise do petróleo vêm impulsionando novas pesquisas científicas na busca de fontes alternativas de energia. Neste cenário, o biodiesel surge como uma fonte promissora para substituir parcialmente o diesel mineral, por ser advindo de fonte renovável e possuir propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel.

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos que possui características que permitem a sua utilização parcial em motores movidos a diesel. Esse biocombustível é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, a qual consiste na reação de um triacilglicerol com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido ou básico. Os produtos da reação são os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e a glicerina (coproduto). A caracterização de blendas de biodiesel e diesel já foi realizada obtendo-se a comprovação de que as misturas estão de acordo com o padrão de qualidade exigido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (SOUZA *et al.*, 2009).

Este biocombustível possui vantagens ambientais e socioeconômicas. Se adicionado ao diesel diminui o teor de enxofre e as emissões de CO<sub>2</sub> e SO<sub>x</sub>. Também se pode observar um aumento do número de cetano, do ponto de fulgor e da viscosidade, além de menor volatilidade (CANDEIA *et al.*, 2009). A maior viscosidade se traduz em um poder lubrificante do combustível e o alto ponto de fulgor, na segurança de transporte.



Em 2005, a Lei nº 11.097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em 2009, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), por meio da Resolução nº6/2009 fixou em 5 % o percentual mínimo obrigatório de biodiesel no óleo diesel comercializado. As propostas futuras são de aumentar esse percentual e, conseqüentemente, existe hoje uma preocupação com a qualidade do biodiesel, seu controle e regulamentação. A ANP estabelece por meio da Resolução nº 14/2012, as especificações do biodiesel a ser comercializado.

A produção de biodiesel conta com uma série de isenções fiscais, com fins de incentivar a produção, fato esse que pode levar a alguns tipos de adulteração nas misturas biodiesel/diesel, considerando os antecedentes históricos e atuais de adulteração de combustíveis no Brasil. Vale lembrar que é possível manter as características exigidas nas especificações, alterando a mistura diesel/biodiesel por meio de adulteração com óleos vegetais.

As especificações brasileiras se baseiam frequentemente em normas estrangeiras. A norma europeia (EN 14078) para verificar a quantidade de biodiesel presente no diesel não identifica a presença de óleo vegetal na mistura, o que pode causar sérios danos ao sistema automotivo e prejuízos econômicos ao consumidor (PONTES *et al.*, 2011). Devido a isso, torna-se necessária a investigação de um método capaz de detectar essas alterações.

Em 2010, Vieira *et al.* avaliaram a adulteração de misturas diesel-biodiesel por meio da espectroscopia na região do infravermelho e análise por componentes principais (PCA, no inglês *Principal Component Analysis*). Essa técnica ainda pode ser otimizada utilizando-se: exames de partículas de

modelos de regressão (RIZZI *et al.*, 2008), análise multivariada (PONTES *et al.*, 2011), modelos multiblocos (GAYDOU *et al.*, 2011), regressão linear múltipla com seleção de variáveis pelo algoritmo das projeções sucessivas (MLR/SPA) para a seleção das regiões dos espectros que devem ser estudadas para melhor resultado (VASCONCELOS *et al.*, 2012) e modelos de regressão multivariada (VIEIRA *et al.*, 2011). A espectroscopia na região do infravermelho pode não ser suficiente para identificar adulterações com substância que possuam o grupo carbonila (FAGUNDES *et al.*, 2007).

Outras técnicas foram estudadas com o mesmo objetivo. A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) merece destaque por obter resultados satisfatórios na determinação da percentagem de biodiesel em misturas com diesel, que possam conter óleos vegetais. A RMN de  $^1\text{H}$  também pode ser melhorada com auxílio de aproximações estatísticas como a regressão por componentes principais (PCR, do inglês *Principal Components Regression*) ou por mínimos quadrados parciais (PLS, no inglês *Partial Least Squares*) (MONTEIRO *et al.*, 2009).

A espectrofluorimetria associada à PCA, PCR e à análise discriminante linear (LDA, do inglês *Linear Discriminant Analysis*) obteve resultados satisfatórios na detecção de óleo vegetal residual em amostras de B2 (CORGOZINHO *et al.*, 2008). Outras técnicas que obtiveram sucesso na detecção de adulterações foram a espectroscopia FT-Raman (OLIVEIRA *et al.*, 2007), o método de monitoramento seletivo de íons (MSI) pela técnica de espectrometria de massas acoplada à cromatografia em fase gasosa (ROCHA *et al.*, 2008) e, finalmente o método da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (BRANDÃO *et al.*, 2012).

A adulteração também pode prejudicar o mercado do biodiesel, a sua imagem pública e causar prejuízos aos motores. Desta forma, é necessário estudar a adulteração direta do biodiesel por óleos vegetais, que possuem menor valor agregado e propriedades semelhantes.

## **2. Objetivo**

Empregar a técnica da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), na determinação da adulteração de biodiesel por óleos vegetais (soja, milho, girassol, canola e algodão), óleo de fritura e gordura animal (sebo bovino).

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **3.1. Os óleos vegetais**

Os óleos são compostos orgânicos formados por cadeias de ácidos carboxílicos de cadeias longas, sendo saturados (gordura animal) ou insaturados (gordura vegetal) (SILVA *et al.*, 2011). Os óleos e gorduras de origem vegetal têm adquirido cada vez mais importância, visto que sua produção e consumo são crescentes a cada ano, pois parte destes produtos é destinada à indústria alimentícia e outra parcela para outros fins industriais (LOPES, SALES, 2011).

Estes óleos são majoritariamente constituídos por triacilgliceróis (três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol) e em menores proporções por ácidos graxos livres, mono- e diacilgliceróis, além de uma pequena quantidade de outros constituintes não

glicerídicos, tais como tocoferóis, carotenóides, esteróis, etc (SOUZA *et al.*, 2008).

Os vegetais dos quais os óleos e gorduras foram originados determinarão as proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados nesses materiais (**Tabela 1**), sendo que também dentro de uma mesma espécie de planta existem variações determinadas pelas condições climáticas e tipo do solo em que são cultivados. Os ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono (SOUZA *et al.*, 2008).

**Tabela 1.** Composição química de algumas fontes de triacilgliceróis (PINTO *et al.*, 2005)

	<i>Palmítico</i>	<i>Estearico</i>	<i>Oléico</i>	<i>Linoléico</i>	<i>Outros</i>
Coco	5,0	3,0	6,0	-	67,5
Oliva	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	8,5	6,0	51,6	26,0	7,9
Algodão	28,6	0,9	13,0	57,2	0,3
Milho	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Soja	11,0	2,0	20,0	64,0	0,3
Semente de avelã	4,9	2,6	81,4	10,5	0,6
Semente de papoula	12,6	4,0	22,3	60,2	0,9
Colza	3,5	0,9	54,1	22,3	19,2
Cártamo	7,3	1,9	13,5	77,0	0,3
Semente de girassol	6,4	2,9	17,7	72,8	0,2
Mamona	-	3,0	3,0	1,2	92,8

Na **Tabela 2** é possível observar alguns dos ácidos graxos relevantes, seus nomes sistemáticos, bem como a fórmula, o número de carbonos e ligações duplas de cada um deles.

**Tabela 2.** Dados da estrutura de alguns ácidos graxos (SRIVASTAVA *et al.*, 2000).

Ácido graxo	Nome sistemático	Número de carbonos: ligações duplas	Fórmula
Láurico	dodecanóico	12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	tetradecanóico	14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	hexadecanóico	16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Esteárico	octadecanóico	18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Aracnídico	eicosanóico	20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Beênico	docosanóico	22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Lignocérico	tetracosanóico	24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>
Oléico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12- octadecadienóico	18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- octadecatrienóico	18:3	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Erucico	<i>cis</i> -13-docosenóico	22:1	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>

### 3.1.1. Os óleos vegetais como combustíveis

Os primeiros motores à combustão interna, inventados por Rudolph Diesel, no fim do século XIX, foram projetados inicialmente para queima de carvão pulverizado. Porém, graças a circunstâncias da época, o petróleo foi eleito o combustível a ser utilizado e o motor foi sendo modificado para maior eficiência do processo de combustão, possibilitando a criação de motores mais compactos. Os motores à combustão atuais, portanto, não funcionam mais com óleos vegetais *in natura*, pois estes possuem alta viscosidade cinemática, o que prejudica a capacidade de nebulização do combustível e outros fatores referentes ao funcionamento do motor.

Com a crise do petróleo, e graças às vantagens dos óleos vegetais (boas propriedades de ignição, natureza líquida, elevado conteúdo energético,

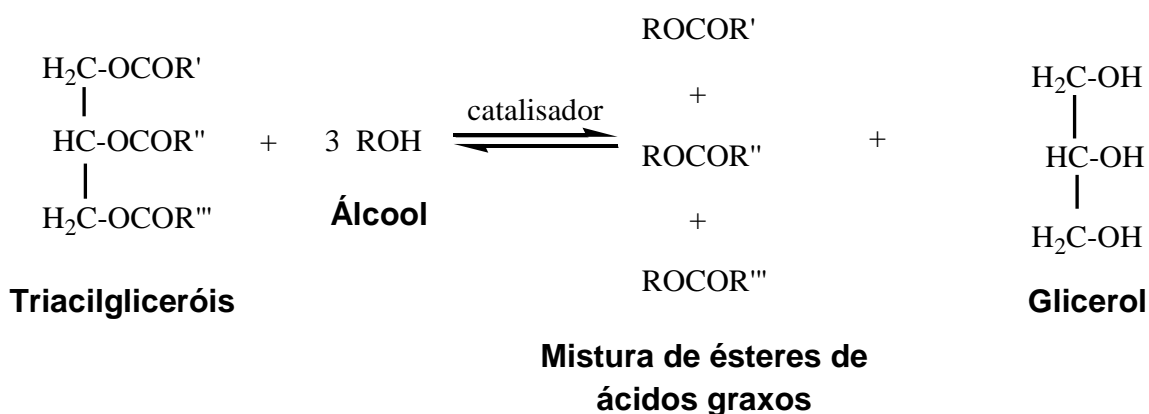
pronta disponibilidade e caráter renovável), o interesse pelo seu uso cresceu como forma alternativa aos petroderivados. Em contrapartida, existem características desses óleos que causam problemas aos motores a diesel: a alta viscosidade, a baixa volatilidade e a alta reatividade das cadeias hidrocarbônicas insaturadas (sobretudo as poli- insaturadas). A alta viscosidade causa alteração nos padrões e na duração da pulverização do combustível pelo injetor, dessa forma adiciona sobrecarga aos sistemas de injeção de combustível, resultando em combustão incompleta e diluindo o óleo lubrificante do motor. Assim, essa característica reduz o desempenho do motor, aumenta os custos de manutenção e a emissão de substâncias tóxicas na descarga. Já a polimerização dos triacilglicerois durante a combustão, causa depósitos sobre pistões, injetores de combustíveis e outras partes do motor. Outra desvantagem dos triacilglicerois é sua degradação devida à oxidação, gerando compostos que podem obstruir os filtros de combustível (ALISKE, 2010).

Devido a essas dificuldades, existem estudos realizados com o objetivo de modificar os óleos vegetais e contornar a alta viscosidade. A redução da viscosidade dos triacilglicerois constituintes do óleo vegetal pode ser alcançada através da formação de microemulsões, de misturas com solventes, da pirólise e da produção de ésteres monoalquílicos (biodiesel) (ALISKE, 2010).

### **3.2. O biodiesel**

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos produzida a partir de óleos vegetais ou gorduras animais por

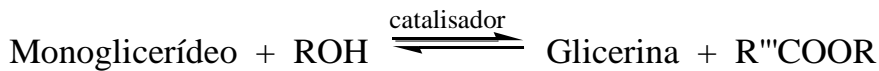
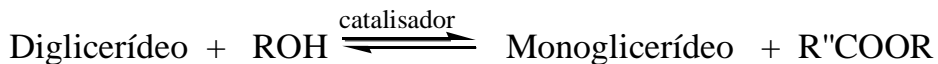
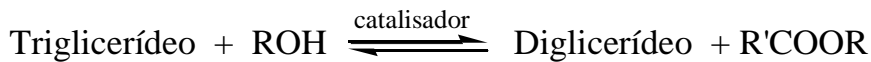
meio de transesterificação. Trata-se da transformação de um éster (triacilglicerol) em outro por meio da troca da parte alcóxi. Na formação do biodiesel (**Figura 1**), o triacilglicerol reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e a reação pode ser chamada alcóólise. A mistura dos reagentes já é suficiente para que a reação aconteça, porém a adição de um catalisador ácido ou básico acelera o processo. Como a reação é reversível, para garantir um alto rendimento também se utiliza um excesso de álcool (GUARIEIRO, 2006).



**Figura 1.** Reação de transesterificação (CARDOSO, 2012).

O processo de transesterificação mais utilizado emprega metanol, pois a conversão do óleo a biodiesel é maior (97,5 %) comparada ao uso de etanol (94,3 %), e catalisador básico, visto que a catálise ácida possui cinética lenta e problema de corrosão.

A reação de transesterificação ocorre, geralmente, através de três reações consecutivas reversíveis (**Figura 2**). O triacilglicerol é primeiramente convertido a diacilglicerol, depois a monoacilglicerol e finalmente a glicerol. Dessa forma são necessários três mols de álcool para reagir com um mol de triacilglicerol, produzindo um mol de éster em cada etapa (GUARIEIRO, 2006).



**Figura 2.** Etapas da reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool (GUARIEIRO, 2006).

A reação de transesterificação converte óleos vegetais em biodiesel, reduzindo a viscosidade dos mesmos e tornando o produto (biodiesel) compatível para uso em motores do ciclo diesel (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2011).

### 3.2.1. O uso do biodiesel em motores diesel

O primeiro relato sobre o biodiesel trata-se de uma patente belga, obtida em 1937, por G. Chavane, da Universidade de Bruxelas, que descreveu, principalmente, o uso de ésteres etílicos de óleo de palma (obtidos via transesterificação do óleo com catálise ácida) como combustível para motores diesel (ALISKE, 2010).

Comparativamente ao diesel, o biodiesel apresenta maior número de cetano, não contém aromáticos, é livre de enxofre e possui teor de oxigênio entre 10% e 12%. O biodiesel também diminui a liberação de CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos e partículas na combustão, melhora a lubricidade, o que aumenta a vida útil do motor, e possui um maior ponto de fulgor, o que torna o transporte e armazenamento mais seguros. Entretanto, algumas desvantagens podem ser levantadas, tais como: o biodiesel tem tendência a se oxidar em contato com o ar a altas temperaturas e difícil escoamento a frio, o que pode



causar problemas de partida no motor em locais frios. Há, ainda, um aumento das emissões de  $\text{NO}_x$ , quando o motor é abastecido pelo biodiesel puro (FERRÃO *et al.*, 2011). O biodiesel também é mais caro que o diesel, tendo em vista o alto custo de sua matéria prima. Entretanto, para contornar esse problema, pode-se utilizar óleo usado, sebo bovino e subprodutos do processo de refino de óleo. Vieira *et al.*(2011) realizaram um estudo comparativo entre o biodiesel oriundo de óleo de fritura residual e o biodiesel comercial. Os resultados mostraram que o biodiesel proveniente do óleo de fritura residual está dentro da especificação. No entanto, esses materiais possuem um alto teor de ácidos graxos livres e água, formando subprodutos indesejáveis, uma vez que a transesterificação de catálise básica com esses subprodutos, formam uma grande quantidade de sabão e água, impactando diretamente na tecnologia de produção e na qualidade do produto final (BRANDÃO *et al.*, 2011). Utiliza-se também um pré-tratamento com ácido sulfúrico para contornar os problemas com matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres. Diante disso, o biodiesel vem sendo utilizado como combustível em misturas com o diesel. Como convenção, as misturas são rotuladas com a letra maiúscula B, seguida por um valor numérico no intervalo de 0 a 100, que representa o percentual volumétrico de biodiesel na mistura. As notações B0 e B100, portanto, designam, respectivamente, o óleo diesel e o biodiesel. A proporção dessas misturas influencia diretamente algumas propriedades como densidade, viscosidade e volatilidade.

### 3.2.2. O Biodiesel no Brasil

Durante a última década, as preocupações ambientais têm impulsionado a busca por combustíveis renováveis. Dentre estes se destaca o biodiesel que foi introduzido na matriz energética brasileira no ano de 2008, em misturas com o diesel, denominadas Bx. O biodiesel vem sendo gradativamente inserido na matriz energética brasileira através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). A ANP determinou a utilização facultativa do biodiesel misturado ao diesel mineral na proporção máxima de 2 % (B2), tornando-a obrigatória em 2008. No entanto, ainda em 2008, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), por meio da Resolução 02/2008, tornou obrigatória a adição de 3 % (B3) do biodiesel ao diesel (SOUZA *et al.*, 2008). A perspectiva era que em 2013 o teor aumentasse para 5 %, o que representa a produção nacional diária de 17.000 m<sup>3</sup> segundo a ANP (FERNANDES *et al.*, 2011). No entanto, o CNPE tornou obrigatório o uso do B5 já em 2009, com a Resolução nº6/2009.

O Brasil tem uma grande variedade de matérias primas para a produção do biodiesel e está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros. Dentre as espécies vegetais que podem ser utilizadas pode-se citar soja, mamona, algodão, amendoim, babaçu, girassol, dendê e palma (ANP, 2012). A soja é utilizada majoritariamente.

Outra peculiaridade do Brasil é a atratividade da rota etílica para a produção desse biocombustível, tendo em vista que o país é o maior produtor

mundial de etanol, o qual possui baixa toxicidade e é obtido de fontes renováveis. O uso deste álcool possui desvantagens técnicas (separação de glicerina e maior teor de água absorvido) e econômicas, o que justifica a produção convencional via rota metílica. Mas, sob o ponto de vista estratégico e ambiental, o uso do etanol pode ser uma boa escolha. Hidalgo, Silva e Reis (2011) buscaram contornar as dificuldades e melhoraram a eficiência na produção de biodiesel utilizando a rota etílica modificada, otimizando o processo de separação do excesso de glicerina e sabão. A eficiência do método baseia-se na neutralização do excesso de catalisador com ácido clorídrico concentrado, seguida da destilação do excesso de etanol e então da retirada do excesso de glicerina nas lavagens com água.

A legislação em vigor exige a adição obrigatória de 5 % de biodiesel a todo óleo diesel brasileiro comercializado no país e proíbe a adição de óleos vegetais para este tipo de diesel. No entanto, os casos de adição irregular de óleos vegetais diretamente ao óleo diesel podem ocorrer, devido principalmente ao menor custo de tais matérias-primas em comparação com o produto final, o biodiesel. No Brasil, a situação é ainda mais crítica, uma vez que o país é um dos maiores produtores de oleaginosas do mundo, especialmente de soja, e também tem uma extensa rede rodoviária dependente do diesel. Assim, alternativas para controlar a qualidade do diesel tornaram-se cada vez mais necessárias.

