

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

AMANDA PEREIRA FRANCO DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA SEPARAÇÃO E
IDENTIFICAÇÃO DO BIODIESEL E/OU ÓLEO VEGETAL NO
ÓLEO DIESEL E DE ADITIVOS EM GASOLINA

RIO DE JANEIRO

2012

AMANDA PEREIRA FRANCO DOS SANTOS

Desenvolvimento de métodos para separação e identificação do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em gasolina

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, no Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Luiz Antonio d'Avila

Rio de Janeiro
2012

S237d Santos, Amanda Pereira Franco.

Desenvolvimento de métodos para separação e identificação do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em gasolina/ Amanda Pereira Franco dos Santos. - 2012.

xiv, 84 f.: il.

Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientador: Luiz Antonio d'Avila

1. Extração em fase sólida. 2. Biodiesel. 3. Óleo diesel. 4. Óleo vegetal. 5. Hidroxamato Férrico. 6. Aditivos detergentes/dispersantes. 7. Gasolina. 8. Cromatografia por exclusão por tamanho – Dissertação. I. d'Avila, Luiz Antonio. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Escola de Química. III. Título.

CDD: 665.776

AMANDA PEREIRA FRANCO DOS SANTOS

Desenvolvimento de métodos para separação e identificação do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em gasolina

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado em 31 de agosto de 2012 por:

Luiz Antonio d'Avila, D.Sc. (EQ/UFRJ)
(orientador – presidente da banca)

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc. (EQ/UFRJ)

João Francisco Cajaíba da Silva, D.Sc. (IQ/UFRJ)

Jackson da Silva Albuquerque, D.Sc. (ANP)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dedicatória

Ao meu esposo, Bruno, que sempre esteve ao meu lado durante realização deste trabalho, me incentivando e me ajudando nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao Senhor Jesus, pois nada teria sentido sem Sua presença em minha vida. Ele é quem me guia em todos os momentos, me sustenta e me fortalece.

A toda minha família, em especial à minha mãe que, mesmo longe, sempre me incentivou com palavras de conforto, de apoio e de carinho.

Ao meu orientador e amigo Professor d'Avila, um agradecimento especial pelos momentos de ensinamentos, paciência, amizade e descontração.

À Professora Adelaide, um agradecimento carinhoso, primeiramente por ter me possibilitado realizar mais este sonho, seguido pela confiança, pelos ensinamentos e por, mesmo estando longe, sempre ter me incentivado.

Ao professor Alexandre Leiras, que me ajudou durante toda minha caminhada da graduação.

Aos Professores, Maria Letícia e Jo Dweck, pela amizade e ensinamentos.

Aos meus amigos do Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo - LABCOM (Estevam, Lilian, Robson, Raquel, Ana Léia, Danielle, Juliana, Sharlene, João Pedro, Anthony e Priscila), pela ajuda nas análises, força, incentivo e amizade.

Aos amigos, Débora, Cristiane, Thiago, Deiseane e Gisele, pelas boas ideias, palavras de encorajamento e ajuda em todos os momentos que precisei.

Ao Laboratório de Combustíveis e derivados de Petróleo - LABCOM pela infraestrutura disponível.

Ao Pólo de Xistoquímica (IQ/UFRJ), em especial a Professora Regina Sandra Veiga Nascimento pela disponibilidade do seu laboratório e uso do equipamento de GPC e a técnica Rosemary pela colaboração nas análises de GPC.

RESUMO

SANTOS, Amanda Pereira Franco. Desenvolvimento de métodos para separação e identificação do biodiesel e/ou óleo vegetal no óleo diesel e de aditivos em combustíveis. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012

O mercado de combustíveis tem passado por grandes mudanças nas últimas décadas, motivadas dentre outras coisas, pelas questões ambientais. Uma destas mudanças foi à inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, o que tornou necessário a verificação da qualidade da mistura biodiesel/óleo diesel no que tange sua quantificação, como também a presença eventual de óleo vegetal ao invés do biodiesel. Outra mudança, diz respeito à adição de aditivos detergentes e dispersantes a toda gasolina ofertada no país a partir de 2014. Esta aditivação proporcionará um melhor desempenho da gasolina nos motores e uma queima mais limpa, gerando emissões menos poluentes. Neste sentido, o presente trabalho foi estruturado no desenvolvimento dos seguintes métodos: separação e identificação do biodiesel e diesel; separação e identificação da presença eventual de óleo vegetal no óleo diesel ao invés do biodiesel; identificação e quantificação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina. Desenvolveu-se um método simples, prático, rápido e executável em campo, capaz de separar biodiesel do óleo diesel e identificá-lo semiquantitativamente através do teste do ácido hidroxâmico. Foi possível determinar a ordem de grandeza da concentração de biodiesel, com desvio de cerca de 1%, permitindo uma rápida verificação, já em campo, se a amostra está fora dos limites da especificação. Para verificação da eventual presença do óleo vegetal, a fração do biodiesel já separada do óleo diesel foi submetida à outra extração em fase sólida. O teste, adaptável em campo, foi satisfatório para uma adulteração a partir de 1% de óleo vegetal em amostra B5. E, por último, foi desenvolvido de um método para quantificação de aditivos em gasolina, a partir de sua pré-concentração por meio da destilação (método ASTM D86) seguida da análise por cromatografia de exclusão por tamanho, com detectores convencionais de índice de refração. Foi constatada a presença de aditivos na maioria das gasolinas aditivadas, sendo que 72% apresentaram concentração de aditivo maior que 100 mg/kg para os aditivos G e W. Entretanto, há a possibilidade de 28 % das amostras estarem sendo comercializadas sem os aditivos ou com concentração muito abaixo da média das demais.