### **3.2.3. O controle de qualidade do biodiesel e do BX**

A mistura do biodiesel ao diesel pode influenciar em algumas características do combustível. Quanto maior o teor de biodiesel, maior a viscosidade e menor a volatilidade do BX. Em proporções menores, a variação das características é aceitável, mas o uso de percentuais maiores de biodiesel deve ser estudado cuidadosamente. Apesar das inúmeras vantagens desse biocombustível, as diferenças de natureza química entre o diesel e o biodiesel podem levar a misturas com propriedades físico-químicas que prejudiquem o desempenho do motor e provoquem a emissão de poluentes (CANDEIA *et al.*, 2009). Como exemplo, pode-se citar a formação de depósitos nos motores e entupimentos dos filtros causados pela presença de contaminantes como resíduos da reação de transesterificação (triacilglicerol, álcool, catalisadores, ácidos graxos livres). A oxidação e absorção de água durante o armazenamento também podem ser responsáveis pela presença de contaminantes que prejudiquem a adequação do biodiesel às especificações (CARDOSO *et al.*, 2012)

A principal preocupação é que o biodiesel atenda às especificações do diesel, em especial quanto aos requisitos dos sistemas de injeção, motor, filtragem e exaustão. Portanto, os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel englobam os padrões especificados para o diesel e propriedades gerais de um combustível, acrescidos das especificações referentes à composição química e à pureza dos ácidos graxos presentes. A viscosidade e a densidade são consideradas as principais propriedades, pois impactam diretamente na qualidade do combustível, uma vez que são responsáveis pelo

controle do bombeamento e da circulação do combustível na câmara de injeção (FAGUNDES *et al.*, 2007).

A **Tabela 3** apresenta a especificação brasileira (Resolução ANP nº 14/2012). Esta resolução revogou a Resolução ANP nº7/2008.

**Tabela 3.** Especificação do biodiesel de acordo com a Resolução ANP nº 14/2012 (ANP, 2012).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)

Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 -	6584 (8) -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EM 15751 (8)

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.
- (7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de

material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

As especificações brasileiras são similares à americana (ASTM D6751, 2002) e europeia (EN 14214, 2003). As características exigidas na resolução deverão ser medidas com o emprego dos métodos das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN) (ANP, 2012).

#### **3.2.4. Métodos para a determinação do percentual de biodiesel na mistura com diesel e para a identificação de adulteração da mistura biodiesel/diesel, por óleos vegetais**

Apesar de algumas vezes manter o combustível dentro das especificações, as adulterações com óleos vegetais podem ocorrer e cresce a busca por técnicas capazes de detectar essas fraudes. O uso de combustíveis adulterados pode trazer prejuízos ao funcionamento dos motores, ao consumidor e, assim, destruir a imagem pública positiva do biodiesel.

O método estabelecido através da norma ABNT NBR 15568, emprega a espectroscopia na região do infravermelho (IR) para a determinação do percentual de biodiesel na mistura com o diesel, na faixa de concentração entre 0,5 e 30 %. No entanto, há carência de metodologias específicas para o

monitoramento da presença de adulterantes nas misturas biodiesel/diesel pelos órgãos de fiscalização - ANP. Desta forma, para a melhor fiscalização destas misturas é necessário um método rápido que permita a total caracterização do biodiesel (identificação e quantificação dos ésteres metílicos) e a quantificação deste na mistura com o diesel, além de possibilitar a caracterização de outros adulterantes utilizados. Dentre os métodos descritos na literatura para tal finalidade, podemos destacar: a espectroscopia na região do infravermelho, a espectroscopia Raman, a espectroscopia de fluorescência, a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ), a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CG x CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A seguir faremos uma descrição de cada um desses métodos.

#### **3.2.4.1. A Espectroscopia na região do Infravermelho e a Espectroscopia Raman**

A espectroscopia na região do infravermelho, combinada com a análise multivariada, vem sendo vastamente utilizada para a determinação da adulteração de misturas diesel/biodiesel por óleo vegetal.

Em 2007, Oliveira *et al.* empregaram a espectroscopia na região do infravermelho próximo e a espectroscopia Raman, ambas com transformada de Fourier (FT), para a determinação da adulteração de misturas diesel/biodiesel por óleo vegetal. Neste trabalho, foi demonstrado que os métodos de rotina da ASTM (ASTM 4052, ASTM D 445, ASTM D 4737, ASTM D 93, e ASTM D 86), recomendados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e



Biocombustíveis), para a determinação da qualidade da mistura diesel/biodiesel, não são adequados para evitar a adulteração de misturas B2 ou B5 com óleos vegetais. Os modelos de calibração de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS, no inglês *partial least square regression*), de regressão de componente principal (PCR, no inglês *principal component regression*), e de rede neurais artificiais (ANN, no inglês *artificial neural network*) foram projetados e os seus desempenhos relativos foram avaliados por validação externa utilizando o teste-F. Os modelos de calibração de PLS, PCR e ANN, baseados na espectroscopia na região do infravermelho próximo e na espectroscopia Raman, ambas com transformada de Fourier (FT), foram propostos utilizando 120 amostras. Outras 62 amostras foram utilizadas na validação externa, em um total de 182 amostras. Os resultados mostraram que, entre os modelos de calibração propostos, o ANN/FT-Raman apresentou a melhor precisão (0,028 %, m/m) para amostras usadas na validação externa.

Em 2008, Rizzi *et al.* utilizaram a meta-heurística enxame de partículas (PSO, no inglês *particle swarm optimization*) para otimizar os modelos de regressão multivariados, visando quantificar o biodiesel e identificar adulterações em misturas biodiesel/diesel. São comparados os desempenhos de modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), empregando o espectro no infravermelho inteiro das blendas, e regiões do infravermelho selecionadas pelo método de otimização, empregando dados obtidos pela espectroscopia por reflexão total atenuada no infravermelho (FT-IR/ATR). Verificou-se que os modelos de regressão foram capazes não só de quantificar os teores dos diferentes tipos de biodiesel utilizados, como também de detectar adulterantes

através dos modelos de regressão, sendo que o erro de previsão obtido através do método otimizado foi 38,62 % menor que o erro encontrado utilizando toda a região espectral das misturas, para as determinações do óleo vegetal. Com base nestes resultados, pode-se dizer que a implementação de métodos híbridos, nos quais são empregados conceitos de algoritmos clássicos em combinação com algoritmos heurísticos, permitem a resolução de problemas combinatoriais de forma adequada, somando-se as vantagens de ambas as técnicas para alcançar soluções satisfatórias em tempo real.

Em 2010, Viera *et al.* empregaram a espectroscopia na região do infravermelho e análise por componentes principais, para a avaliação da adulteração de misturas biodiesel/diesel. Os autores empregaram a espectroscopia na região do infravermelho com reflexão total atenuada (ATR), pois esta técnica é adequada para a análise de combustíveis, sendo rápida, não destrutiva e não gera resíduos nocivos ao ambiente. Neste trabalho, foram elaboradas 81 amostras binárias (blendas) a partir de adições de percentuais crescentes de biodiesel, óleo de girassol bruto, óleo de soja degomado ou óleo residual de fritura em diesel, sendo empregadas uma amostra de interior e outra metropolitana, cedidas pela REFAP, Esteio- RS, Brasil. As concentrações utilizadas compreendem a faixa de concentração de 0,5 a 30 % (para o biodiesel, óleo de girassol bruto, óleo de soja degomado e óleo residual de fritura). Os espectros destas amostras foram adquiridos em dois espectrofotômetros distintos, Nicolet Magna 550 e Shimadzu IR Prestige - 21. Para selecionar e avaliar as faixas espectrais foi utilizado o algoritmo iPCA (análise por componentes principais por intervalos). De acordo com os resultados foi possível visualizar a separação dos grupos formados pelos óleos

vegetais (adulterantes) das blendas contendo biodiesel, usando uma faixa específica do espectro selecionada por meio da análise de iPCA. Observou-se também que utilizando outras faixas do espectro podem-se separar as amostras contendo diesel interior e metropolitano, bem como a diferenciação dos dois equipamentos utilizados nas análises. Este estudo amplia as potencialidades da espectroscopia no infravermelho, a qual pode ser amplamente empregada no monitoramento de outros adulterantes frequentemente encontrados em misturas comerciais de biodiesel/diesel.

Em 2011, Viera *et al.* descreveram o desenvolvimento de modelos de regressão multivariada para a determinação de adulterantes em blendas biodiesel/diesel. Neste trabalho, foram elaboradas 81 amostras binárias e 60 amostras ternárias, a partir de adições de percentuais crescentes de biodiesel, óleo de girassol bruto, óleo de soja degomado ou óleo residual de fritura em diesel, sendo empregadas uma amostra de diesel interior e outra metropolitano, cedidas pela REFAP, Esteio-RS, Brasil. As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), associada à análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, iPLS, siPLS e biPLS), sendo sugerida como uma metodologia analítica limpa, rápida e não destrutiva capaz de quantificar a presença de adulterantes, como óleo de soja degomado, óleo de girassol e óleo residual de frituras, em misturas biodiesel/diesel. De acordo com os resultados foi possível obter bons modelos de previsão para o biodiesel e os adulterantes nas blendas analisadas.

Em 2011, Gaydou *et al.* investigaram o potencial do uso simultâneo da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) e do infravermelho

médio (MIR), para a detecção da adulteração de misturas diesel/biodiesel, por óleo vegetal. As duas regiões espectrais foram utilizadas separadamente com regressões de mínimos quadrados parciais (PLS, no inglês *partial least square regression*). Para combinar os dois blocos de informação, primeiro uma matriz concatenada foi utilizada, e então, os modelos *Hierarchical-PLS* (H-PLS) e *Serial-PLS* (S-PLS) foram construídos. Os modelos foram comparados em termos de erros de previsão (RMSEP, no inglês *root-mean-square error of independent prediction*). Os resultados obtidos pela espectroscopia NIR foram melhores do que os obtidos através da espectroscopia MIR (considerando-se a influência do pré-tratamento e da faixa de variáveis selecionadas). A metodologia multibloco parece ser de grande interesse na análise quantitativa com a utilização simultânea de informações da espectroscopia MIR e NIR.

Pontes *et al.* (2011) também aplicaram a análise multivariada para a detecção da adulteração em misturas diesel/biodiesel, usando a espectroscopia na região do infravermelho e classificação multivariada. Para este propósito, a análise discriminante de mínimos quadrados parciais (PLS-DA, no inglês *partial least squares discriminant analysis*) e a análise discriminante linear (LDA, no inglês *linear discriminant analysis*), acoplada com o algoritmo das projeções sucessivas (SPA, no inglês *successive projections algorithm*) têm sido empregadas para a construção de modelos multivariados, utilizando três diferentes caminhos ópticos e as seguintes faixas espectrais: 1,0 mm (8814 a 3799  $\text{cm}^{-1}$ ), 10 mm (11.329 a 5944  $\text{cm}^{-1}$  e 5531 a 4490  $\text{cm}^{-1}$ ) e 20 mm (11.688 a 5952  $\text{cm}^{-1}$  e 5381 a 4679  $\text{cm}^{-1}$ ). O método foi validado em um estudo de caso envolvendo a classificação de 140 amostras de misturas diesel/biodiesel, que foram divididos em quatro classes diferentes,

denominadas: diesel livre de biodiesel e óleo vegetal bruto (D), misturas contendo diesel, biodiesel e óleos brutos (OBD), misturas de diesel e óleos brutos (OD), e misturas contendo uma fração de 5 % (v/v) de biodiesel no diesel (B5). Os modelos LDA-SPA (no inglês *linear discriminant analysis - successive projections algorithm*) foram considerados os melhores métodos para classificar os dados espectrais obtidos com os caminhos ópticos de 1,0 e 20 mm. Ao contrário, os modelos PLS-DA (no inglês *partial least squares discriminant analysis*) apresentaram os melhores resultados para a classificação dos dados espectrais obtidos com o caminho óptico de 10 mm, atingindo predições corretas em até 100 % nas amostras testadas.

Ferrão *et al.* (2011), por sua vez, utilizaram com sucesso novas técnicas de calibração multivariada para determinar o teor de biodiesel, a densidade, o ponto de fulgor e o teor de enxofre de misturas BX. A metodologia utilizada foi a regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS, no inglês *interval partial least squares regression*) ou mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLs, no inglês *synergy partial least squares regression*) associada a espectroscopia na região do infravermelho com reflectância total atenuada horizontal, determinando simultaneamente as propriedades anteriormente citadas.

Em 2012, Vasconcelos *et al.* empregaram as regiões de sobreposição (*overtone*) do infravermelho próximo para a determinação do teor de biodiesel e da adulteração potencial da mistura diesel/biodiesel por óleos vegetais. Desta forma, os espectros na região do NIR (12.000 a 6300  $\text{cm}^{-1}$ ) foram obtidos com três diferentes comprimentos de caminho óptico: 10 mm, 20 mm e 50 mm. Duas estratégias de regressão com seleção de variáveis foram avaliadas:

mínimos quadrados parciais (PLS, no inglês *partial least square regression*) com coeficientes de regressão selecionados pelo algoritmo Jack-Knife (PLS/JK) e regressão linear múltipla (MLR, no inglês *multiple linear regression*) com a seleção do número de onda pelo algoritmo das projeções sucessivas (SPA, no inglês *successive projections algorithm*) - MLR/SPA. Para comparação, os resultados obtidos pela utilização de modelos de espectro total PLS também são apresentados. Além disso, o desempenho de modelos usando regiões espectrais na região do NIR (1,0 mm de comprimento do caminho óptico, 9000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e do MIR (UATR, no inglês *universal attenuated total reflectance* - reflectância total universal atenuada, 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ ) também foi investigado. Os resultados demonstraram o potencial das regiões sobrepostas com a estratégia de regressão MLR/SPA, para determinar o teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel, considerando-se a possível presença de óleo bruto como um contaminante. Esta estratégia é simples, rápida e utiliza um número reduzido de variáveis espectrais. Considerando isso, as regiões de sobreposição (*overtone*) podem ser úteis para o desenvolvimento de instrumentos de baixo custo para o controle de qualidade de misturas diesel/biodiesel, considerando o baixo custo dos componentes ópticos nesta região espectral.

#### **3.2.4.2. A Espectroscopia de Fluorescência (Espectrofluorimetria)**

Em 2008, Corgozinho *et al.* determinaram o teor de óleo residual no óleo diesel através das análises espectrofluorimétrica e quimiométrica. Neste estudo, a calibração multivariada de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS, no inglês *partial least square regression*), a análise de componentes

principais (PCA, no inglês *principal component analysis*), e a análise discriminante linear (LDA, no inglês *linear discriminant analysis*), associadas a espectrofluorimetria síncrono, foram utilizadas para a identificação e quantificação de óleo vegetal residual não-transesterificado no óleo diesel, com a adição de 2 % de biodiesel (B2). Através deste método, as amostras de óleo diesel, B2 e B2 contaminado com óleo residual foram classificadas e separadas corretamente em três grupos bem definidos. A quantificação do óleo residual no B2 foi realizada na faixa de 0 a 25% (m/m), os valores do erro de calibração (RMSEC, no inglês *root-mean-square error of calibration*) e RMSEP (*root-mean-square error of independent prediction*) variaram de 0,26 a 0,48% (m/m) e 1,6 a 2,6% (m/m), respectivamente. Os autores mostraram que este método é altamente sensível e eficiente para a identificação e quantificação deste tipo de adulterante, já que 100 % das amostras foram classificadas corretamente, e que o erro relativo médio foi de cerca de 4%, na faixa de 0,5 a 25 % (m/m).

Em 2011, Meira *et al.* empregaram a espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais (PCA, no inglês *principal component analysis*) para a identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel. Através da espectroscopia de fluorescência total associada à PCA, foi possível diferenciar amostras puras de diesel, biodiesel, óleos vegetais e óleo residual. Também foi possível identificar adulterações de diesel, pela adição de óleo residual resultante de fritura ao invés de biodiesel ou em decorrência do excesso de biodiesel em diesel, ultrapassando os valores permitidos por lei. Os autores resgataram um método que era considerado inapropriado para amostras complexas, mas que é muito simples

e de baixo custo, uma vez identificados os comprimentos de onda de interesse. Além disso, o método descrito é rápido e eficiente, não necessitando preparação prévia da amostra, tendo em vista que utiliza os fluoróforos naturais dos fluidos.

### **3.2.4.3. A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN- $^1\text{H}$**

Em 2007, Fagundes *et al.* empregaram técnicas espectroscópicas na determinação do percentual de biodiesel em misturas binárias com o diesel. Nesse trabalho, foram aplicadas metodologias com base na FTIR e na RMN de  $^1\text{H}$  capazes de quantificar o percentual de biodiesel de mamona (produzido em escala de laboratório) contido em misturas com o diesel convencional, devido à presença de bandas (FTIR) e picos (RMN) inequivocamente distintos para ambos os combustíveis. A eficiência das técnicas utilizadas foi avaliada através dos coeficientes de correlação obtidos a partir da construção das curvas padrão para as diferentes proporções de biodiesel:diesel (v/v). De acordo com os espectros de infravermelho ficou evidenciado a proporcionalidade da intensidade da banda de absorção da carbonila ( $1745 - 1725 \text{ cm}^{-1}$ ) em relação à quantidade de ésteres metílicos no meio, com base na deformação axial de CH em  $2904 - 2855 \text{ cm}^{-1}$  (padrão interno). Dessa forma, construiu-se uma curva padrão de forma a relacionar as áreas relativas às bandas de carbonila e as diferentes proporções de biodiesel:diesel (v/v) utilizadas, com a finalidade de contribuir para o monitoramento e minimização das possíveis adulterações no percentual nos níveis de mistura que possam vir a ocorrer. No entanto, esse método não é válido para a determinação da percentagem de biodiesel em



misturas que contenham uma determinada quantidade de óleo vegetal ou derivados que possuam em sua estrutura o grupo carbonila, devido a absorverem na mesma região, restringindo assim, sua aplicação. Em contrapartida, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  revelaram que os hidrogênios metilênicos e metínicos ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ ) da porção glicerídica do óleo vegetal absorvem em regiões distintas do grupamento metoxila ( $\text{O-CH}_3$ ) presentes no biodiesel. A determinação do percentual de biodiesel em misturas com o diesel foi realizada com base nas áreas referentes às regiões: 3,6 – 3,7 ppm (hidrogênios do grupo metoxila do biodiesel), 0,8 – 3,0 ppm (hidrogênios metilênicos e metínicos do biodiesel e diesel) e 5,3 – 5,4 ppm (hidrogênios do carbono olefínico do biodiesel). A eficiência dessa técnica (RMN) ficou comprovada através da boa correlação entre os valores encontrados na determinação das percentagens de biodiesel nas misturas e os valores reais, validando, portanto, o método empregado.

Monteiro *et al.* (2009) descreveram o uso de espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  e aproximação estatística para a avaliação da qualidade de misturas diesel-biodiesel. Neste trabalho, 46 misturas de óleo-diesel, biodiesel, diesel e óleo-diesel-biodiesel foram analisadas por RMN de  $^1\text{H}$  e tais dados foram utilizados para conceber os quatro modelos preditivos. Foram utilizadas 36 misturas no conjunto de calibração e o restante na validação. Os modelos PLS e PCR foram avaliados através de parâmetros estatísticos. Resumidamente, o modelo PLS obteve melhores resultados, mas ambos foram adequados para a predição da concentração de biodiesel e de óleo em diesel. Especialmente em concentrações maiores, os valores previstos foram bastante semelhantes aos reais. Este fato foi evidenciado pelos baixos erros relativos de amostras de

concentrações elevadas, o que significa que a predição de amostras pouco concentradas provavelmente apresentará altos desvios. Portanto, os métodos RMN <sup>1</sup>H-PLS e RMN <sup>1</sup>H-PCR são bastante úteis para o controle de qualidade de misturas diesel-biodiesel, particularmente para a predição de concentrações superiores a 2 %.

#### **3.2.4.4. A Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (CG x CG)**

Em 2011, Moraes *et al.* empregaram a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxCG) na caracterização de misturas biodiesel/diesel. Esta técnica permite a separação dos picos de acordo com dois critérios diferentes (massa molecular ou ponto de ebulição e a polaridade), permitindo a total separação de hidrocarbonetos e ésteres (ESCHNER *et al.*, 2010; PEACOCK *et al.*, 2010; HEJAZI *et al.*, 2009; TIYAPONGPATTANA *et al.*, 2008, ADAM *et al.*, 2008, SEELEY *et al.*, 2007). Já a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com monitoramento seletivo de íons permite a identificação e quantificação dos ésteres na mistura biodiesel/diesel. A CGxCG é indicada para a análise de misturas complexas na qual duas separações independentes são aplicadas para cada amostra (SCHEFFRAN & BENDOR *et al.*, 2009; FRONDEL & PETERS, 2007; LEBEDEVAS & VAICEKAUSKAS, 2006). A amostra é primeiramente separada na coluna convencional, passa por um processo de modulação e é submetida à outra separação em uma coluna da segunda dimensão, que é mais curta e com mecanismo de separação diferente (ortogonal) da primeira. A separação na segunda coluna é bastante rápida (3 a 10 s) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências

mútuas (VON MÜHLEN *et al.*, 2006; MÜHLEN *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2003; MÜHLEN *et al.*, 2007).

O método desenvolvido por Moraes *et al.* (2011) apresentou boa linearidade e repetibilidade, podendo ser utilizado na análise tanto de misturas biodiesel/diesel como na determinação qualitativa e quantitativa da composição do biodiesel usado. A possibilidade de emprego de um sistema CGxCG-FID (detector por ionização de chama), ao invés do CGxCG/TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo), inclui as vantagens de uma técnica que constitui o estado da arte em cromatografia gasosa com maior capacidade de pico e resolução cromatográfica, sem que se tenha que arcar com os altos custos de uma análise por CGxCG/TOFMS. As suas elevadas sensibilidade e seletividade, resultado do uso de duas colunas e da focalização alcançada na modulação criogênica, permitem sua aplicação a combustíveis, sem qualquer outro procedimento de *clean-up* da amostra, o que é conveniente para o controle de qualidade de combustíveis e, conseqüentemente, para que se evitem as fraudes. Além disso, estes resultados abrem a perspectivas de futura implementação deste método, extensivamente a biodiesel proveniente de outras matrizes, na medida em que o método proposto for avaliado para estes diferentes biocombustíveis.

#### **3.2.4.5.A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE**

Recentemente Brandão *et al.* (2012) propuseram uma metodologia para o controle de qualidade do óleo diesel, capaz de identificar e determinar adulterações de óleos e gorduras vegetais. Esta metodologia é baseada na detecção, identificação e quantificação de triacilgliceróis (principais

componentes de óleos vegetais e gorduras) no óleo diesel, por CLAE em fase reversa não aquosa, com detecção UV a 205 nm, associados aos métodos multivariados. Seis diferentes tipos de óleos e gorduras foram estudados (óleos de soja, fritura, milho, algodão, palma e gordura de babaçu) e dois métodos foram desenvolvidos para a análise de dados. O primeiro, com base na análise de componentes principais (PCA, no inglês *principal component analysis*), na classificação do vizinho mais próximo (KNN, no inglês *nearest neighbor classification*) e na regressão univariada, foi utilizado para amostras adulteradas com um único tipo de óleo ou gordura. No segundo método, a regressão de mínimos quadrados parciais (PLS, no inglês *partial least square regression*) foi utilizada para os casos em que os adulterantes eram misturas de até três tipos de óleos ou gorduras. No primeiro método, as técnicas da PCA e da KNN classificaram corretamente 17 das 18 amostras empregadas na validação do tipo de óleo ou gordura presente. As concentrações estimadas para os adulterantes apresentaram boa concordância com os valores de referência, com previsão de erros médios (RMSEP, no inglês *root-mean-square error of independent prediction*) variando entre 0,10 e 0,22 % (v/v). O método da PLS foi eficiente na quantificação de misturas de até três tipos de óleos e gorduras, com RMSEP variando entre 0,08 e 0,27 % (v/v), precisão média entre 0,07 e 0,32 % (v/v) e concentração mínima detectável entre 0,23 e 0,81 % (v/v), dependendo do tipo de óleo ou de gordura na mistura.

## **4. Materiais e métodos**

### **4.1. Óleos vegetais e biodiesel B100**

Neste projeto foram empregados seis tipos diferentes de óleos vegetais. Os óleos de soja, milho, girassol e canola foram comerciais refinados da marca Liza (Cargill, São Paulo). O óleo de algodão empregado foi cedido pelo Cenpes/Petrobras SA. O óleo de fritura e a gordura animal (sebo bovino) foram cedidos pelo Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP/COPPE/UFRJ). Os óleos e a gordura foram utilizados sem qualquer procedimento prévio de purificação e/ou tratamento.

O biodiesel de soja B100 utilizado neste trabalho foi o empregado na 8ª Edição do Programa de Comparação Interlaboratorial da ANP (Biodiesel – UN 3082).

### **4.2. Preparo das Amostras**

Foram preparadas amostras com concentrações conhecidas de biodiesel com diferentes óleos vegetais (milho, girassol, canola, soja e algodão), além do óleo de fritura e da gordura animal (sebo bovino). As misturas do biodiesel com cada adulterante foram feitas em concentrações de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % v/v de adulterante em biodiesel, com exceção da gordura animal.

A manipulação do sebo bovino exigiu seu aquecimento, buscando a liquefação para possibilitar a preparação das amostras e análise por CLAE. Dessa forma, foram realizadas apenas misturas de 5 e 10 % de gordura animal em biodiesel.

### 4.3. Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises por CLAE foram realizadas segundo o procedimento descrito por Andrade, Mazzei e d'Avila (2011). As análises foram realizadas em coluna Varian Microsorb-MV (Lake Forest, California, EUA) de 250 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro interno, com fase estacionária com octadecilsilano de 5 µm de tamanho de partícula com 100 Å de diâmetro de poro. Uma pré-coluna de 2 cm de comprimento, com fase octadecilsilano (Supelco, Bellefonte, EUA), foi adaptada entre o injetor e a coluna de separação. A fase móvel foi composta de metanol grau CLAE da Tédia Brazil (A) e uma mistura de *i*-propanol/*n*-hexano (5:4, v/v), ambos grau CLAE da Tédia Brazil (B). As fases foram filtradas em membrana politetrafluoretileno (PTFE) da Millipore (Bedford, EUA) com 0,5 µm de poro e levadas a um ultrassom por 20 min antes do uso. As análises foram realizadas à temperatura ambiente com vazão de 1 mL/min e detecção UV a 205 nm. Foi empregado um equipamento da Varian (Walnut Creek, California, EUA), modelo Polaris, composto de duas bombas, um detector por varredura de espectro ao ultravioleta modelo 325 Varian e um injetor Rheodyne 7725i com alça de amostragem ("loop") de 20 µL. Um gradiente binário com duas rampas lineares foi empregado: 0 % a 50 % B de 0 a 15 min, seguido de 50 % a 100 % B até 25 min de corrida, e então por eluição isocrática com 100 % B por mais 5 min. O tempo de análise total foi de 30 min. Todas as amostras foram previamente filtradas em filtro tipo membrana PTFE da Millipore (Bedford, EUA) com 0,45 µm de poro antes da injeção. As amostras (10 µL) foram aplicadas à

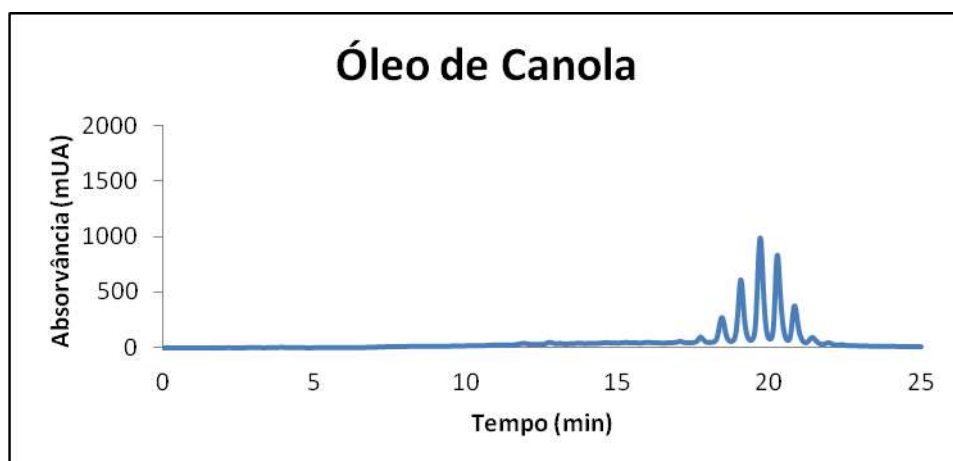
temperatura ambiente em injetor Rheodyne (20  $\mu$ L), após diluição na proporção de 3 % (m/v) em *i*-propanol/*n*-hexano (5:4, v/v). Os cromatogramas foram analisados e integrados pelo programa de aquisição do Sistema Galaxie, versão 1.9.3.2 (Varian, Califórnia, EUA) (ANDRADE, MAZZEI, D'AVILA, 2011).

## 5. Resultados e discussão

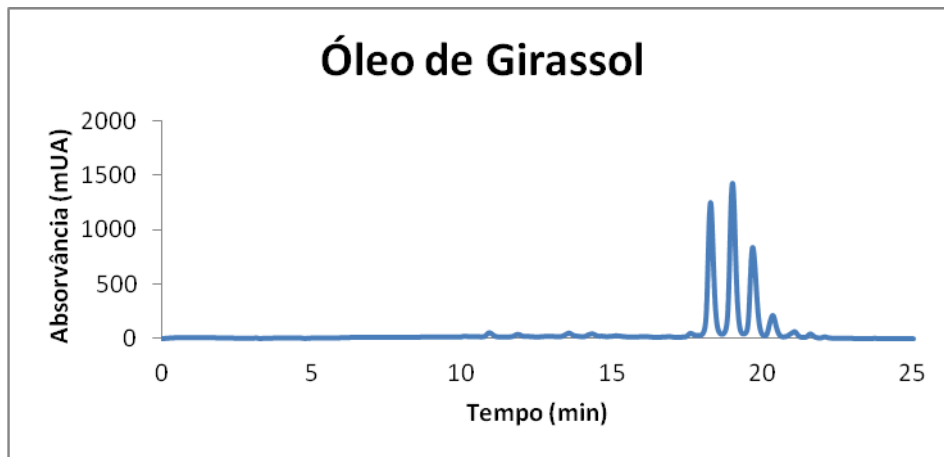
### 5.1. Análise dos óleos vegetais, empregados na adulteração do biodiesel, por cromatografia líquida de alta eficiência

Todos os óleos (soja, milho, girassol, canola, algodão e fritura) e gordura (sebo bovino) empregados na adulteração do biodiesel foram analisados por CLAE, e os cromatogramas encontram-se apresentados na

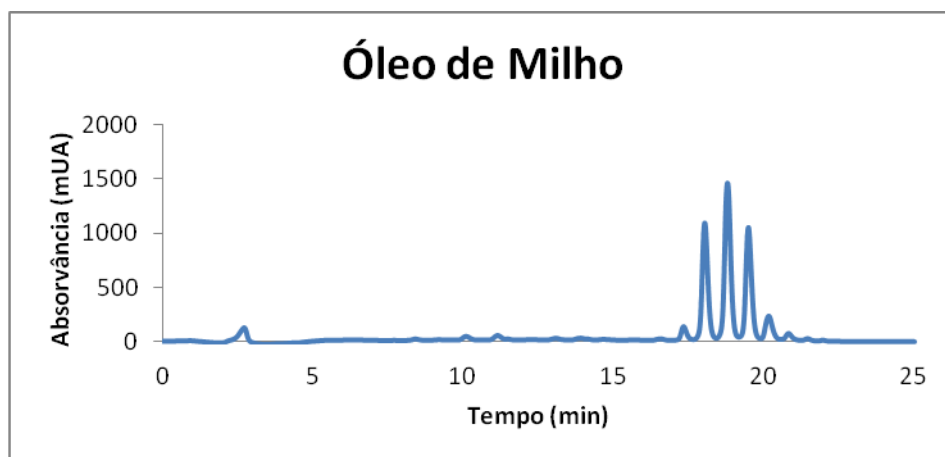
**Figura 3.**



(a)



(b)

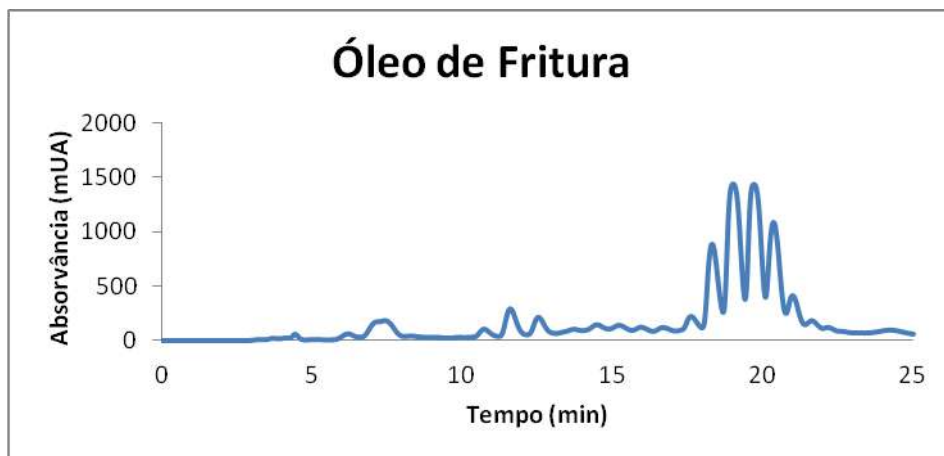


(c)

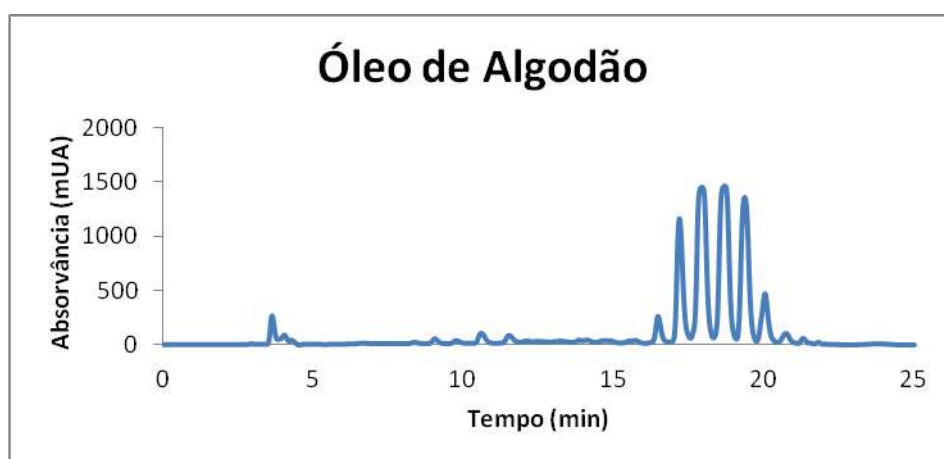


(d)

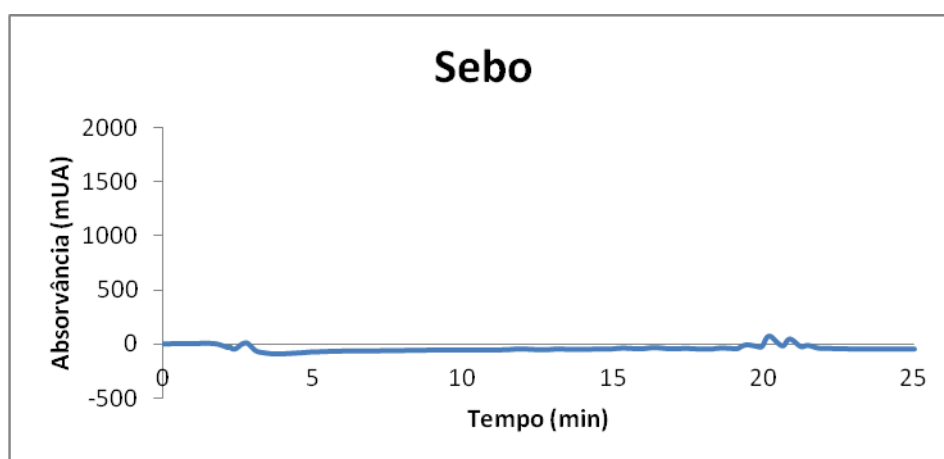




(e)



(f)



(g)

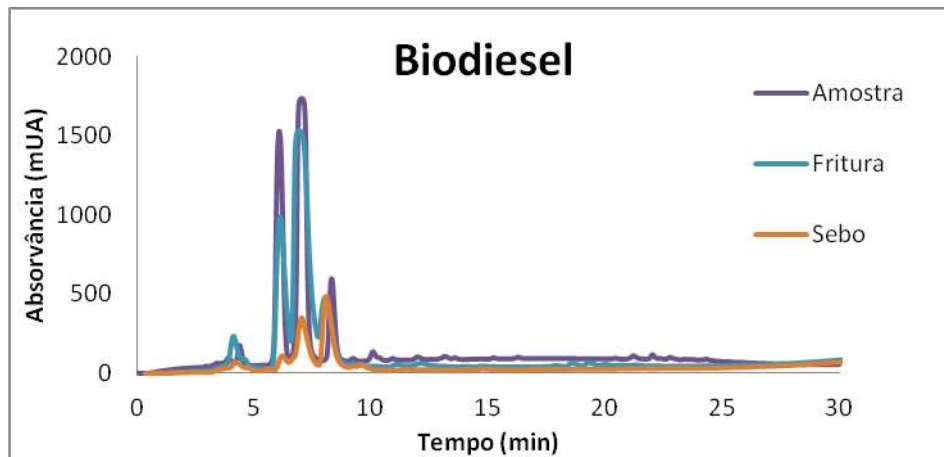
**Figura 3.** Cromatogramas dos óleos de canola (a), girassol (b), milho (c), soja (d), fritura (e), algodão (f) e sebo bovino (g).

A partir dos cromatogramas apresentados na **Figura 3** observou-se a predominância absoluta de triacilgliceróis na composição (picos na região de 17 a 22 min). Os picos na região de 10 a 15 minutos nestes óleos mostram a presença de quantidades minoritárias de diacilgliceróis. Os cromatogramas dos óleos de milho (Figura 3c) e algodão (Figura 3f), em particular, apresentam um pico expressivo de monoacilgliceróis (pico entre 3 e 4 min). Já o cromatograma do óleo de fritura (Figura 3e) apresenta quantidades significativas de diacilgliceróis, além de outros compostos visualizados em tempos intermediários de eluição, provavelmente referentes às impurezas e produtos de degradação do óleo, já que é um óleo residual.