ABSTRACT

SANTOS, Amanda Pereira Franco. Development of methods for separation and identification of biodiesel and/or vegetable oil in diesel and of additives in gasoline. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012

The fuels market has been suffering lots of changes in recent decades, driven among other things, for environmental issues. One of these changes was the inclusion of biodiesel in the Brazilian energy matrix. With this, the mix of biodiesel/diesel quality must be checked regarding their quantification and the possible presence of vegetable oil instead of biodiesel. Another significant change concerns the addition of detergent and dispersant additives to all gasoline offered in Brazil from 2014. This additive will provide a better performance in gasoline engines and a cleaner burning and a production of cleaner emissions. In this sense, the present study was structured in the development of the following methods: separation and identification of biodiesel from the mix of diesel/biodiesel, separation and identification of the possible presence of vegetable oil in diesel fuel instead of biodiesel, identification and quantification of detergent and dispersant additives in gasoline. Was developed a simple, practical, fast and executable in the field method, able to separate the biodiesel from the diesel and identify it semiquantitatively by the hydroxamic acid test. It was possible to determine the magnitude of the concentration of biodiesel, with a deviation of about 1%, allowing a quick verification in the field if the sample is out of the specification limits. To check the possible presence of vegetable oil, the biodiesel fraction, already separated from the diesel oil, was submitted to another solid phase extraction. The test, which is perfectly adaptable in field, was satisfactory for an adulteration from 1% of vegetable oil in B5 sample. And the last, was developed a method for quantification of additives in gasoline, from her pre-concentration by distillation (Method ASTM D86), followed of analyzed by size exclusion chromatography, with conventional detectors refractive index. The presence of additives was confirmed in 72% of the real gasoline samples that showed additive concentration greater than 100 mg/kg for the additives G and W. However, there is a possibility of 28% of the samples doesn't have additives or to have in a concentration below the average of the others.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	A evolução dos biocombustíveis no Brasil.....	23
Figura 2	Reações químicas envolvidas no “Teste do ácido hidroxâmico” para confirmação de ésteres do biodiesel presentes no óleo diesel.....	26
Figura 3	Fotos de válvulas de motor com o uso da gasolina sem aditivos.....	31
Figura 4	Fotos de válvulas de motor com o uso de gasolina com aditivos.....	31
Figura 5	Fluxograma do método de separação de biodiesel do diesel e sua posterior identificação pelo teste do ácido hidroxâmico.....	34
Figura 6	Fluxograma ilustrativo do método de separação (a) e identificação semiquantitativa (b) de biodiesel em óleo diesel.....	35
Figura 7	Coluna cromatográfica recheada com sílica gel.....	37
Figura 8	Fluxograma integrado dos métodos de separação de biodiesel do diesel e da separação do biodiesel dos óleos vegetais, eventualmente presentes, sob forma de acilgliceróis, seguido de sua identificação pelo teste do ácido hidroxâmico.....	39
Figura 9	Fluxograma ilustrativo do método de (a) separação da mistura óleo diesel:biodiesel:óleo vegetal e (b) identificação da possível adulteração com óleo vegetal no óleo diesel.....	40
Figura 10	Foto do equipamento de GPC utilizado para determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina.....	43
Figura 11	Resultados obtidos através do teste do ácido hidroxâmico para identificação de ésteres.....	45
Figura 12	Escala de cores das amostras de biodiesel em diesel – BX (0 a 6% v/v), com intensidades proporcionais às concentrações de biodiesel no óleo diesel.....	46
Figura 13	Cromatograma de CLAE-UV do produto de transesterificação do óleo de canola com baixa conversão (CG=30%), em 5 min de reação e razão molar óleo vegetal:metanol de 1:3.....	51
Figura 14	Cromatograma de CLAE-UV: (a) fração 1, obtida na eluição com <i>n</i> -hexano e (b) fração 2, obtida na eluição com clorofórmio:metanol (2:1).....	51
Figura 15	Espectros de infravermelho médio (método EN 14078) da amostra 3, composta de 5% de biodiesel, mostrando em (a) a presença da carbonila de éster e sua ausência em (b), na fração 1 da amostra 3, composta basicamente de óleo diesel.....	53
Figura 16	Cromatogramas de CLAE-UV das frações 2 das amostras 3 (a), 2 (b), 7 (c), 10 (d), 11 (e), 12 (f) e 1 (g), que apresentam respectivamente, 0, 1, 2, 2,5, 3, 4 e 5% de óleo vegetal em sua composição.....	55

Figura 17	Resultado da identificação da não contaminação com óleo vegetal na amostra 3 (composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal).....	57
Figura 18	Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 3 (composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal).....	57
Figura 19	Resultado da identificação da contaminação com óleo vegetal na amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5 % óleo vegetal).....	58
Figura 20	Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5% de óleo vegetal).....	58
Figura 21	Resultado da identificação da adulteração com óleo vegetal na amostra 2 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal).....	58
Figura 22	Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 2 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal).....	58
Figura 23	Resultado da identificação da adulteração com óleo vegetal na amostra 7 (composta de 3% de biodiesel e 2% de óleo vegetal).....	59
Figura 24	Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 7 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal).....	59
Figura 25	Resultado da identificação da adulteração com óleo vegetal através do teste do ácido hidroxâmico nas amostras de referência de óleo diesel – (a) fração 4 da amostra 3 (composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal), (b) fração 4 da amostra 2 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal), (c) fração 4 da amostra 11 (composta de 2% de biodiesel e 3% de óleo vegetal) e (d) fração 4 da amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5% de óleo vegetal).....	60
Figura 26	Cromatograma típico de análise cromatográfica por exclusão por tamanho (GPC) de amostra de gasolina contendo originalmente 400 ppm de aditivos, cujo resíduo da destilação ASTM D 86 concentrou-os até 20 vezes.....	62
Figura 27	Picos dos respectivos aditivos obtidos na análise de GPC: (a) aditivo G, (b) aditivo T e (c) aditivo W.....	63
Figura 28	Sobreposição dos picos do aditivo T em concentrações crescentes, das amostras de gasolina pré-concentradas com aditivo T.....	63
Figura 29	Curvas de calibração obtidas pelas amostras de referência na faixa de concentração correspondente às obtidas nos resíduos de destilação.....	65
Figura 30	Cromatogramas de GPC de amostras de gasolinas sem aditivo (azul), com 200 ppm de aditivo W (preto) e duas outras G1 e G2 (vermelho e vinho), de concentração desconhecida originalmente.....	68
Figura 31	Apresentação dos resultados obtidos nas 18 amostras de gasolinas reais aditivadas de acordo com a tabela 11.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Resumo da Matriz de Combustíveis Brasileira de 2008-2012.....	16
Tabela 2	Resultados obtidos de teor de biodiesel no diesel pelo método EN14108 nas amostras B0, B1, B2, B3, B4, B5 e B6.....	46
Tabela 3	Comparação do método proposto com o de referência.....	47
Tabela 4	Teste F: duas amostras para variâncias.....	49
Tabela 5	Teste t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes	49
Tabela 6	Composição das amostras de referência de óleo diesel com biodiesel e/ou óleo vegetal como contaminante.....	52
Tabela 7	Resultado de teor de éster obtido pelo método EN 14078 na fração 1 (composta basicamente de óleo diesel).....	54
Tabela 8	Concentrações das amostras com os aditivos G, T e W para confecção das curvas de calibração.....	64
Tabela 9	Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolina aditivadas de referência.....	66
Tabela 10	Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolinas comum reais, supostamente sem aditivos.....	70
Tabela 11	Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolinas aditivadas reais de concentrações desconhecidas.....	71

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
A S1800	Óleo diesel sem biodiesel com no máximo 1800 mg/kg de enxofre
A S500	Óleo diesel sem biodiesel com no máximo 500 mg/kg de enxofre
ASTM	American Society for Testing and Materials
B S1800	Óleo diesel com biodiesel com no máximo 500 mg/kg de enxofre
B S1800	Óleo diesel com biodiesel com no máximo 1800 mg/kg de enxofre
B0	0% de biodiesel no óleo diesel
B1	1% de biodiesel no óleo diesel
B10	10% de biodiesel no óleo diesel
B100	Biodiesel puro
B2	2% de biodiesel no óleo diesel
B3	3% de biodiesel no óleo diesel
B4	4% de biodiesel no óleo diesel
B5	5% de biodiesel no óleo diesel
B6	6% de biodiesel no óleo diesel
BX	Mistura de x% de biodiesel em óleo diesel
CG	Cromatografia gasosa
CGAR	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
CG-EM	Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DAG	Diacilgliceróis
EFS	Extração em fase sólida
EFS₁	Extração em fase sólida com fase estacionária de sílica gel
EFS₂	Extração em fase sólida com fase estacionária de aminopropil
ELSD	Detector de dispersão de luz evaporativa
EM	Norma Européia
ESMAG	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos
F1	Fração composta basicamente de óleo diesel

F2	Fração composta basicamente de biodiesel + óleo vegetal
F3	Fração composta basicamente de biodiesel
F4	Fração composta basicamente de óleo vegetal
FLD	Detector de fluorescência
FRNA	Fase Reversa Não Aquosa
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FTNIR	Espectroscopia de infravermelho próximo com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em gel
IV	Infravermelho
MAG	Monoacilgliceróis
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NBR	Norma Brasileira
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROCONVE	Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores
RID	Detector de índice de refração
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEC	Cromatografia por exclusão por tamanho
TAG	Triacilgliceróis
THF	Tetrahidrofurano
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

Capítulo 1	Introdução	16
Capítulo 2	Objetivos	21
Capítulo 3	Revisão Bibliográfica	22
3.1	Biodiesel.....	22
3.2	Gasolina Automotiva.....	29
Capítulo 4	Materiais e Métodos	33
4.1	Método para identificação semiquantitativa do teor de biodiesel em diesel em campo.....	33
4.1.1	Preparo das amostras de referência de misturas biodiesel:diesel – BX, sendo X = 0 a 6.....	36
4.1.2	Análise do teor de biodiesel em óleo diesel pelo método EN 14078.....	36
4.1.3	Preparo da coluna cromatográfica.....	36
4.1.4	Separação do biodiesel do óleo diesel das amostras BX.....	37
4.1.5	Identificação do biodiesel através do teste do ácido hidroxâmico.....	37
4.2	Método para identificação da adulteração do óleo diesel (BX) com óleo vegetal	38
4.2.1	Preparo das amostras de referência de misturas biodiesel/diesel/óleo vegetal.....	41
4.2.2	Separação das amostras biodiesel:óleo vegetal.....	41
4.2.3	Análise por CALE.....	42
4.3	Método para identificação de aditivos em gasolina.....	42
4.3.1	Preparação dos padrões para confecção da curva de calibração.....	42
4.3.2	Etapa de pré-concentração.....	42
4.3.3	Análise por cromatografia de exclusão por tamanho (GPC).....	43
Capítulo 5	Resultados e Discussões	44
5.1	Identificação do biodiesel no óleo diesel.....	44
5.1.1	Teste do ácido hidroxâmico.....	44
5.1.2	Determinação do teor de biodiesel no diesel através método de referência EN 14078 (espectroscopia na região do infravermelho médio).....	45