O cromatograma do sebo bovino (Figura 3g), diferentemente dos demais cromatogramas analisados, não apresentou quantidades significativas de triacilgliceróis (picos na região de 17 a 22 min). Estes resultados demonstram que amostras ricas em compostos saturados, como é o caso do sebo bovino, não são detectadas pelo detector UV. Desta forma, o sebo bovino não pode ser analisado pelo método em questão, demonstrando assim uma limitação do método.

## **5.2. Análise de biodiesel por cromatografia líquida de alta eficiência**

Além dos óleos e gordura analisados por CLAE, três tipos de biodiesel também foram analisados. A **Figura 4** apresenta os cromatogramas sobrepostos dos biodiesel de soja padrão, de fritura e de sebo bovino.



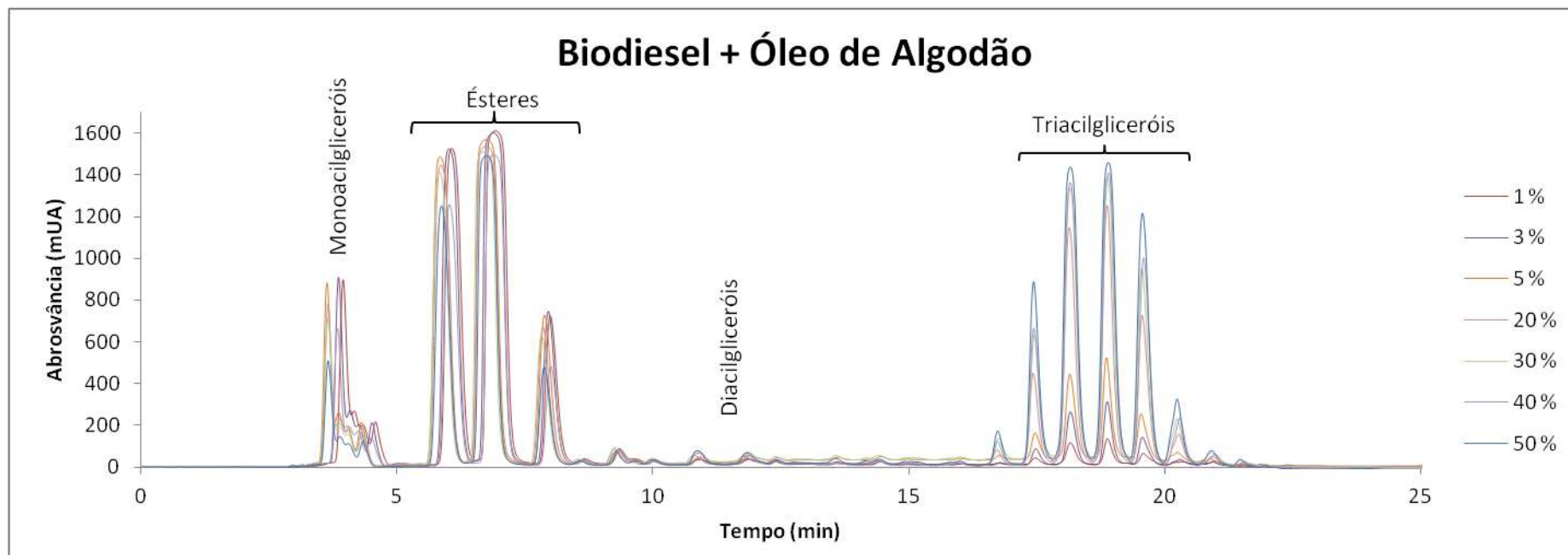
**Figura 4.** Cromatogramas sobrepostos do biodiesel de soja padrão, do biodiesel de óleo de fritura e do biodiesel de sebo bovino.

Os cromatogramas apresentados na **Figura 4** exibem a predominância de ésteres metílicos de ácidos graxos, substâncias que compõem majoritariamente o biodiesel (picos na região de 6 a 8 min), e uma presença menos expressiva de monoacilglicerois (pico entre 3 e 4 min), maior para o biodiesel de fritura. O monoacilglicerol provavelmente se deve à reação de transesterificação incompleta. No caso do biodiesel de fritura, acredita-se que o pico é maior devido a produtos de degradação presentes no óleo antes da reação. Para o preparo das amostras de biodiesel adulteradas, utilizou-se o biodiesel de soja padrão, que possui maior quantidade de ésteres.

### **5.3. Análise de biodiesel adulterado com óleos vegetais, por cromatografia líquida de alta eficiência**

As amostras de biodiesel adulterado com os óleos (soja, milho, girassol, canola, algodão e fritura) e a gordura animal (sebo bovino), foram analisadas, por CLAE, nas concentrações de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 %

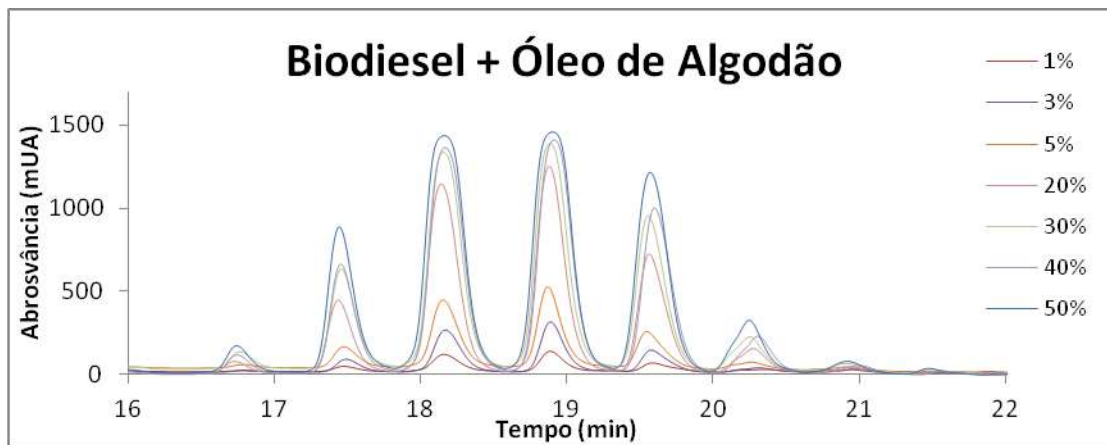
(v/v). A **Figura 5** apresenta os cromatogramas sobrepostos do biodiesel padrão adulterado com o óleo de algodão, nas concentrações de 1, 3, 5, 20, 30, 40 e 50 % (v/v).



**Figura 5.** Cromatogramas sobrepostos do biodiesel padrão adulterado com óleo algodão, nas concentrações de 1, 3, 5, 20, 30, 40 e 50 %.

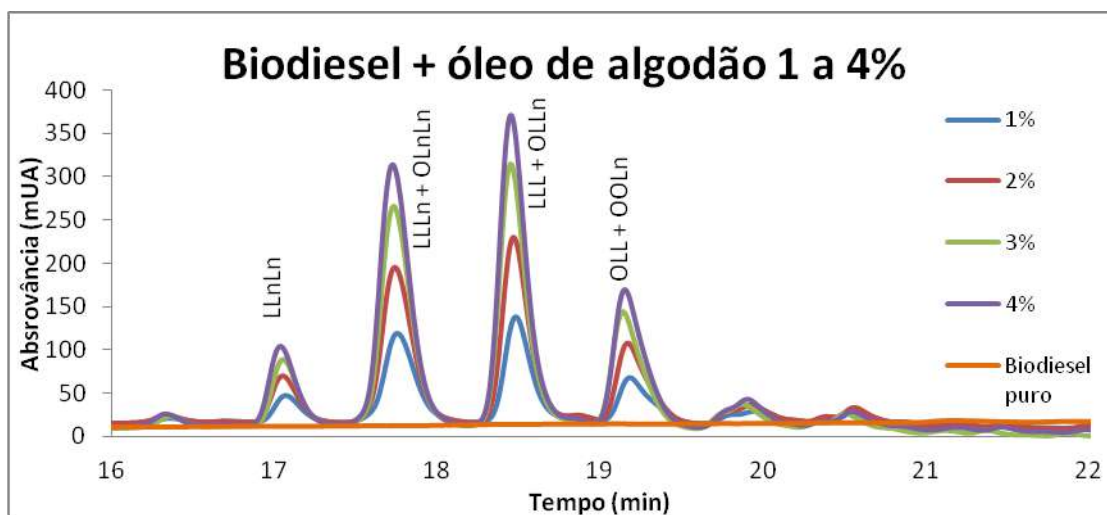
A partir dos cromatogramas apresentados na **Figura 5**, observa-se a presença de quatro classes de constituintes (monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis e ésteres metílicos de ácidos graxos) na amostra. Os monoacilgliceróis e os diacilgliceróis são provenientes de uma reação de transesterificação incompleta. Os ésteres metílicos de ácidos graxos são o biodiesel propriamente dito e os triacilgliceróis representam o óleo de algodão não transesterificado, que foi adicionado ao biodiesel em diferentes composições, de modo a simular a adulteração. Através dos resultados apresentados na **Figura 5**, pode-se observar que os picos dos triacilgliceróis aumentam de acordo com o aumento da concentração de adulterante (óleos). No entanto, os picos dos ésteres metílicos de ácidos graxos, monoacilgliceróis e diacilgliceróis decrescem com o aumento da concentração de adulterante.

Como o interesse principal do presente trabalho é a detecção da adulteração com óleos vegetais, as análises dos cromatogramas a seguir irão se restringir à faixa de eluição de 16 a 22 min, onde se concentram os picos dos triacilgliceróis. A **Figura 6** apresenta o cromatograma do biodiesel padrão adulterado com diferentes concentrações de óleo de algodão refinado.

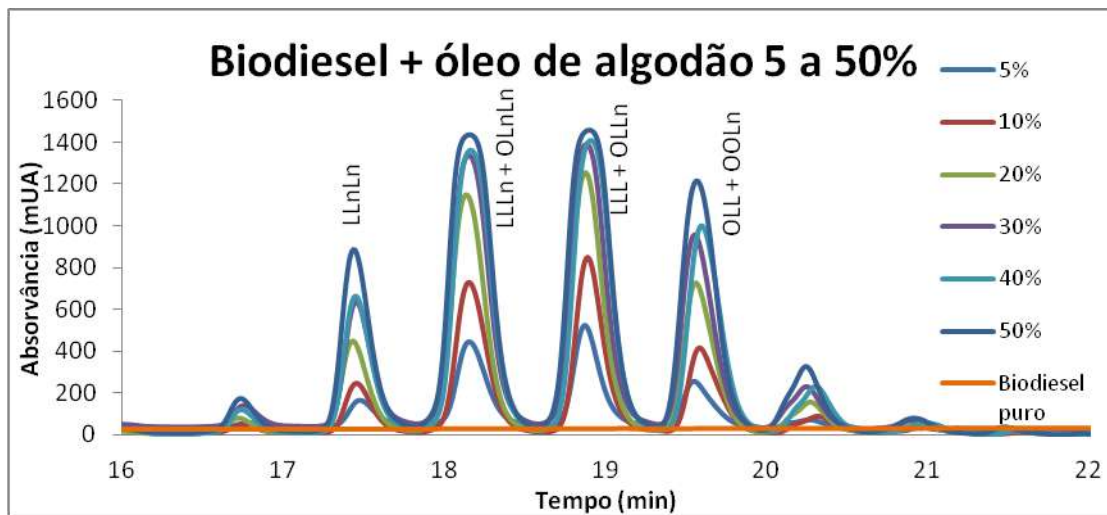


**Figura 6.** Cromatograma do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 3, 5, 20, 30, 40 e 50 % de óleo de algodão refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.

Para facilitar a visualização, os cromatogramas serão divididos em dois grupos de concentrações do adulterante no biodiesel: um grupo com concentração de 1 % a 4 % e outro com concentração de 5 % a 50 %, conforme mostra a **Figura 7**.



(a)

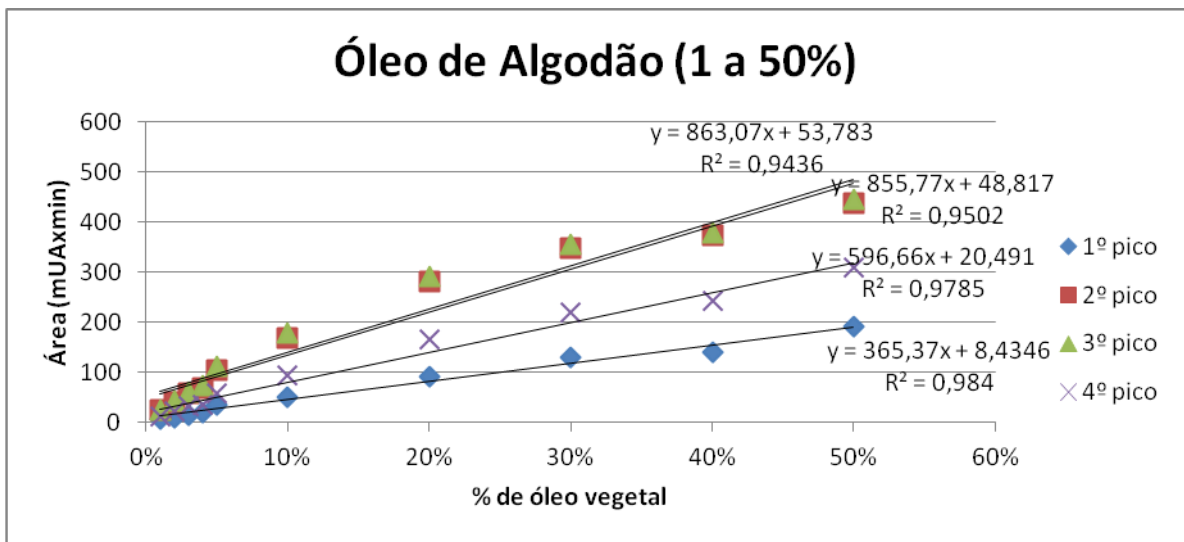


(b)

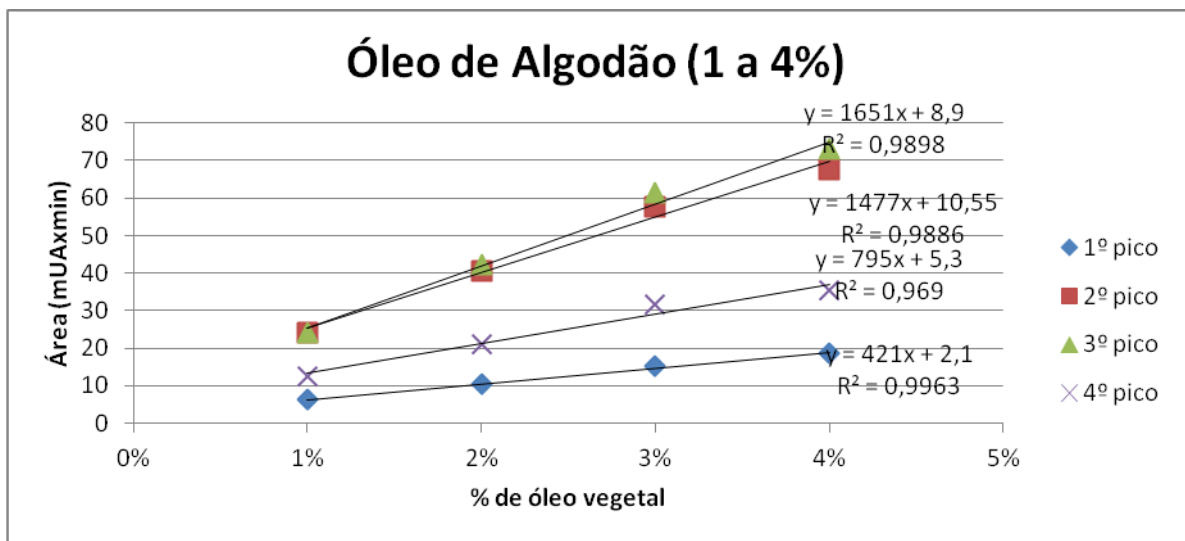
**Figura 7.** Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 % (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % (b) de óleo de algodão refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.

A partir dos cromatogramas apresentados nas **Figuras 6 e 7**, pode-se observar que quanto maior a concentração de óleo de algodão na amostra de biodiesel, maiores são as intensidades dos picos dos triacilgliceróis. Desta forma, foram feitos gráficos correlacionando a área dos picos dos triacilgliceróis, com a concentração percentual de óleo de algodão empregado na adulteração. Estes gráficos encontram-se apresentados nas **Figuras 8 e 9**.

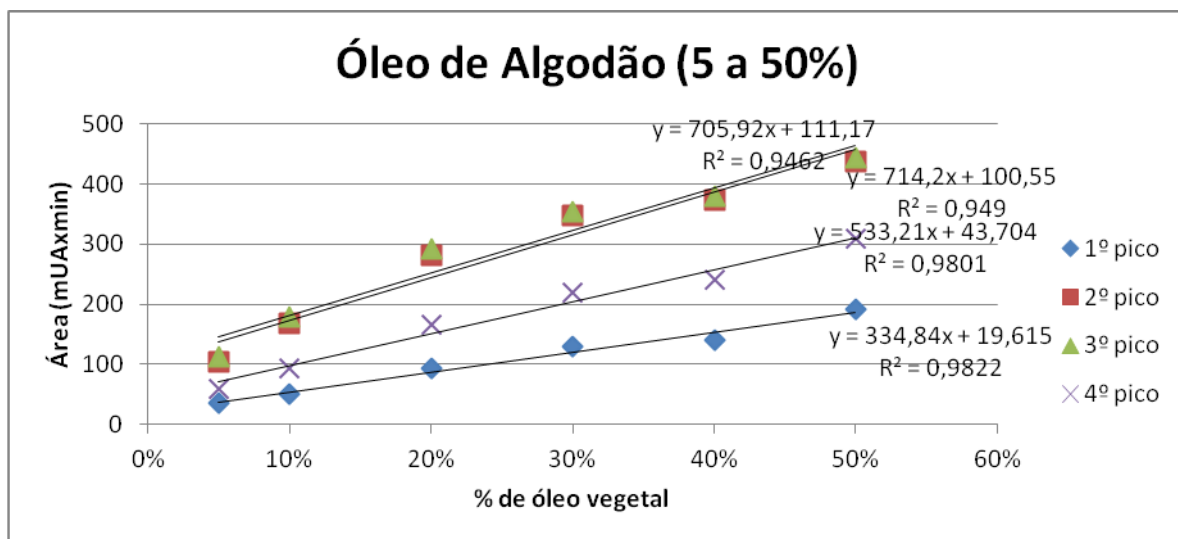




**Figura 8.** Área dos picos dos triacilgliceróis versus percentual de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% de óleo de algodão refinado (pico 1 – LLnLn; pico 2 – LLLn + OLnLn; pico 3 - LLL + OLLn; pico 4 - OLL + OOLn) .



(a)



(b)

**Figura 9.** Área dos picos dos triacilgliceróis versus o percentual de 1, 2, 3 e 4 % (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % (b) de óleo de algodão refinado (pico 1 – LLnLn; pico 2 – LLLn + OLnLn; pico 3 - LLL + OLLn; pico 4 - OLL + OOLn).