5.1.3	Confeção de escala de cores do teste do ácido hidroxâmico.....	46
5.1.4	Aplicação do método proposto em amostras de B5 reais.....	47
5.2	Identificação da contaminação com óleo vegetal (acilgliceróis) em amostras de referência de B5.....	50
5.2.1	Composição das amostras de referência de BX.....	52
5.2.2	Verificação da eficiência de separação pela EFS ₁ por espectroscopia no infravermelho.....	53
5.2.3	Verificação da presença de óleo vegetal por CLAE-UV.....	54
5.2.4	Identificação da presença de óleos vegetais pelo teste do ácido hidroxâmico.....	56
5.3	Ensaio para determinação do teor de aditivos (detergentes/dispersantes) em gasolinas aditivadas.....	60
5.3.1	Preparação da curva de calibração.....	64
5.3.2	Aplicação do método.....	65
5.3.2.1	Aplicação do método em gasolinas aditivadas de referência.....	65
5.3.2.2	Aplicação do método em amostras reais.....	68
Capítulo 6	Conclusões.....	74
Capítulo 7	Propostas Futuras.....	77
Capítulo 8	Referências Bibliográficas.....	78
Apêndices	83
Apêndice A	Trabalho intitulado “Ensaio simples e prático para a identificação semiquantitativa do biodiesel em diesel”, apresentado sob forma de pôster durante o X Seminário de Química da Petrobras, no período de 09 a 11 de novembro de 2010, na Universidade Petrobras, RJ. Trabalho intitulado “Desenvolvimento de método simples e prático para identificação semiquantitativa do biodiesel em diesel em campo” apresentado sob forma oral no 4º Seminário de laboratório do IBP, no período de 16 a 17 de maio de 2012, no auditório da FIRJAM, RJ.....	83
Apêndice B	Trabalho intitulado “Método para determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina por cromatografia de exclusão por tamanho com detector convencional de índice de refração” submetido e aceito para apresentação oral no XX Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva- SIMEA 2012, no período de 24 a 25 de setembro de 2012, no no Hotel Sheraton WTC, SP.....	84

1. INTRODUÇÃO

O mercado de combustíveis automotivos tem passado por grandes mudanças nas últimas décadas, motivadas, dentre outras coisas, pelas questões ambientais. Começando pelo etanol que, devido ao aumento das vendas de veículos flex, superou em 2009 e, praticamente, igualou em 2010 ao consumo de gasolina, sendo inferior ao da gasolina em 2011, em função dentre outros fatores por problemas climáticos e quebra de safra de cana de açúcar, que afetaram a sua oferta. Em 2011 correspondeu a 14,8% do mercado nacional de combustíveis, seguido pelo gás natural e biodiesel, com 2,6% cada (ANP, 2012). A matriz de combustíveis brasileira dos últimos anos pode ser resumida na Tabela 1 (ANP, 2012).

Tabela 1 - Resumo da Matriz de Combustíveis Brasileira de 2008-2012. Fonte: VII Seminário de avaliação do mercado de derivados de petróleo e biocombustíveis. Ano base: 2011 (ANP, 2012)

Combustível (mil m ³)	2008	2009	2010	2011
Óleo diesel B	44.764	44.298	49.239	51.782
Biodiesel	1.125	1.565	2.425	2.554
Gasolina C	25.175	25.409	29.844	35.452
Gasolina A	18.881	19.057	22.756	27.069
Etanol anidro	6.294	6.352	7.088	8.383
Etanol hidratado	13.290	16.471	15.074	10.718
Etanol total	19.584	22.823	22.162	19.101
GLP	12.259	12.113	12.558	12.867
Óleo combustível	5.172	5.004	4.901	3.671
QAV	5.227	5.428	6.250	6.922
GAV	61	62	70	70
Total	105.948	108.787	117.936	121.482
GNV (mil m³/dia)	6.633	5.770	5.494	5.390

Nesse contexto, o biodiesel tem se destacado mundialmente como uma alternativa ao diesel de petróleo, visto a possibilidade de sua utilização diretamente nos motores movidos a diesel, sem a necessidade de alterações dos mesmos e, principalmente, devido às suas características ambientais favoráveis (AGARWAL, 2007). Ainda no contexto de melhoria tecnológica da qualidade dos combustíveis, enquadra-se a aditivção total obrigatória das gasolinas automotivas brasileiras

(ANP, 2011). A aditivação proporciona não só um melhor desempenho da gasolina nos motores, mas também, uma queima mais limpa, gerando emissões menos poluentes. Além disso, o País se prepara ainda, para consumir óleo diesel de baixo teor de enxofre em larga escala, o que implica fortes investimentos no parque de refino e infraestrutura e rearranjos logísticos consideráveis.

Todas essas mudanças objetivam não só diminuir a dependência dos derivados líquidos de petróleo, mas também, atender à demanda da sociedade por combustíveis tecnologicamente mais limpos e ambientalmente favoráveis.

A partir da inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, por meio da lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, fez-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitassem a quantificação do percentual de biodiesel adicionado ao diesel de modo a garantir o percentual, estabelecido por lei, desse biocombustível. Uma outra necessidade que surge é o desenvolvimento de métodos analíticos que possam identificar a presença de óleo vegetal no óleo diesel adicionado como forma de adulteração do combustível.

Adulterações de combustíveis ocorrem, na maioria das vezes, pela adição de um produto mais barato, visando vantagens financeiras ilícitas. A adição de óleo vegetal ao diesel ao invés de biodiesel é, dentre as adulterações, a mais fácil e provável de ser realizada, visto o valor mais baixo do óleo vegetal e sua boa miscibilidade no diesel (MEIRA *et al.*, 2011).

Os métodos de referência descritos na Resolução ANP N° 65 de 09 de dezembro de 2011 para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel são: EN 14078 e NBR 15568 e ambos utilizam a técnica de espectroscopia de infravermelho (IV) médio, executáveis atualmente em laboratórios especializados (RESOLUÇÃO ANP N° 65, 2011). Entretanto, esses métodos não possibilitam identificar adulteração por óleo vegetal, já que a banda investigada é a da carbonila (comprimento de onda de aproximadamente 1745 cm^{-1}) presentes tanto no biodiesel quanto no óleo vegetal.