Através das **Figuras 8 e 9** e dos demais gráficos da área (mUAxmin) dos picos dos triacilgliceróis em função do percentual dos óleos de soja, milho, girassol, fritura e canola (**Anexo A**), foi observada uma boa linearidade de cada um dos 4 picos identificados, nas diferentes faixas de concentração avaliadas (1 a 50 % - Figura 8, 1 a 4 % - Figura 9a e 5 a 50 % - Figura 9b). Isso indica que o método da CLAE é um bom método analítico para detectar esse tipo de adulteração em biodiesel.

As equações das retas e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) do biodiesel adulterado com o óleo de algodão, e os demais óleos, nas faixas de concentração estudadas, encontram-se apresentados na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Equações das retas e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) do biodiesel adulterado com os óleos de canola, algodão, milho, soja, fritura e girassol, nas faixas de concentração estudadas.

Óleos	Picos	Faixa 1 a 50 %		Faixa 1 a 4 %		Faixa 5 a 50 %	
		Equação	$R^2$	Equação	$R^2$	Equação	$R^2$
Canola	1	$y = 102,56x + 8,6577$	0,8931	$y = 714x - 4,45$	0,8542	$y = 113,92x + 4,2712$	0,9635
	2	$y = 277,83x + 17,378$	0,9621	$y = 1036x + 0,7$	0,8421	$y = 289,3x + 12,896$	0,9682
	3	$y = 531,11x + 18,257$	0,9816	$y = 502x + 18$	0,2833	$y = 525,17x + 20,448$	0,973
	4	$y = 452,85x + 11,91$	0,9808	$y = 251x + 15,05$	0,1184	$y = 441,81x + 16,033$	0,9725
	5	$y = 213,91x + 7,9654$	0,9739	$y = 66x + 11,5$	0,0147	$y = 213,39x + 8,2071$	0,9733
Algodão	1	$y = 365,37x + 8,4346$	0,9840	$y = 421x + 2,1$	0,9963	$y = 334,84x + 19,615$	0,9822
	2	$y = 855,77x + 48,817$	0,9502	$y = 1477x + 10,55$	0,9886	$y = 714,2x + 100,55$	0,949
	3	$y = 863,07x + 53,783$	0,9436	$y = 1651x + 8,9$	0,9898	$y = 705,92x + 111,17$	0,9462
	4	$y = 596,66x + 20,491$	0,9785	$y = 795x + 5,3$	0,969	$y = 533,21x + 43,704$	0,9801
Milho	1	$y = 564,79x - 7,5853$	0,9827	$y = 120x + 0,4$	0,8126	$y = 547,47x - 0,7467$	0,9728
	2	$y = 856,93x + 7,6158$	0,9888	$y = 756x + 7,45$	0,9615	$y = 841,13x + 13,717$	0,9808
	3	$y = 541,4x + 23,346$	0,9855	$y = 1166x + 9,3$	0,9787	$y = 548,73x + 20,257$	0,9806
	4	$y = 83,456x + 21,515$	0,7321	$y = 783x + 4,9$	0,98	$y = 86,367x + 20,088$	0,7306
Soja	1	$y = 417,4x + 9,5184$	0,9963	$y = 526x + 5,8$	0,924	$y = 410,39x + 12,214$	0,9941
	2	$y = 918,11x + 30,338$	0,9940	$y = 1192x + 20$	0,929	$y = 894,07x + 39,62$	0,9903
	3	$y = 855,16x + 26,536$	0,9940	$y = 1110x + 17,5$	0,9691	$y = 836,65x + 33,665$	0,9896
	4	$y = 456,76x + 11,521$	0,9923	$y = 461x + 10,9$	0,9748	$y = 453,34x + 12,859$	0,9855
Fritura	1	$y = 371,28x - 4,1978$	0,9810	$y = -90,714x + 10,486$	0,0546	$y = 383,5x - 8,5364$	0,9789
	2	$y = 903,72x + 11,66$	0,9872	$y = 1280,7x + 10,114$	0,9664	$y = 941,44x - 2,3375$	0,9845
	3	$y = 889,57x + 14,233$	0,9852	$y = 1685x + 2,7$	0,9158	$y = 931,36x - 1,4025$	0,9851
	4	$y = 509,8x + 4,6915$	0,9835	$y = 855x + 2$	0,9103	$y = 538,51x - 5,9816$	0,9838
Girassol	1	$y = 847,59x + 15,198$	0,9839	$y = 1,8655x + 0,6133$	0,9942	$y = 917,28x - 10,831$	0,9939
	2	$y = 1047,1x + 16,616$	0,9938	$y = 2,8087x + 1,5729$	0,9932	$y = 1095,7x - 1,5512$	0,9965
	3	$y = 658,45x + 4,5563$	0,9903	$y = 4,0239x + 0,2165$	0,9913	$y = 700,43x - 11,01$	0,9935

Através dos resultados apresentados na **Tabela 4**, observa-se que com exceção do pico 4, que apresenta melhor  $R^2$  na faixa de concentração de 5 a 50%, os melhores  $R^2$  obtidos a partir das curvas do óleo de algodão refinado, são obtidos na faixa de concentração de 1 a 4 %.

Os picos foram nomeados de acordo com a nomenclatura apresentada na **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Notação e NLD dos componentes identificados nos cromatogramas obtidos por CLAE (ANDRADE, 2011).

Grupos	Nome	Notação	NLD
MAG	Monolinolenina	Ln	3
	Monolinoleína*	L	2
	Monooleína	O	1
EsMAG	Éster metílico do ácido linolênico	MeLn	3
	Éster metílico do ácido linoléico*	MeL	2
	Éster metílico do ácido oléico	MeO	1
DAG	Dilinolenina	LnLn	6
	Linoleoil-linoleoil-glicerol	LLn	5
	Dilinoleína	LL	4
	Oleoil-linoleoil-glicerol	OLn	4
	Oleoil-linoleoil-glicerol*	OL	3
	Dioleína	OO	2
	TAG	Trilinolenina	LnLnLn
Dilinoleoil-linoleoil-glicerol		LLnLn	8
Dilinoleoil-linoleoil-glicerol		LLLn	7
Dilinoleoil-oleoil-glicerol		OLnLn	7
Trilinoleína*		LLL	6
Oleoil-linoleoil-linoleoil-glicerol*		OLLn	6
Dilinoleoil-oleoil-glicerol		OLL	5
Dioleoil-linoleoil-glicerol		OOLn	5
Dioleoil-linoleoil-glicerol		OOL	4
Trioleína		OOO	3
Dioleoil-gadoleoil-glicerol		OOG	3

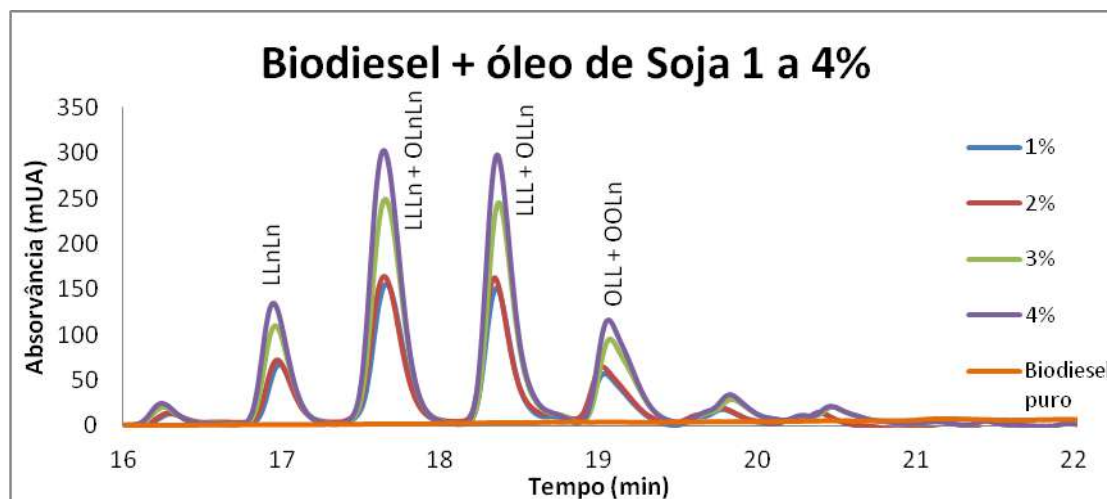
*NLD: número de ligações duplas; MAG: Monoacilgliceróis; EsMAG: Ésteres metílicos de ácidos graxos; DAG: Diacilgliceróis e TAG: Triacilgliceróis. \*Componentes dos sinais aplicados como referências de tempo de retenção em cada classe correspondente.*

Desta forma, os picos de maior absorvância nos cromatogramas estão identificados de acordo com a **Tabela 6**.

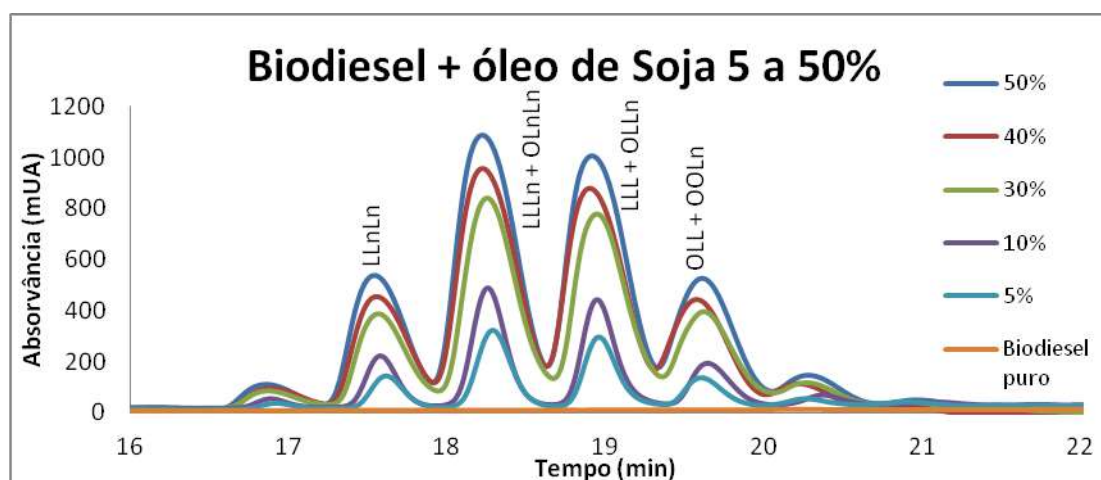
**Tabela 6.** Identificação dos picos de acordo com as classes separadas nos cromatogramas.

Óleos	Picos				
	1	2	3	4	5
<b>Algodão</b>	LLnLn	LLLn + OLnLn	LLL + OLLn	OLL + OOLn	-
<b>Soja</b>	LLnLn	LLLn + OLnLn	LLL + OLLn	OLL + OOLn	-
<b>Milho</b>	LLLn + OLnLn	LLL + OLLn	OLL + OOLn	OOL	-
<b>Girassol</b>	LLLn + OLnLn	LLL + OLLn	OLL + OOLn	-	-
<b>Fritura</b>	LLnLn	LLLn + OLnLn	LLL + OLLn	OLL + OOLn	-
<b>Canola</b>	LLLn + OLnLn	LLL + OLLn	OLL + OOLn	OOL	OOO

Os cromatogramas apresentados nas **Figuras de 10 a 15** mostram, respectivamente, os cromatogramas do biodiesel padrão adulterado pelos óleos de soja, milho, girassol, fritura, canola e sebo bovino.



(a)

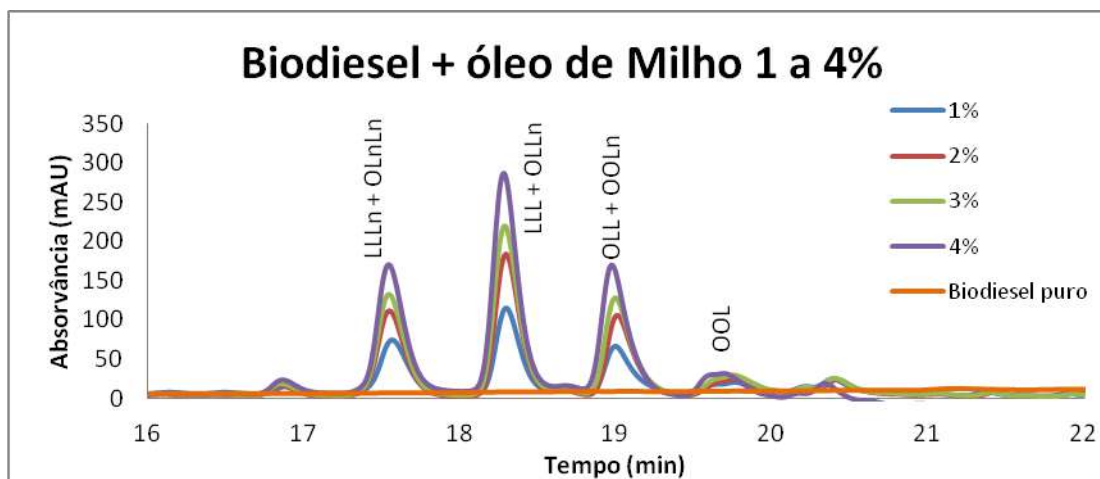


(b)

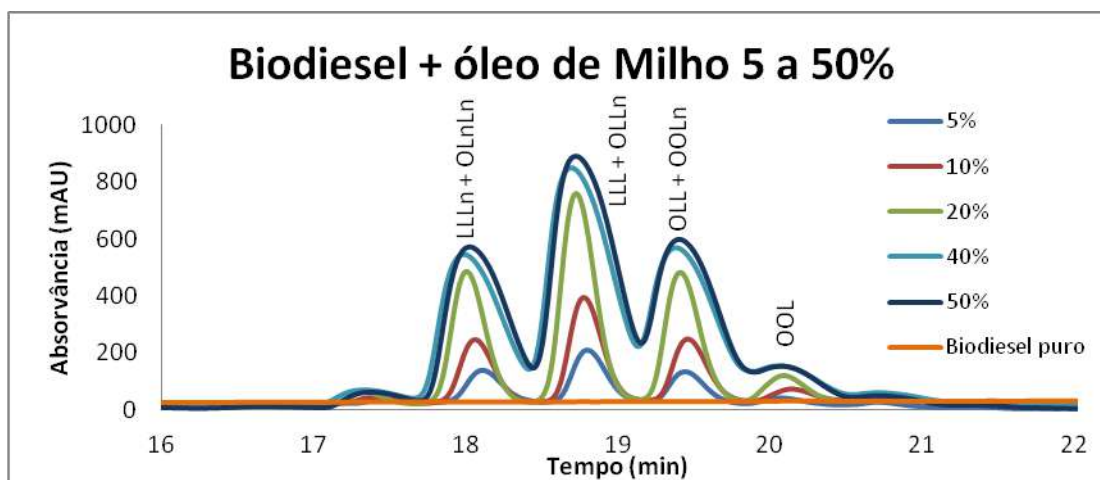
**Figura 10.** Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 30, 40 e 50% (b) de óleo de soja refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.

Na **Figura 10b**, o cromatograma da amostra com adulteração de 20% de óleo de soja foi excluído por apresentar perfil muito diferente das outras amostras, indicando um possível problema de análise.

Através dos resultados apresentados na **Tabela 4**, observa-se que os melhores  $R^2$  das curvas do óleo de soja refinado, são obtidos na faixa de concentração de 1 a 50 %.



(a)

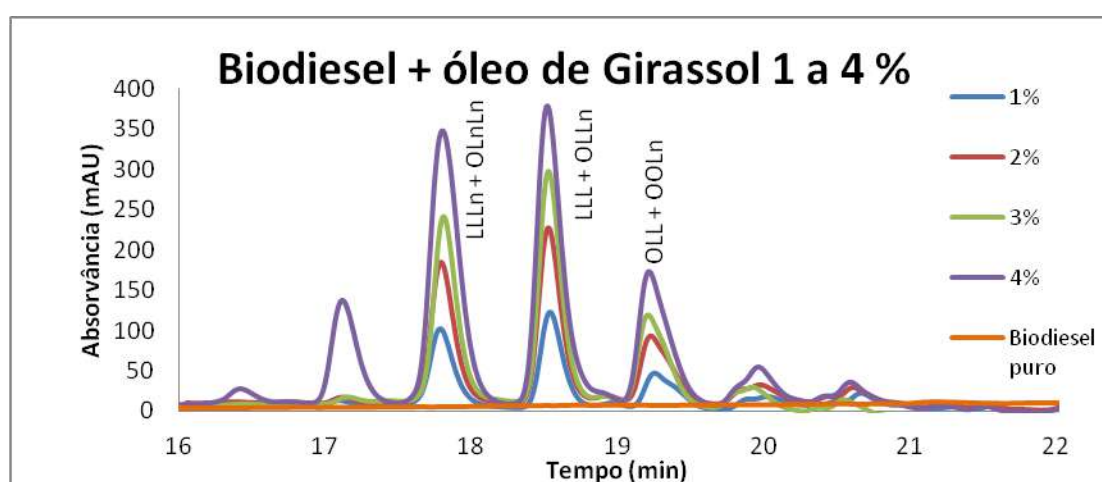


(b)

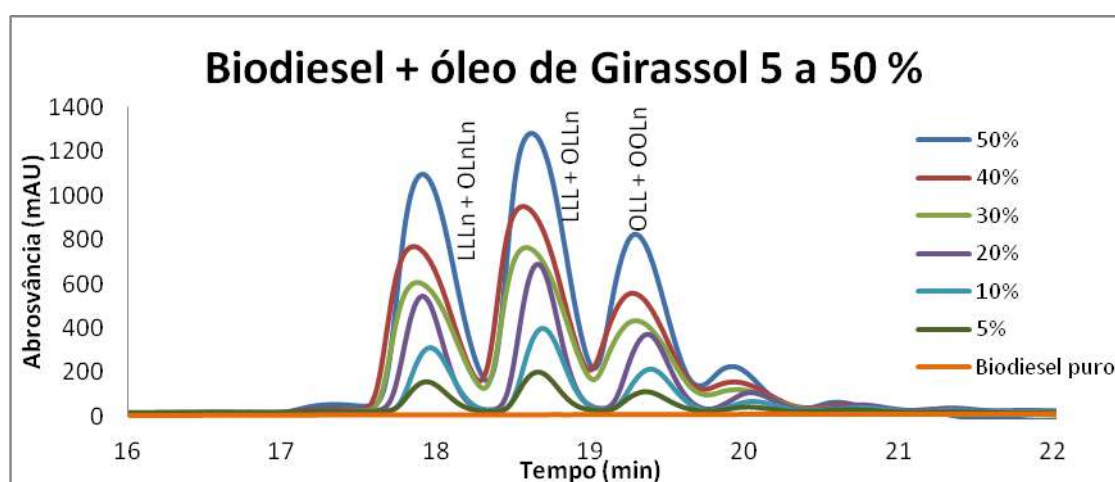
**Figura 11.** Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 40 e 50 % (b) de óleo de milho refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.

Na **Figura 11b**, o cromatograma da amostra na concentração de 30 % foi excluído por apresentar perfil diferente das outras concentrações, indicando um possível problema de análise.

A partir dos resultados apresentados na **Tabela 4**, observa-se que com exceção do pico 4, que apresenta melhor  $R^2$  na faixa de concentração de 1 a 4 %, os melhores  $R^2$  obtidos através das curvas do óleo de milho refinado, são obtidos na faixa de concentração de 1 a 50 %.



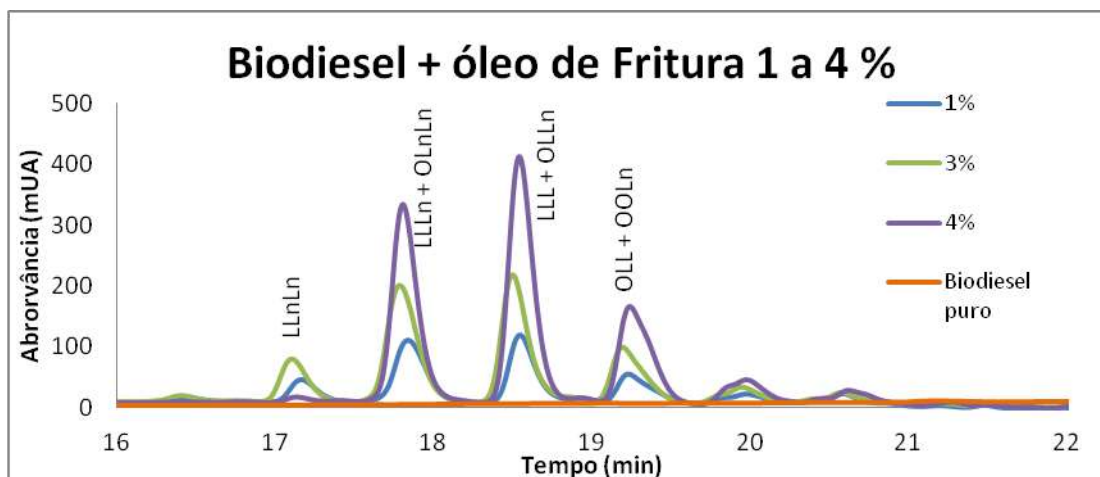
(a)



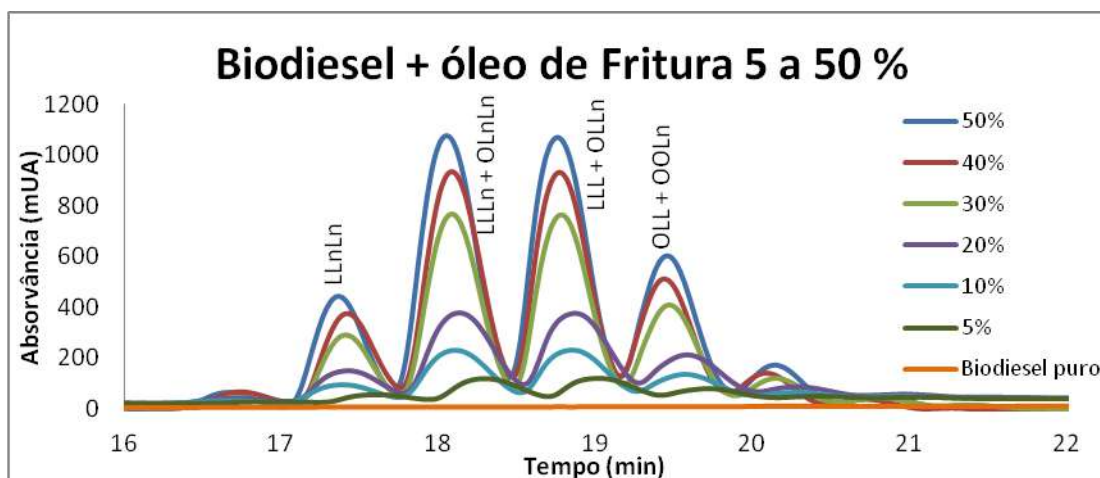
(b)

**Figura 12.** Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % (b) de óleo de girassol refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.

Através dos resultados apresentados na **Tabela 4**, observa-se que com exceção do pico 1, que apresenta melhor  $R^2$  na faixa de concentração de 1 a 4 %, os melhores  $R^2$  obtidos através das curvas do óleo de girassol refinado, são obtidos na faixa de concentração de 5 a 50 %.



(a)



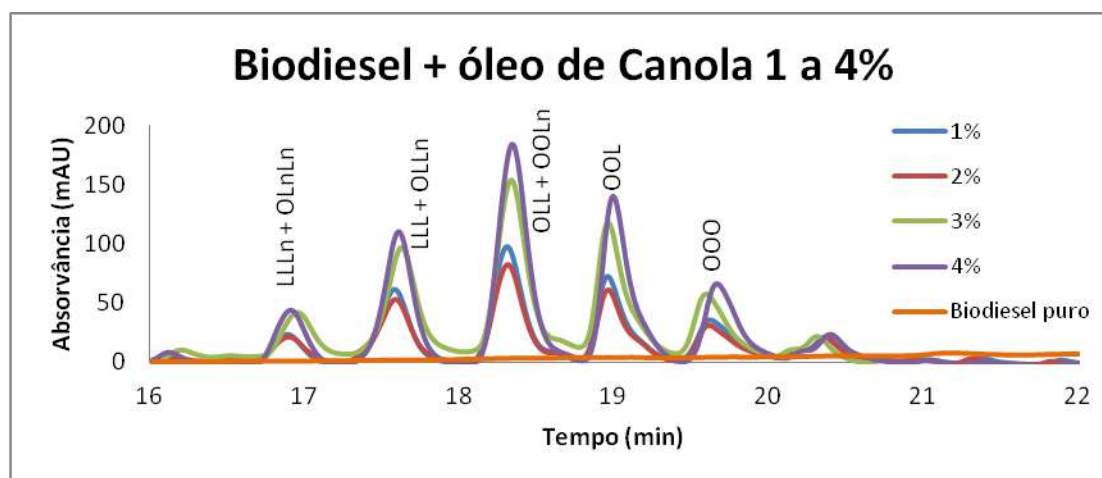
(b)

**Figura 13.** Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % (b) de óleo de fritura, destacando a região dos triacilgliceróis.

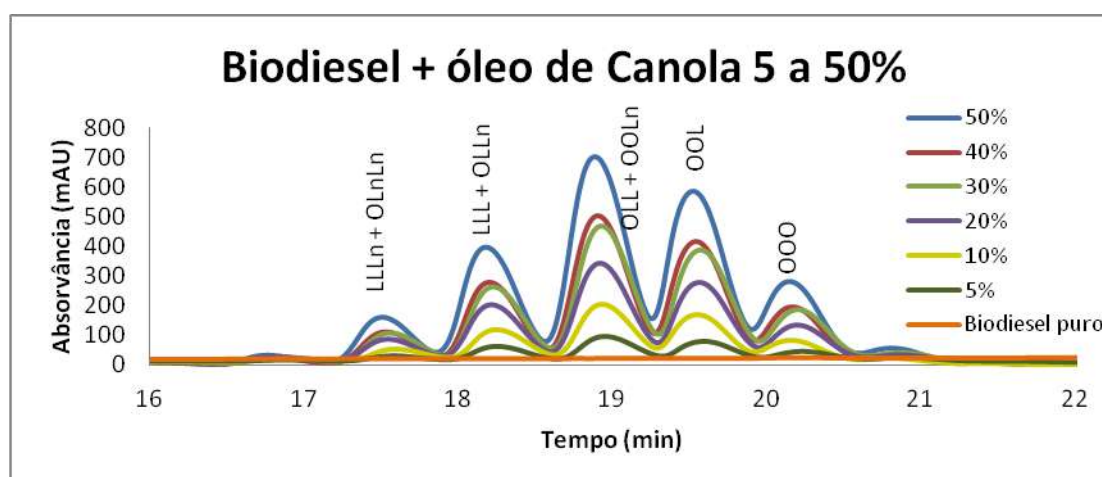
Na **Figura 13a**, o cromatograma da amostra na concentração de 2 % foi excluída por estar muito diferente das outras, indicando um possível problema de análise.



Através dos resultados apresentados na **Tabela 4**, observa-se que os melhores  $R^2$  das curvas do óleo de fritura, são obtidos na faixa de concentração de 1 a 50 %.



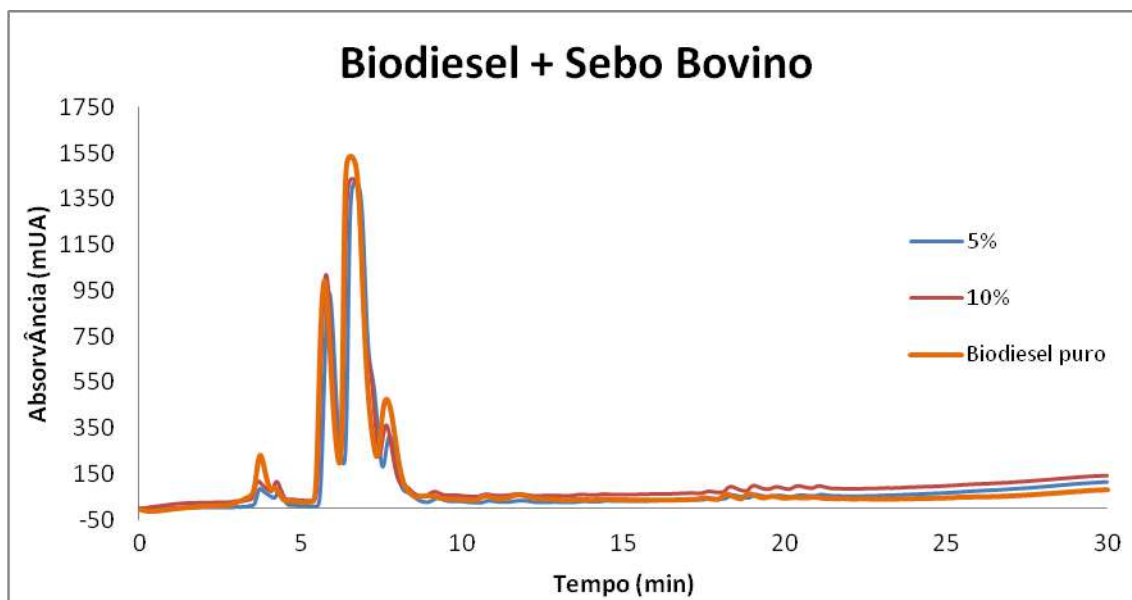
(a)



(b)

**Figura 14.** Cromatogramas do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 1, 2, 3 e 4 (a) e 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % (b) de óleo de canola refinado, destacando a região dos triacilgliceróis.

Através dos resultados apresentados na **Tabela 4**, observa-se que com exceção dos picos 1 e 2, que apresentam melhor  $R^2$  na faixa de concentração de 5 a 50%, os melhores  $R^2$  obtidos através das curvas do óleo de canola refinado, são obtidos na faixa de concentração de 1 a 50 %.



**Figura 15.** Cromatograma do biodiesel padrão adulterado com concentrações de 5 e 10% de sebo bovino.

A partir da **Figura 15** é possível observar que o cromatograma não possui picos de triglicerídeos, confirmando o que já se tinha concluído anteriormente, que o detector UV empregado nas análises por CLAE não detecta os compostos saturados presentes no sebo bovino. Desta forma, esta seria uma limitação deste método na determinação de adulteração do biodiesel por sebo bovino.

Os resultados obtidos neste projeto foram apresentados no trabalho intitulado “Determinação da Adulteração de Biodiesel, por Óleos Vegetais, através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência”. Este trabalho foi apresentado, sob forma oral, no Simpósio Satélite 1: Caracterização Cromatográfica de Combustíveis Fósseis e Renováveis e seus Derivados do XIV Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas, em Florianópolis – SC, no período de 01 a 05 de Outubro de 2012. O resumo do trabalho encontra-se apresentado no **Anexo B** deste projeto.

## 6. Conclusões

A metodologia empregada neste trabalho, baseada na CLAE, mostrou-se eficiente na detecção da adulteração de biodiesel por óleos vegetais (soja, milho, girassol, canola, algodão e fritura) em uma faixa de concentração de 1 a 50%, o que indica que pode ser empregada no controle de qualidade de biodiesel. A limitação apresentada pelo método é a restrição à detecção de sebo bovino, pois o detector UV (205 nm) mostrou-se incapaz de detectar os compostos saturados presentes neste adulterante. Entretanto, a relação direta entre a área dos picos dos triacilgliceróis e o teor de óleo vegetal empregado como adulterante, e a aparente boa linearidade apresentada nos gráficos do percentual dos óleos vegetais versus a área dos picos dos triacilgliceróis corrobora com a aplicação desta técnica na detecção de adulterações de biodiesel por óleos vegetais. A CLAE é uma técnica rápida, precisa e capaz de detectar fraudes em combustíveis que atendam a especificação.

## 7. Perspectivas futuras

Os resultados apresentados neste projeto levam a necessidade de algumas investigações adicionais, tais como:

- 1) Desenvolvimento de um método adequado para a detecção de sebo bovino como adulterante do biodiesel;
- 2) Empregar a metodologia da CLAE em amostras reais de misturas biodiesel/diesel;
- 3) Análise de outros óleos vegetais (linhaça, pinhão-manso, palma, mamona, etc), além dos já utilizados neste projeto, para maior abrangência do método;
- 4) Análise de misturas binárias e ternárias de óleos vegetais como adulterantes do biodiesel.

## 8. Referências

ADAM, F.; BERTONCINI, F.; COUPARD, V.; CHARON, N.; THIÉBAUT, D.; ESPINAT, D.; HENNION, M. C. “Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates: I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel”. *Journal of Chromatography A*, v.1186, p.236-244, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. “Biodiesel – Introdução”. Atualizada em 28 de maio de 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1350425463316>>. Acesso em: 20 de Setembro de 2012.

ALISKE, M. A. *Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel*. Dissertação de M.Sc., Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2010.

ANDRADE, D.F. *Caracterização de biodiesel através da separação dos constituintes por cromatografia líquida*. 2011. 159f. Tese de D.Sc., Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

BRANDÃO, G. S.; MELLO, O. P. M., COSTA, A. A.; MACEDO, J. L.; GHESTI, G. F. “Estudo da Reação de Transesterificação por Análises Térmicas: Determinação da Conversão e Qualidade do Biodiesel”. In: *Anais do III Encontro de Ciência e Tecnologia da faculdade UnB Gama*, p.228-231, Brasília, Out. 2011.

BRANDÃO, L. F. P.; BRAGA, J. W. B.; SUAREZ, P. A. Z. “Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods”. *Journal of Chromatography A*, v.1225, p. 150-157, 2012.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J.R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. “Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends”. *Fuel*, v.88, p. 738-743, 2009.

CARDOSO, T. C. *Separação e Isolamento de Acilgliceróis do Biodiesel por Extração em Fase Sólida (EFS) e Caracterização por Cromatografia*. Projeto Final de Curso, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

CHATTOPADHYAY, S.; DAS, S.; SEN, R. "Rapid and precise estimation of biodiesel by high performance thin layer chromatography". *Applied Energy*, v.88, p. 5188-5192, 2011.

CORGOZINHO, C. N. C.; PASA, V. M. D.; BARBEIRA, P. S. J. "Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis". *Talanta*, v.76, p.479-484, 2008.

ESCHNER, M. S.. WELTHAGEN, W.; GROGER, T. M.; GONIN, M.; FUHRER, K.; ZIMMERMANN, R. "Comprehensive multidimensional separation methods by hyphenation of single-photon ionization time-of-flight mass spectrometry (SPI-TOF-MS) with GC and GC×GC". In: *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, v.398, p. 1435-1445, 2010.

FAGUNDES, F. P.; SILVA, A. S.; SOUTO, C. R. O.; GARCIA, R. B.; COSTA, M. "Utilização de técnicas espectroscópicas na determinação do percentual de biodiesel em misturas binárias com o diesel". In: *4º PDPETRO*, São Paulo, Out. 2007.

FERNANDES, D. D. S.; GOMES, A. A.; COSTA, G. B.; SILVA, G. W. B.; VÉRAS, G. "Determination of biodiesel content in biodiesel/diesel blends using NIR and visible spectroscopy with variable selection". *Talanta*, v.87, p. 30-34, 2011.

FERRÃO, M. F.; VIEIRA, M. S.; PAZOS, R. E. P. P.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; MARDER, L. "Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions". *Fuel*, v.90, p. 701-706, 2011.

FRONDEL, M.; PETERS, J. "Biodiesel: A new Oildorado?". *Energy Policy*, v.35, p.1675-1684, 2007.

GAYDOU, V.; KRISTER, J.; DUPUY, N. "Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v.106, p. 190-197, 2011.

GUARIEIRO, L. L. N. *Metodologia Analítica para Quantificar o teor de Biodiesel na Mistura biodiesel:diesel utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química Orgânica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

HEJAZI, L.; EBRAHIMI, D.; GUILHAUS, M.; HIBBERT, D. B. "Determination of the Composition of Fatty Acid Mixtures Using GC × FI-MS: A Comprehensive Two-Dimensional Separation Approach". *Analytical Chemistry*, v.81, p. 1450-148, 2009.

HIDALGO, P.; SILVA, G. V.; REIS, A. "Otimização do processo de separação da glicerina na produção de biodiesel usando rota etílica". In: *Anais do III Encontro de Ciência e Tecnologia da faculdade UnB Gama*, p.232-235, Brasília, Out. 2011.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A. "Use of Waste Fats of Animal and Vegetable Origin for the Production of Biodiesel Fuel: Quality, Motor Properties, and Emissions of Harmful Components". *Energy Fuels*, v.20, p.2274–2280, 2006.

LOPES, R. V. V.; SALES, M. J. A. "Avaliação da estabilidade térmica e cinética de óleos vegetais para preparação de materiais poliméricos". In: *Anais do III Encontro de Ciência e Tecnologia da faculdade UnB Gama*, p.236-239, Brasília, Out. 2011.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; HUMBERVÂNIA, R. G. S.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A. "Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais". *Química Nova*, v. 34, p. 621-624, 2011.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. "Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using <sup>1</sup>H NMR and chemometrics". *Talanta*, v.78, p. 660-664, 2009.

MORAES, M. S. A.; ZINI, C. A.; GOMES, C. B. "Uso da cromatografia gasosa bidimensional (GCxGC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: Aplicação ao biodiesel de sebo bovino". *Química Nova*, v. 34, p. 1188-1192, 2011.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. "Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy". *Analytica Chimica Acta*, v. 587, p.194-199, 2007.

PEACOCK, E. E.; AREY, J. S.; DEMELLO, J. A.; MCNICHOL, A. P.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M. "Molecular and Isotopic Analysis of Motor Oil from a Biodiesel-Driven Vehicle". *Energy Fuels*, v.24, p.1037-1042, 2010.

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. "Biodiesel: an overview". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PONTES, M. J. C.; PEREIRA, C. F.; PIMENTEL, M. F.; VASCONCELOS, F. V. C.; SILVA, A. G. B. "Screening analysis to detect adulteration in diesel/biodiesel blends using near infrared spectrometry and multivariate classification". *Talanta*, v.85, p.2159-2165, 2011.

RIZZI, M.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C.; GERBASE, A. E.; SAMIOS, D. "Otimização por enxame de partículas de modelos de regressão visando a identificação de adulterações nas blendas biodiesel/diesel". In: *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Rio de Janeiro, Out. 2008.

ROCHA, D. R.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; VEIGA JUNIOR, V. F.; CHAAR, J. S. "Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons". *Química Nova*, v.31, p. 1062-1066, 2008.