Com relação à determinação do teor de biodiesel no óleo diesel existem na literatura outras técnicas sendo estudadas, tais como: espectroscopia IV utilizando calibração multivariada (PIMENTEL *et al.*, 2006); Ressonância Magnética Nuclear (RMN) associada à análise das componentes principais - PCA (MONTEIRO *et al.*, 2009); metodologia para determinação do teor de biodiesel em diesel, na faixa de B0 a B5, através da formação do complexo hidroxamato férrico analisado

espectrofotometricamente por ultravioleta-visível (UV-VIS) (CORREA *et al.*, 2006). Outros métodos que vêm sendo estudados para esta determinação incluem a separação da mistura biodiesel-diesel por extração em fase sólida (EFS) e posterior análise por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) (BONDIOLI *et al.*, 1994; BONDIOLI, DELLA BELLA, 2003).

Já com relação à identificação da adulteração da mistura biodiesel/diesel por óleo vegetal, sua determinação tem se baseado na espectroscopia no infravermelho próximo e na espectroscopia Raman (OLIVEIRA, *et al.*, 2007). Espectrofluorimetria no modo sincronizado mantendo um intervalo de comprimento de onda de 40 nm foi associada à PLS, PCA e análise discriminante linear para quantificar óleo residual vegetal não transesterificado em óleo diesel com adição de 2% de biodiesel (CORGOZINHO, *et al.*, 2008 apud MEIRA, *et al.*, 2011). A técnica de espectrometria de massas com ionização ambiente combinada com cromatografia em camada delgada de alta performance foi utilizada para identificação e quantificação de óleo vegetal presente no biodiesel e para quantificar percentual de biodiesel em diesel (EBERLIN *et al.*, 2009 apud MEIRA, *et al.*, 2011). Andrade, 2011 separou biodiesel dos mono, di e triglicerídeos por extração em fase sólida (EFS) e posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de ultravioleta (CLAE-UV) (ANDRADE, 2011).

Todas estas técnicas, embora possibilitem quantificações precisas, já que utilizam equipamentos sofisticados de custo elevado e operadores treinados, não são passíveis de realização em campo, exigindo a coleta da amostra nos postos de distribuição, nas distribuidoras, nas bases de armazenamento e/ou nos sistemas de transporte para posterior envio aos laboratórios credenciados, onde os testes são normalmente realizados.

Neste sentido, um dos objetivos deste trabalho foi o desenvolvimento de um método simples, prático, rápido e executável em campo, para a identificação semiquantitativa de biodiesel em diesel, assim como, a identificação da adulteração deste combustível com óleo vegetal (acilgliceróis). A diferença de polaridade entre o óleo diesel e o biodiesel permitiu a separação de ambos numa pequena coluna de sílica adaptada em seringa descartável de plástico, utilizando análise por cromatografia líquida frontal em fase normal. A identificação de ésteres em ambas as frações obtidas foi realizada por meio do “Teste do ácido hidroxâmico”, que é convencionalmente utilizado para confirmação de ésteres em procedimentos de

síntese orgânica (COSTA NETO, 2004). Ésteres podem ser convertidos em hidroxamato férrico com relativa facilidade pela reação com hidroxilamina. A intensidade da cor formada pelo complexo é proporcional ao teor de biodiesel (CORREA *et al.*, 2006).

Após a separação do óleo diesel e biodiesel, a fração composta de biodiesel e óleo vegetal (caso presente) é submetida à outra EFS, esta com fase estacionária de aminopropil, para separação de ambas as frações (ANDRADE, 2011) e assim identificar uma possível adulteração do óleo diesel com óleo vegetal através do teste do ácido hidroxâmico.

Outro objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de metodologia para identificação de aditivo em gasolina automotiva, visto que a mesma pode ser aditivada com detergentes e dispersantes, objetivando manter o motor limpo e reduzir as gomas e borras formadas durante a combustão. Os aditivos são adicionados ao combustível nas distribuidoras numa faixa de concentração de 50 a 400 mg/kg, sendo a sua composição um segredo industrial. Sabe-se, no entanto, que seu peso molecular médio é superior ao das gasolinas.

Atualmente, não existe nenhum método analítico para determinação quantitativa de aditivos na gasolina, estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), o que a fez constituir um Grupo de Trabalho envolvendo várias Universidades, Centros de Pesquisas e representantes dos Fabricantes de aditivos, sob a sua coordenação. Foi identificado pela revisão bibliográfica um método para quantificação de detergentes na gasolina, através da cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) ou cromatografia de permeação em gel (GPC), acoplada a um detector de espalhamento de luz, sem qualquer etapa de pré-tratamento (COLAIOCCO, LATTANZIO, 1995). Foi identificada também uma patente chinesa (CN 1673737), na qual é apresentado um método simples de separação e identificação de detergente na gasolina por meio de cromatografia de camada fina. Resultados não publicados e em fase de patenteamento descrevem processo para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes e kit para a realização do ensaio (GIMENES, D' AVILA, 2012), que possibilita a identificação desses aditivos em combustíveis e óleos lubrificantes com eles aditivados que, pela sua simplicidade, poderá ser utilizado em campo pelo consumidor, órgão fiscalizador, produtor ou distribuidor, auxiliando assim no monitoramento da qualidade dos combustíveis e óleos lubrificantes.

Desta forma, conforme citado anteriormente, o outro objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de um método para quantificação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina, utilizando uma simples pré-concentração dos aditivos por meio da destilação (método ASTM D86), o que viabiliza a análise por cromatografia de exclusão por tamanho, com detectores convencionais de índice de refração.

2. OBJETIVOS

- Desenvolvimento de método para separação e identificação semiquantitativa do biodiesel no óleo diesel (BX), em campo;
- Desenvolvimento de método para separação e identificação, adaptável para realização em campo, de óleo vegetal eventualmente adicionado ao óleo diesel substituindo todo ou em parte o biodiesel;
- Desenvolvimento de método de separação e quantificação de aditivos (detergentes e dispersantes) em gasolinas automotivas através da cromatografia de permeação em gel utilizando detector convencional de índice de refração.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

Crescentes preocupações com as reservas finitas de petróleo no mundo têm causado uma busca intensificada por fontes de energia alternativa e renovável. Estas preocupações também incluem a disponibilidade de matéria-prima em relação à segurança de abastecimento, volatilidade de preços e emissão de gases causadores do efeito estufa (AGARWAL, 2007; KNOTHE, 2010).