SCHEFFRAN, J.; BENDOR, T. "Bioenergy and land use: a spatial-agent dynamic model of energy crop production in Illinois". *International Journal of Environment and Pollution*, v.39, p.4-27, 2009.



SEELEY, J. V.; SEELEY, S. K.; LIBBY, E. K.; MCCURRY, J. D. "Analysis of Biodiesel/Petroleum Diesel Blends with Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography". *Journal of Chromatographic Science*, v.45, p.650-656, 2007.

SILVA, E. S.; MENDES, J. M.; SILVA, J. M.; LUZ, S. M. "Determinação de acidez de óleos por potenciometria". In: *Anais do III Encontro de Ciência e Tecnologia da faculdade UnB Gama*, p.97-100, Brasília, Out. 2011.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. "Triglycerides-based diesel fuels". *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 111-133, 2000.

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. "Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas". *Acta Amazonica*, v.39, p.283-288, 2009.

TIYAPONGPATTANA, W.; WILAIRAT, P.; MARRIOTT, P. J. "Characterization of biodiesel and biodiesel blends using comprehensive two-dimensional gas chromatography". *Journal of Separation Science*, v.31, p.2640-2649, 2008.

VASCONCELOS, F. V. C.; SOUZA JR., P. F. B.; PIMENTEL, M. F. "Using near-infrared overtone regions to determine biodiesel content and adulteration of diesel/biodiesel blends with vegetable oils". *Analytica Chimica Acta*, v.716, p. 101-107, 2012.

VIEIRA, B. M.; TORALLES, I. G.; CRIZEL, M. G.; BALAGUEZ, R. A.; MESKO, M. F.; PEREIRA, C. M. P. "Estudo comparativo da qualidade do biodiesel de óleo de fritura e óleo comercial". In: *XIII ENPOS*, Pelotas, Nov. 2011.

VIEIRA, M. S.; FRANCESQUETT, J. Z.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; FERRÃO, M. F. "Avaliação de adulteração de misturas biodiesel diesel empregando espectroscopia no infravermelho e análise por componentes principais". In: *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, São Paulo, Out. 2010.

VIEIRA, M. S.; FERRÃO, M. F.; KIPPER, L. M.; GERBASE, A. E.; FRANCESQUETT, J. Z. “Desenvolvimento de modelos de regressão multivariada para determinação de adulterantes em blendas biodiesel/diesel”. In: *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Belo Horizonte, Out. 2011.

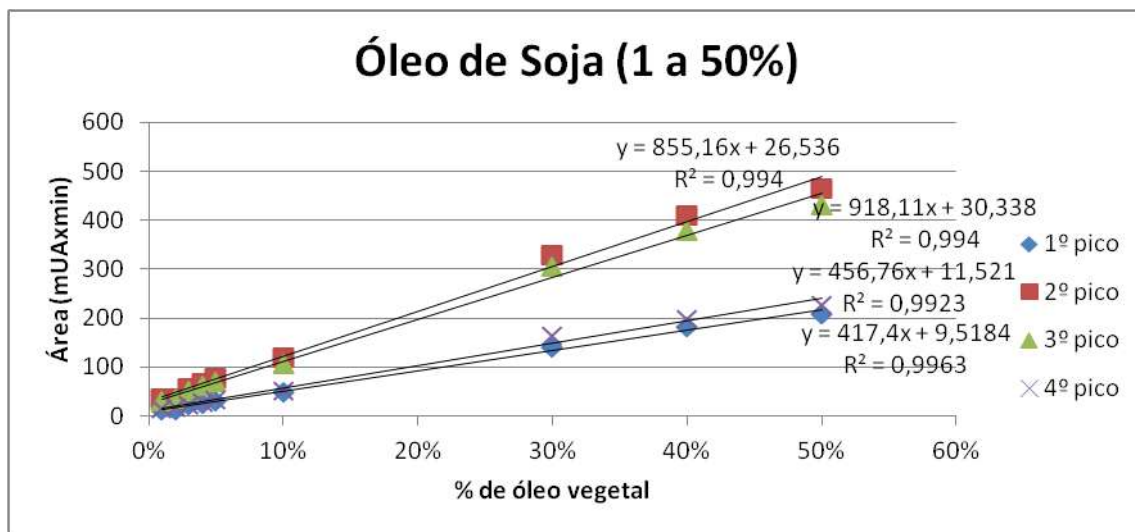
VON MÜHLEN, C.; KHUMMUENG, W.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J. “Detector technologies for comprehensive two-dimensional gas chromatography”. *Journal of Separation Science*, v.29, p. 1909-1921, 2006.

VON MÜHLEN, C.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J. “Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples”. *Journal of Chromatography A*, v.1105, p.39-50, 2006.

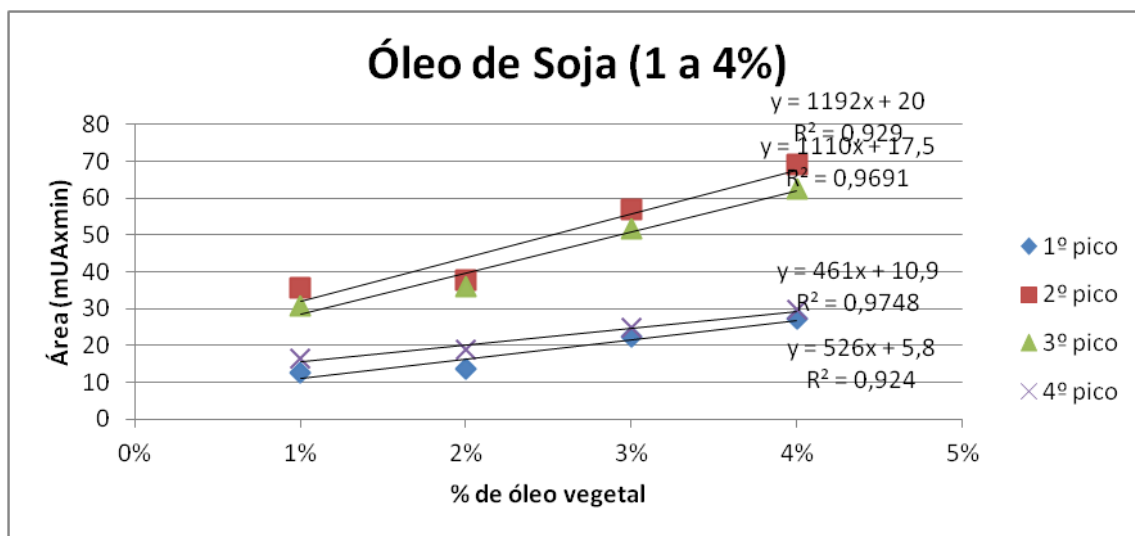
VON MÜHLEN, C.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J. “Nomenclatura Na Língua Portuguesa Em Cromatografia Multidimensional Abrangente”. *Química Nova*, v.30, p.682-687, 2007.

WANG, F. C. Y.; ROBBINS, W. K.; DI SANZO, F. P.; MCELROY, F. C. “Speciation of Sulfur-Containing Compounds in Diesel by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography”. *Journal of Chromatographic Science*, v. 41, p. 519-523, 2003.

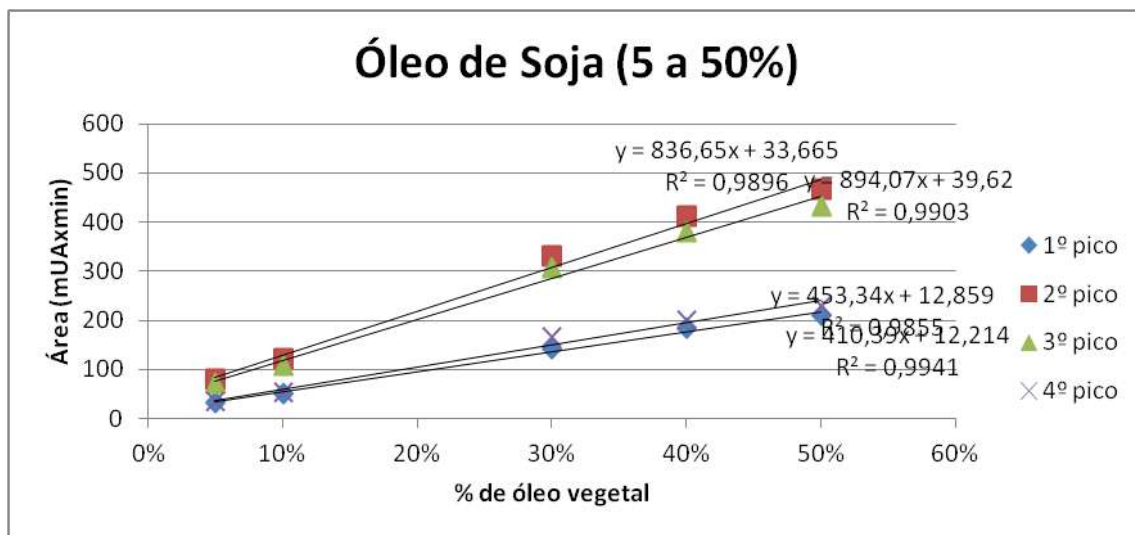
## ANEXO A - Gráficos do percentual dos óleos versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis



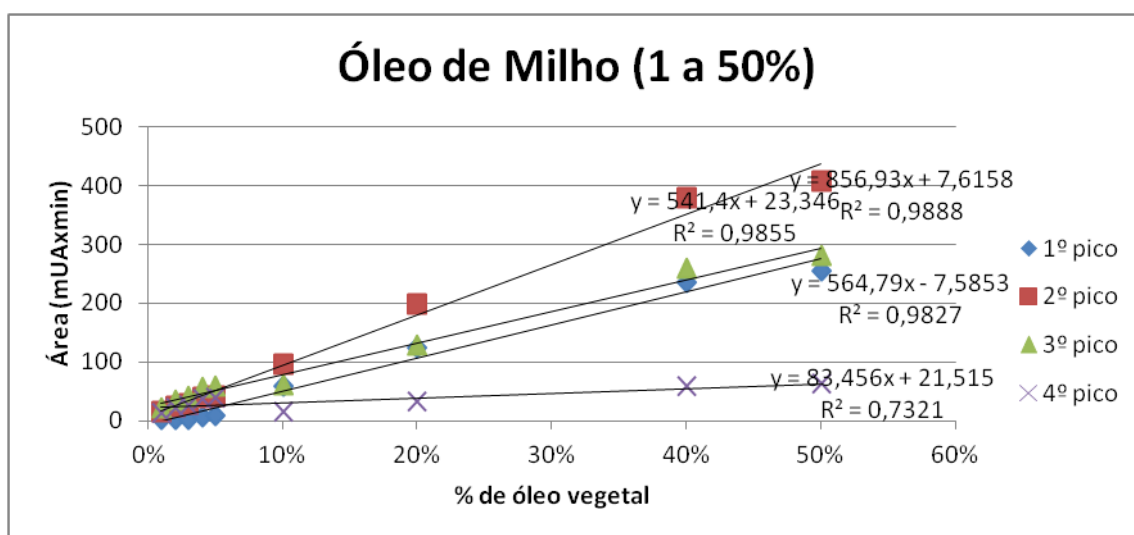
**Figura 1.** Percentual de óleo de soja adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLnLn; pico 2 - LLLn + OLnLn; pico 3 – LLL + OLLn); pico 4 – OLL + OOLn), na faixa de 1 a 50%.



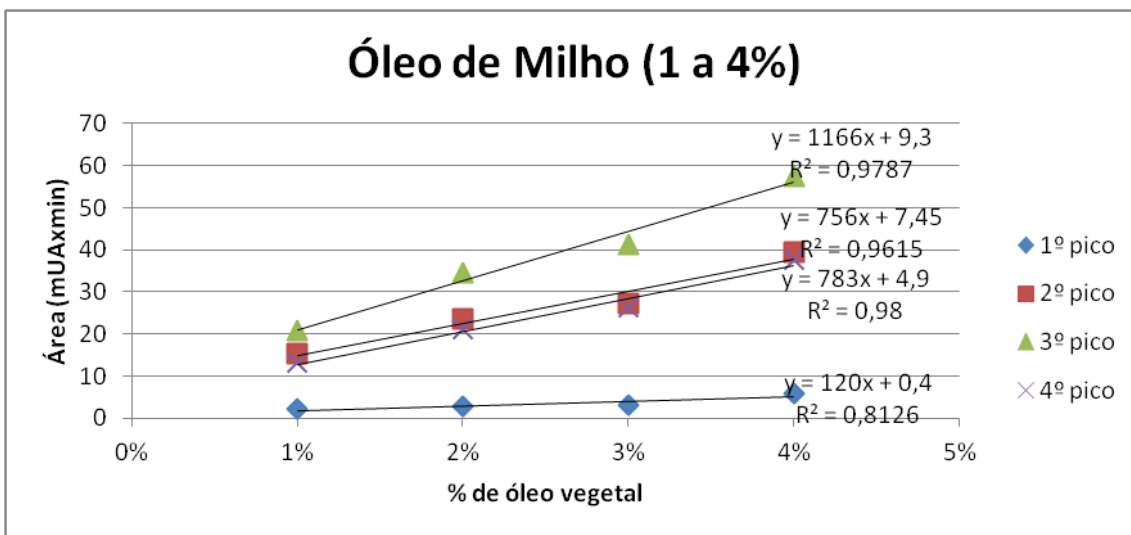
**Figura 2.** Percentual de óleo de soja adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLnLn; pico 2 - LLLn + OLnLn; pico 3 – LLL + OLLn); pico 4 – OLL + OOLn), na faixa de 1 a 4%.



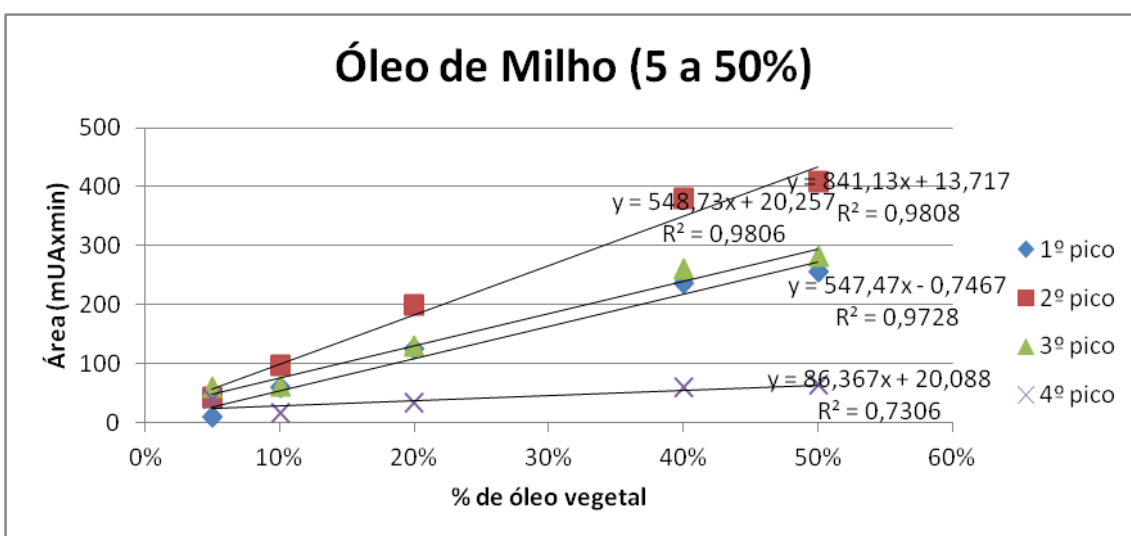
**Figura 3.** Percentual de óleo de soja adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLnLn; pico 2 - LLLn + OLnLn; pico 3 – LLL + OLLn); pico 4 – OLL + OOLn), na faixa de 5 a 50%.



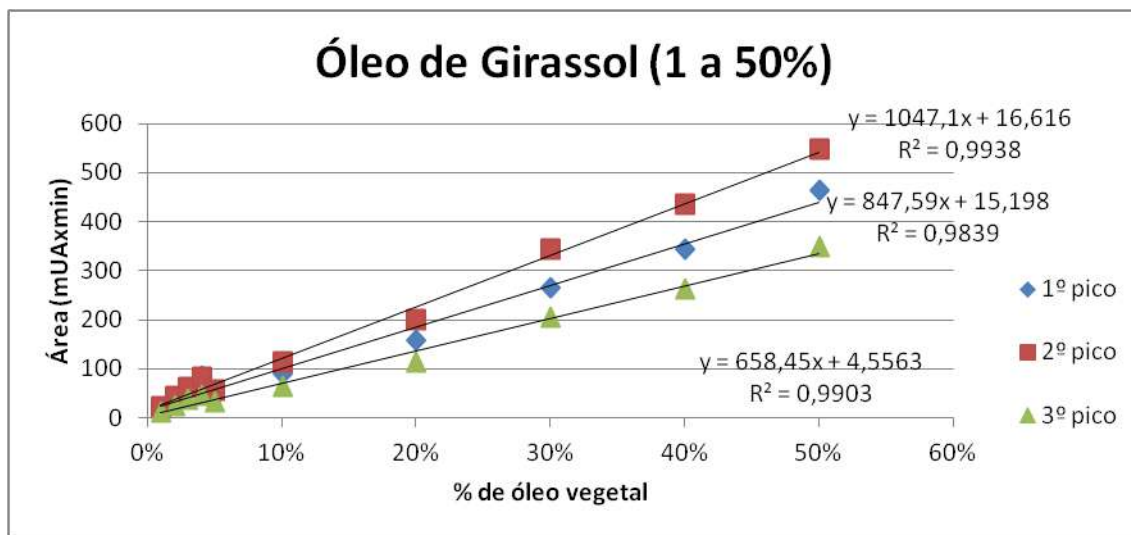
**Figura 4.** Percentual de óleo de milho adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn); pico 3 – OLL + OOLn; pico 4 – OOL), na faixa de 1 a 50%.



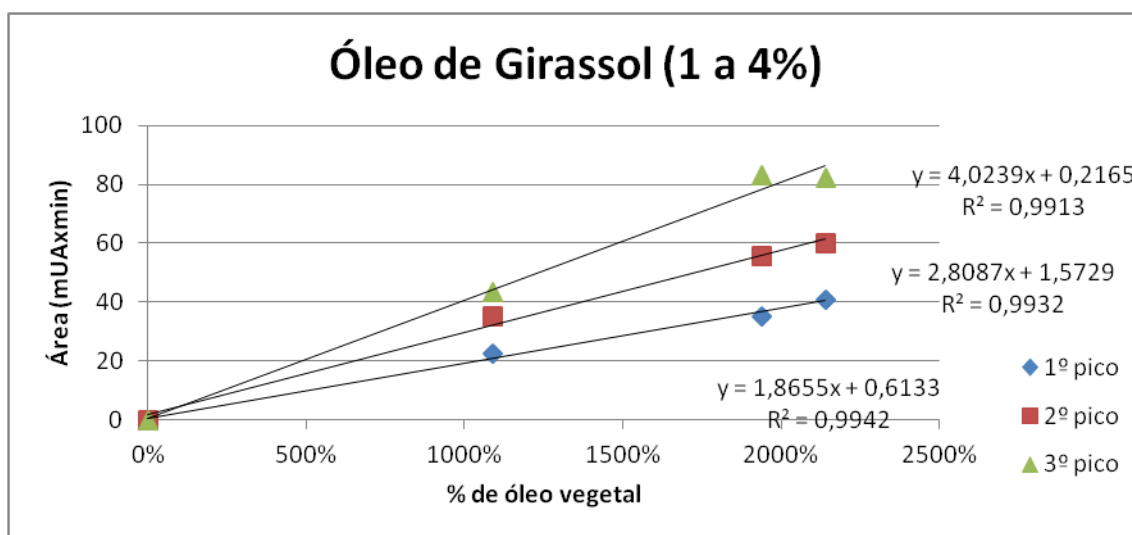
**Figura 5.** Percentual de óleo de milho adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn); pico 3 – OLL + OOLn; pico 4 – OOL), na faixa de 1 a 4%.