Diferentes processos de produção utilizando óleos e gorduras como matérias-primas produzem combustíveis com diferentes composições e propriedades. O mais proeminente destes combustíveis é o biodiesel (KNOTHE, 2010).

Assim como o diesel do petróleo, o biodiesel opera em motores de ignição por compressão e, essencialmente, exige muito pouca ou nenhuma modificação do motor porque o biodiesel tem propriedades semelhantes ao diesel mineral (AGARWAL, 2007).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que, o óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil e uma fração crescente deste produto vem sendo importada anualmente (SAAD, 2005).

O biodiesel é miscível com o diesel em qualquer proporção. Em muitos países, esta propriedade levou ao uso de misturas binárias diesel/biodiesel, ao invés do biodiesel puro. Muitas misturas deste tipo são designadas por acrônimos, como por exemplo, B20, que representa a mistura de 20% de biodiesel no óleo diesel (AGARWAL, 2007; KNOTHE et al., 2006).

Em 2005, o governo brasileiro lançou o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), que tem por objetivo a implementação de forma sustentável, tanto técnica como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda.

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira estabelecendo a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Desta forma, em janeiro de 2008, a adição de

2% v/v de biodiesel no óleo diesel passou a ser obrigatória e, a partir desta data, aconteceram os seguintes fatos (ANP, 2011):

- A Resolução CNPE nº 2, de 13/03/2008 estabeleceu em 3%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, a partir de 1º de julho de 2008.
- A Resolução CNPE Nº 2, de 27/4/2009 estabeleceu em 4%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, a partir de 1º de julho de 2009.
- O CNPE antecipa para 2010 o percentual de 5%, em volume, (percentual mínimo obrigatório) de adição de biodiesel ao diesel comercializado ao consumidor final, através de sua Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009, de acordo com o disposto na Lei nº 11.097/05, a partir de 1/1/10.

A Figura 1 apresenta a evolução dos biocombustíveis no Brasil, principalmente o aumento do biodiesel na matriz energética nos últimos anos.

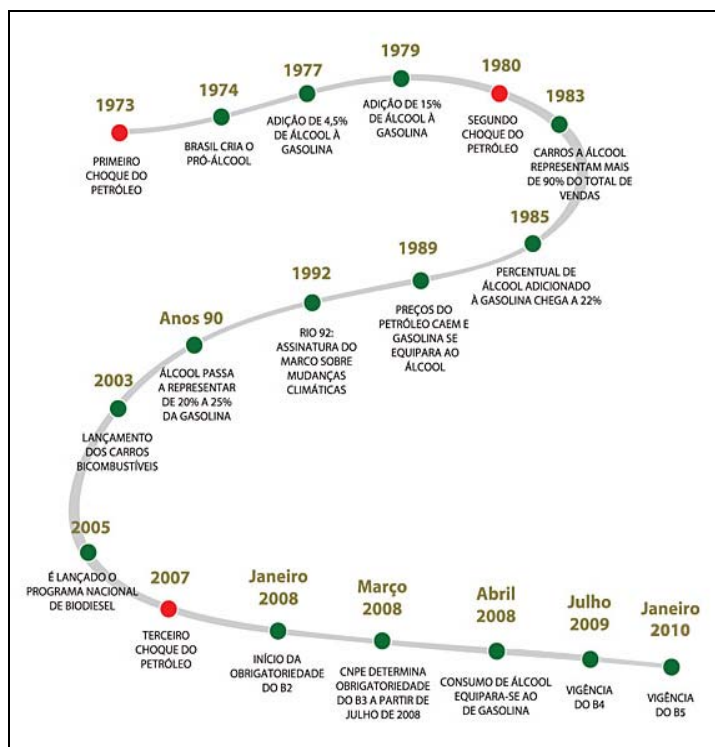


Figura 1 – A evolução dos biocombustíveis no Brasil. Fonte: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 13 de janeiro de 2011.

A partir da citada lei, tornou-se necessária a avaliação do percentual de biodiesel no diesel, como também a identificação da eventual presença de óleo vegetal no diesel, decorrente de adulteração. Segundo os boletins mensais da ANP, acerca do monitoramento da qualidade dos combustíveis líquidos automotivos, o percentual de não conformidade para as amostras de óleo diesel chegou a atingir, somente para o ensaio de teor de biodiesel em diesel, 41,5% de resultados não conformes (Boletim ANP setembro de 2011). Atualmente esse índice caiu para aproximadamente 21% (Boletim ANP julho de 2012). Desta forma, o desenvolvimento de metodologias para análise dessas misturas em campo passa a ser um importante aspecto no controle de qualidade do combustível a ser disponibilizado nos postos de abastecimento.

A resolução da ANP, nº 65 de 09 de dezembro de 2011 (RESOLUÇÃO ANP Nº 65, 2011) estabelece as especificações do óleo diesel de uso rodoviário para comercialização pelos diversos agentes econômicos em todo território brasileiro. Os métodos de referência, EN 14078 e NBR 15568, que utilizam a técnica de espectroscopia de infravermelho (IV) médio, são estabelecidos nesta resolução, como sendo os métodos aplicáveis e autorizados para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel (EN 14078, 2009; NBR 15568, 2008).

Apesar de existirem na literatura vários métodos capazes de assegurar a qualidade do biodiesel B100 e de monitorar a reação de transesterificação, existem poucos métodos que discutem a análise de misturas biodiesel/diesel e a adição eventual de óleo vegetal no diesel ao invés do biodiesel.