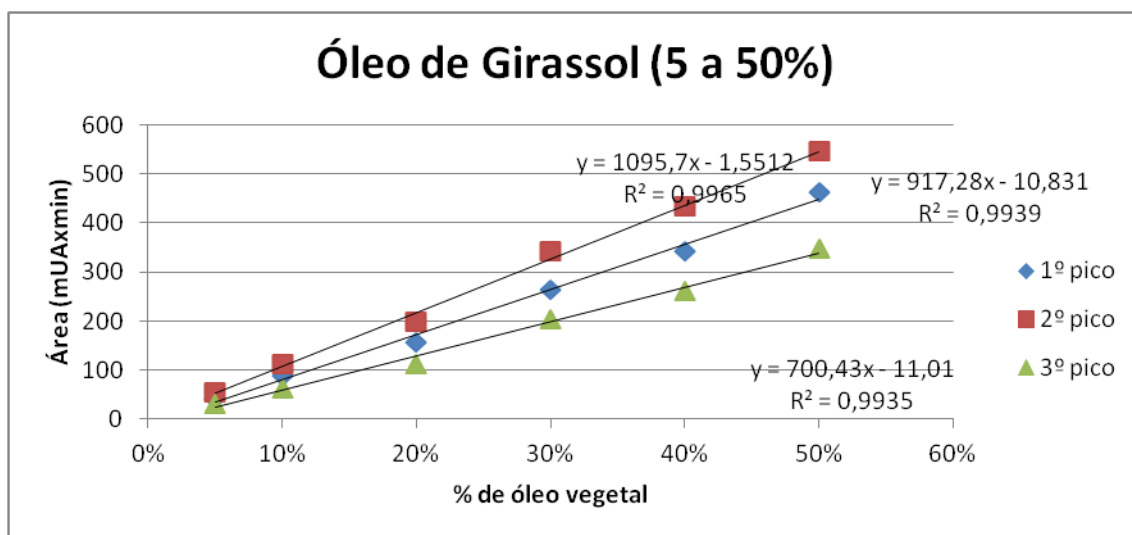
**Figura 6.** Percentual de óleo de milho adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn); pico 3 – OLL + OOLn; pico 4 – OOL), na faixa de 5 a 50%.



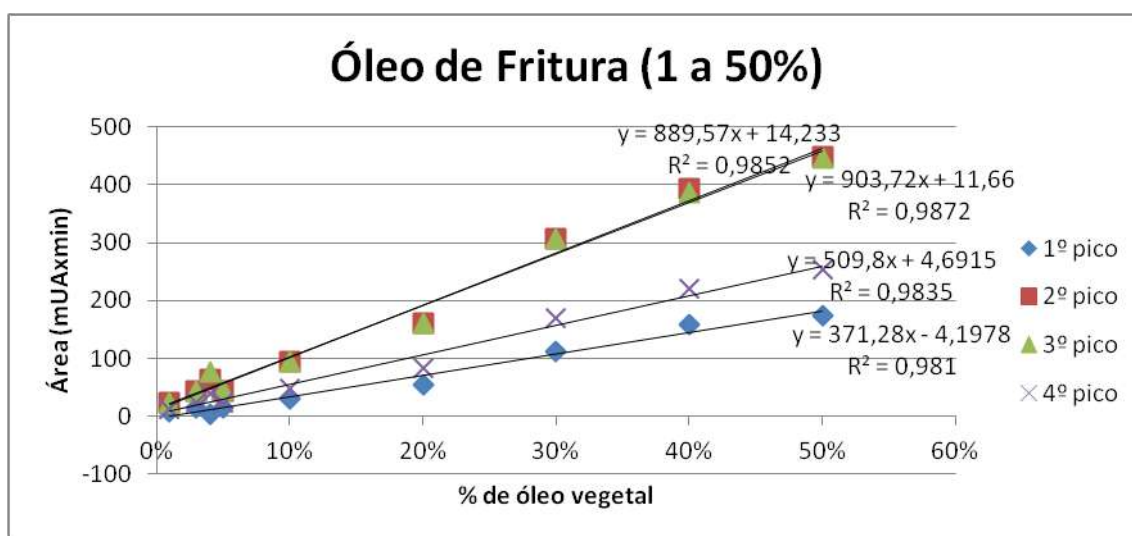
**Figura 7.** Percentual de óleo de girassol adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn); pico 3 – OLL + OOLn), na faixa de 1 a 50%.



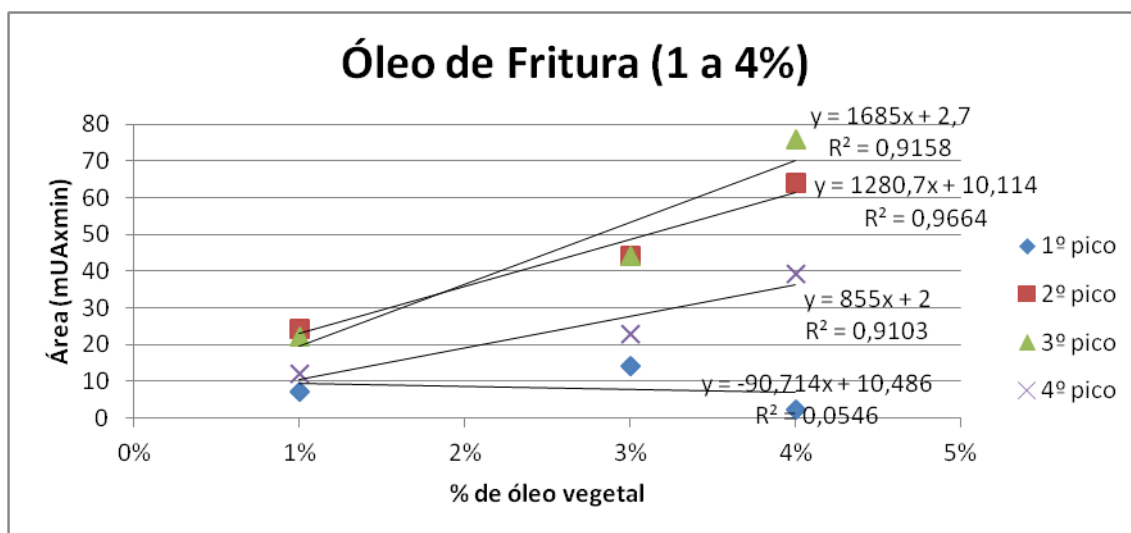
**Figura 8.** Percentual de óleo de girassol adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn); pico 3 – OLL + OOLn), na faixa de 1 a 4%.



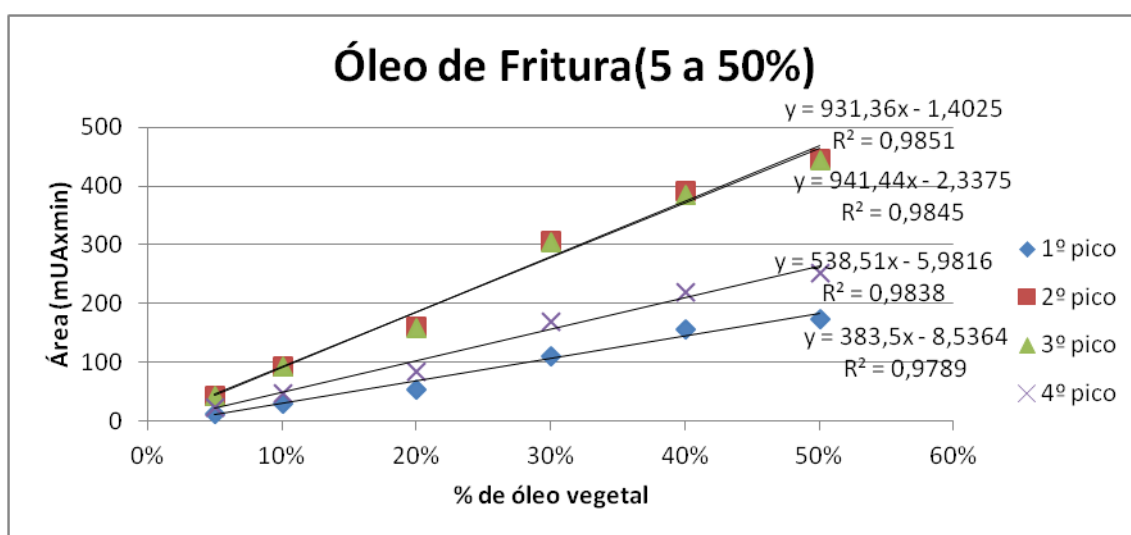
**Figura 9.** Percentual de óleo de girassol adicionado ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn); pico 3 – OLL + OOLn), na faixa de 5 a 50%.



**Figura 10.** Percentual de óleo de fritura ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLnLn; pico 2 - LLLn + OLnLn; pico 3 – LLL + OLLn); pico 4 – OLL + OOLn), na faixa de 1 a 50%.

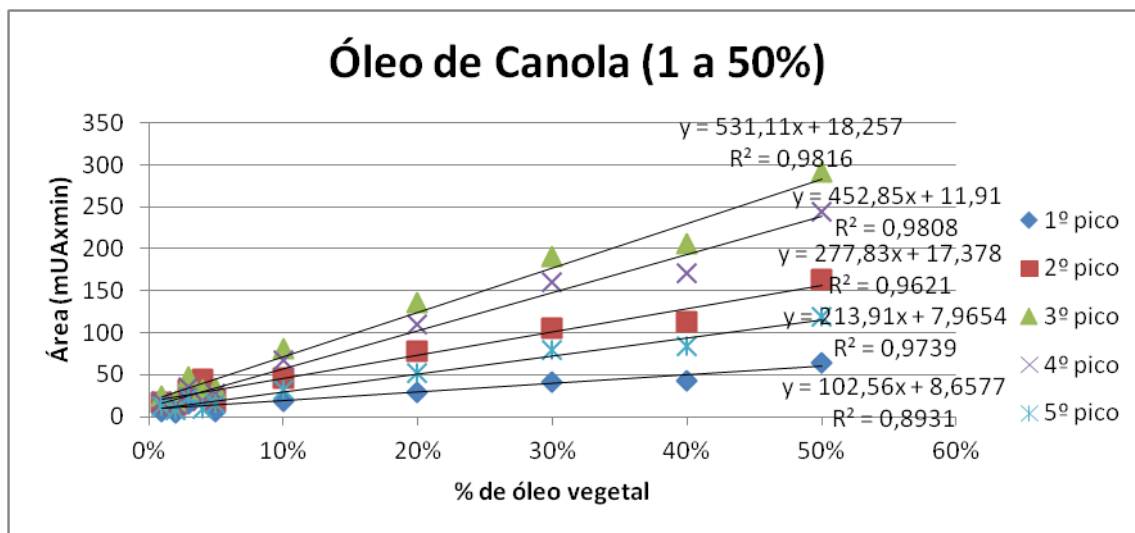


**Figura 11.** Percentual de óleo de fritura ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLnLn; pico 2 - LLLn + OLnLn; pico 3 – LLL + OLLn); pico 4 – OLL + OOLn), na faixa de 1 a 4%.

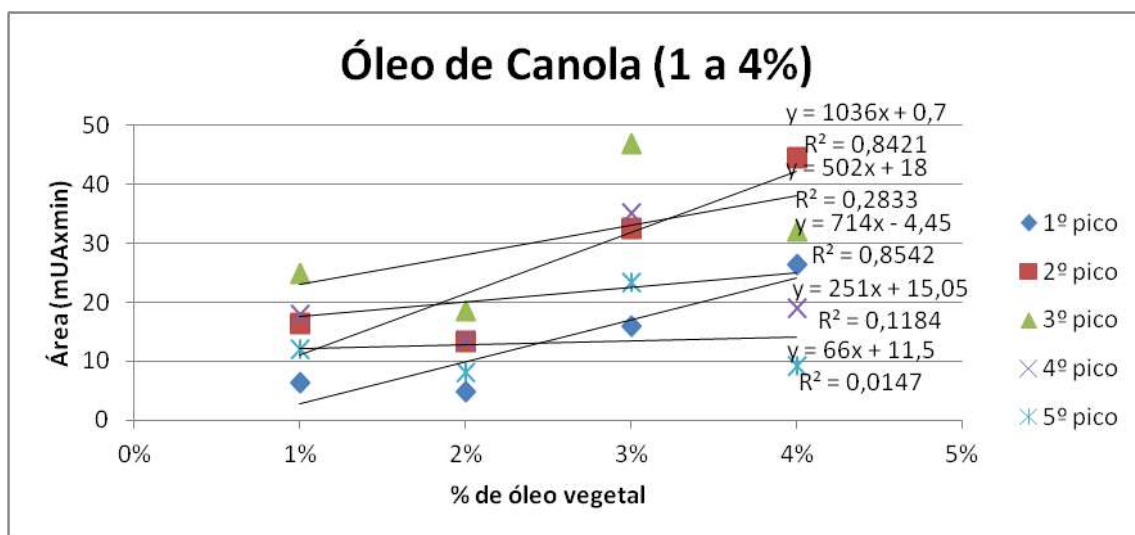


**Figura 12.** Percentual de óleo de fritura ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLnLn; pico 2 - LLLn + OLnLn; pico 3 – LLL + OLLn); pico 4 – OLL + OOLn), na faixa de 5 a 50%.

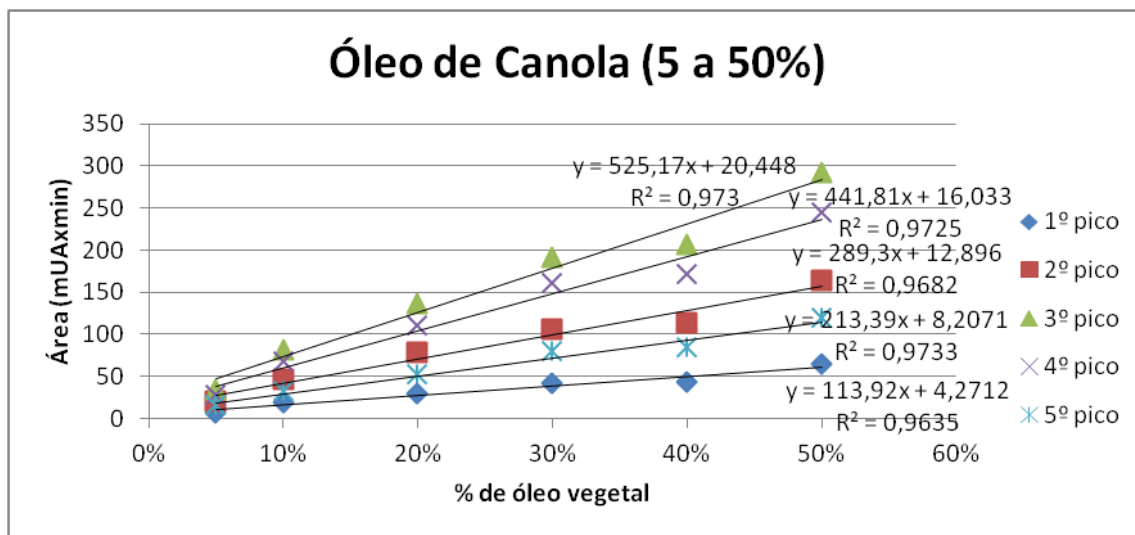




**Figura 13.** Percentual de óleo de canola ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn; pico 3 – OLL + OOLn; pico 4 – OOL; pico 5 – OOO), na faixa de 1 a 50%.



**Figura 14.** Percentual de óleo de canola ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn; pico 3 – OLL + OOLn; pico 4 – OOL; pico 5 – OOO), na faixa de 1 a 4%.



**Figura 15.** Percentual de óleo de canola ao biodiesel versus a área (mUA x min) dos picos dos triacilgliceróis (pico 1 – LLLn + OLnLn; pico 2 – LLL + OLLn); pico 3 – OLL + OOLn; pico 4 – OOL; pico 5 – OOO), na faixa de 5 a 50%.

## ANEXO B – Resumo

### DETERMINAÇÃO DA ADULTERAÇÃO DE BIODIESEL, POR ÓLEOS VEGETAIS, ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Isadora Daher Meirelles e Silva<sup>a</sup>; Lauriane Marinho Candeco<sup>a</sup>; Gisele Alves Borges<sup>b</sup>; Thiago Carvalho Cardoso<sup>b</sup>; Débora França de Andrade<sup>b</sup>; Luiz Antonio d’Avila<sup>b</sup>; Débora Mac Donald Brouck

<sup>a</sup>Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

<sup>b</sup>Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM), EQ/UFRJ

O monitoramento prévio da qualidade do biodiesel a ser adicionado ao diesel pode proporcionar a manutenção da oferta de um combustível de alta qualidade, que apresente um mínimo de problemas operacionais, (KNOTHE *et al.*, 2006) de forma a evitar a insatisfação do consumidor e consequente depreciação da imagem pública positiva do biodiesel (GUARIEIRO, 2006). É muito importante monitorar a qualidade dos combustíveis para se garantir o bom desempenho dos veículos e também minimizar os impactos ambientais causados pelas emissões de poluentes. Combustíveis adulterados resultam em aquecimento e aceleração do motor, além de aumentarem o consumo de combustível, a emissão de material particulado e de gases de exaustão (MEIRA *et al.*, 2011). As adulterações se dão pela adição de um composto de menor custo ao combustível. No caso do biodiesel, os óleos vegetais podem ser considerados os principais adulterantes, já que apresentam uma boa miscibilidade tanto no diesel quanto no biodiesel. Dependendo dos teores de adulterantes adicionados aos combustíveis, o problema é de difícil percepção, especialmente se forem usadas apenas análises físico-químicas de rotina para controle de qualidade. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é empregar a técnica da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), na determinação da adulteração de biodiesel com óleos vegetais (soja, milho, girassol e canola), óleo de fritura e gordura animal (sebo bovino). Os resultados obtidos mostram que a técnica da CLAE é adequada para determinar a adulteração de biodiesel com óleos vegetais (soja, milho girassol, canola e fritura). Entretanto, a adulteração com gordura animal (sebo bovino), que é composta majoritariamente por compostos saturados não pode ser detectada por este método, já que utilizada detecção ultravioleta. Além da boa eficiência de separação, a técnica da CLAE possui algumas vantagens em relação a outras técnicas analíticas, como a versatilidade das amostras a serem analisadas, o tempo relativamente curto de análise, a alta resolução e a automação. Em comparação com a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), por exemplo, o equipamento usado na CLAE é muito mais barato.

Agradecimentos: Os autores agradecem a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela amostra de biodiesel puro.