Para a análise de misturas biodiesel/diesel, vem sendo descritas na literatura, a espectroscopia de IV próximo associada à RMN ^1H (KNOTHE, 2001), a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção ultravioleta (UV) (FOGLIA *et al.*, 2005), a espectroscopia IV (PIMENTEL *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2006), a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (FARIA *et al.*, 2007), a espectroscopia de fluorescência como potencial método para determinação do teor de biodiesel em misturas com diesel (CAIRES *et al.*, 2012) e o teste do ácido hidroxâmico com posterior análise em espectrofotômetro de ultravioleta visível (CORREA *et al.*, 2006).

Já com relação à identificação da adulteração da mistura biodiesel/diesel por óleo vegetal, a mesma tem sido determinada por espectroscopia no infravermelho próximo e espectroscopia Raman, ambas com transformada de Fourier, associadas

à regressão por quadrados mínimos parciais, regressão das componentes principais e rede neural artificial (OLIVEIRA *et al.* 2007). Espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais são utilizadas na identificação da adulteração de óleo vegetal e óleo residual no diesel (MEIRA, *et al.*, 2011). A técnica de espectrometria de massas com ionização ambiente combinada com cromatografia em camada delgada de alto desempenho foi utilizada para identificação e quantificação de óleo vegetal presente no biodiesel e para quantificar percentual de biodiesel em diesel (EBERLIN *et al.*, 2009 apud MEIRA, *et al.*, 2011). EFS e posterior análise de CLAE-UV vêm sendo utilizada para separar, identificar e quantificar biodiesel dos mono, di e triacilgliceróis (ANDRADE, 2011). A seguir é apresentada uma breve descrição destes métodos:

Em 2001, Knothe demonstrou que a espectroscopia de IV próximo associada à RMN ^1H , utilizando calibração multivariada, pode ser utilizada para a determinação do percentual de biodiesel em mistura com o diesel (KNOTHE, 2001).

Foglia *et al.*, em 2005, desenvolveram um método por CLAE para a determinação de biodiesel e triacilgliceróis em diesel. As misturas biodiesel/diesel foram analisadas em dois sistemas de CLAE. Ambos os sistemas de CLAE foram equipados com uma coluna cianopropil sílica (200 x 4,6 mm) com uma fase móvel isocrática composta de 90% de *n*-hexano e 10% de metil *t*-butil éter, a uma vazão de 1 mL/min. Os componentes separados foram quantificados usando o detector evaporativo de espalhamento de luz e o detector por UV. Os autores relatam que o método é rápido (tempo de análise menor que 10 min.) e que também pode ser usado na quantificação de níveis semelhantes de óleos ou gorduras (TAG) em diesel (FOGLIA *et al.*, 2005).

Em 2006, Pimentel *et al.* e Oliveira *et al.* utilizaram a espectroscopia IV para a determinação do percentual de biodiesel misturado ao diesel através das técnicas dos mínimos quadrados parciais com rede neural artificial e análise de componentes principais, respectivamente. (PIMENTEL *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Correa *et al.*, em 2006, descreveram uma metodologia para determinação do teor de biodiesel em diesel, na faixa de B0 a B5, por meio da reação dos ésteres com o cloridrato de hidroxilamina em meio alcalino, transformando-o em sal alcalino do ácido hidroxâmico, que é complexado por uma solução de cloreto férrico (CORREA *et al.*, 2006). Ésteres são convertidos em hidroxamato férrico com relativa facilidade por reação com hidroxilamina. Os hidroxamatos reagem com sais férricos

produzindo um complexo de cor vermelha à violeta (FEIGL, 1966; COSTA NETO, 2004; CORREA *et al.*, 2006). Este procedimento é conhecido como “Teste do ácido hidroxâmico” e vem sendo normalmente utilizado para a confirmação de ésteres em procedimentos de síntese orgânica. A Figura 1 apresenta a reação de formação deste complexo (CORREA *et al.*, 2006). O complexo do sal alcalino do ácido hidroxâmico com cloreto férrico foi extraído com *n*-hexano. A fase superior, de coloração amarela, laranja ou vermelha, dependendo da concentração de biodiesel, foi isolada e analisada por Espectrofotometria de Absorção na região do UV-VIS da marca Biochrom, modelo Ultrospec 2100 para se realizar as leituras em absorbância de cada mistura e observar a linearidade das concentrações. As análises foram realizadas em duplicata na faixa de comprimento de onda (λ) de 300 a 700 nm, com cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, tendo sido utilizada a amostra B0 como branco (CORREA *et al.*, 2006).

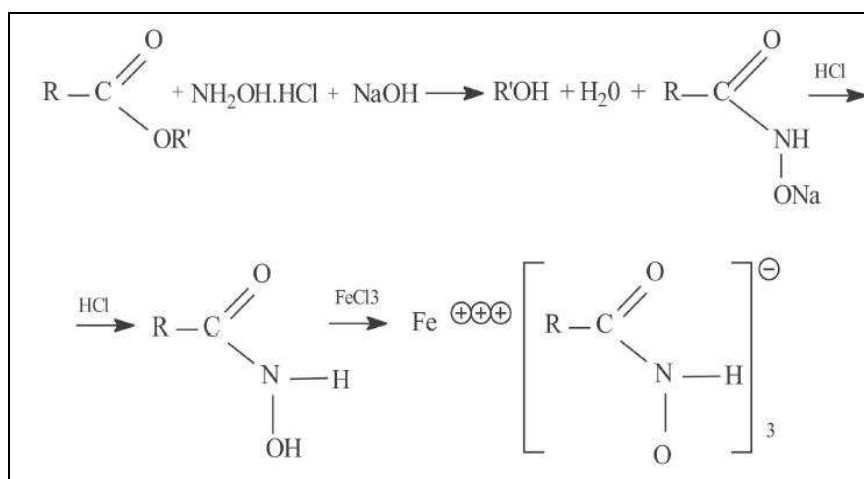


Figura 2 – Reações químicas envolvidas no “Teste do ácido hidroxâmico” para confirmação de ésteres do biodiesel presentes no óleo diesel. Fonte: Correa, *et al.*, 2006.

Faria *et al.*, em 2007, desenvolveram e validaram uma metodologia de análise de misturas biodiesel:diesel utilizando a cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (CG-EM) no modo de análise por monitoramento seletivo de íons. A metodologia desenvolvida é aplicável para biodiesel oriundo de óleos ricos em ácido linoléico. Os autores relataram que além do controle de qualidade do combustível, a metodologia desenvolvida também pode ser empregada no estudo de estabilidade da mistura e das condições adequadas de estocagem (FARIA *et al.*, 2007).

Em 2007, Fagundes *et al.* também empregaram técnicas espectroscópicas (IV e RMN ^1H) na determinação do percentual de biodiesel em misturas com diesel. Observou-se que as técnicas em questão permitiram avaliar o percentual de biodiesel em misturas com o diesel convencional de forma simples e eficaz, apresentando coeficientes de regressão bastante satisfatórios. No entanto, a espectroscopia IV não foi suficiente para a determinação da percentagem de biodiesel em misturas que contenham uma determinada quantidade de óleo vegetal ou de derivados que possuam em sua estrutura o grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), por estes absorverem no mesmo comprimento de onda do biodiesel, restringindo, assim, sua aplicação apenas a misturas que contenham os seus constituintes principais (biodiesel e diesel convencional) (FAGUNDES *et al.*, 2007).

Caires *et al.*, em 2012, mostraram que a espectroscopia de fluorescência tem potencial para ser utilizada para determinar o teor de biodiesel em diesel. Medições de fluorescência foram realizadas em triplicata usando um espectrofotômetro de fluorescência (Cary Eclipse, Varian). Luz de UV a 260 nm foi usada para excitar as amostras e o espectro de fluorescência foi recolhido na região espectral entre 300 e 800 nm. As medições de emissão das misturas (B1 a B10) e diesel (B0), sem qualquer diluição foram realizadas para avaliar o teor de biodiesel. Todas as análises de fluorescência foram realizadas utilizando células de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Os resultados foram satisfatórios, independente do óleo vegetal refinado utilizado na produção de biodiesel (CAIRES, *et al.*, 2012).

A separação da mistura biodiesel:diesel por EFS e posterior análise por CG vem sendo utilizada para identificação do percentual de biodiesel no diesel (BONDIOLI *et al.*, 1994; BONDIOLI, DELLA BELLA, 2003). Em 1994, Bondioli *et al.* empregaram a EFS para separar biodiesel de diesel em escala analítica. Empregou-se um cartucho de sílica, utilizando *n*-hexano/éter dietílico como eluente. A mistura de *n*-hexano/éter dietílico (95:5, v/v) foi empregada para a eluição do diesel, enquanto que a mistura de mesmos solventes a 50:50 v/v, foi empregada para a eluição das classes de substâncias componentes do biodiesel. Após separação, o biodiesel foi derivatizado e analisado por CG (BONDIOLI *et al.*, 1994).

Bondioli e Della Bella, em 2003, descreveram um método para a determinação do biodiesel em misturas com diesel na faixa de 5 a 30% m/m. Este procedimento é baseado na acetilação previamente à separação em cartuchos de

sílica empregando *n*-hexano como solvente. A fração contendo os derivados componentes do biodiesel foi, então, analisada por CG.

A aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo e espectroscopia Raman, ambas com transformada de Fourier, associadas à regressão por quadrados mínimos parciais, regressão das componentes principais e rede neural artificial tem sido usada na identificação da adulteração de misturas B2 e B5 com óleo vegetal (OLIVEIRA *et al.* 2007).

A espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais identificaram a adulteração de óleo vegetal e óleo residual no diesel (MEIRA, *et al.*, 2011).

A técnica de espectrometria de massas com ionização ambiente combinada com cromatografia em camada delgada de alta performance tem sido utilizada para identificação e quantificação de óleo vegetal presente no biodiesel e para quantificar percentual de biodiesel em diesel (EBERLIN *et al.*, 2009 apud MEIRA, *et al.*, 2011).

Andrade, em 2011, desenvolveu um método alternativo de análise e caracterização por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa não aquosa (CLAE-FRNA) dos constituintes do B100 originados de óleos vegetais, a diferentes graus de conversão. A extração em fase sólida (EFS), utilizando cartuchos de aminopropilsilano, foi desenvolvida para o enriquecimento e separação dos acilgliceróis presentes no biodiesel. A recuperação e a composição em cada fração da EFS foram determinadas por CLAE-FRNA. Para esta separação foi planejado um material de referência, contendo intensidades similares de ESMAG, TAG, DAG e MAG, a partir de uma série de métodos matemáticos e simulação cromatográfica. O método em CLAE-FRNA mostrou-se capaz de separar os ESMAG e os acilgliceróis, quanto à classe, tornando-se uma alternativa para o monitoramento da conversão de diferentes óleos vegetais (ANDRADE, 2011).

Embora as várias técnicas empregadas para a determinação de biodiesel em óleo diesel, assim como para a identificação da eventual presença de óleo vegetal (acilgliceróis) possibilitem a obtenção de resultados precisos, já que utilizam equipamentos de custo elevado e operadores treinados, surgem como inconvenientes, a necessidade de coleta da amostra nos postos de distribuição, nas distribuidoras, bases de armazenamento e sistemas de transporte para posterior envio aos laboratórios credenciados, onde os testes são normalmente realizados. Desta forma, a proposta deste trabalho é desenvolver um procedimento simples,

rápido e, principalmente, executável em campo, para a identificação semiquantitativa de biodiesel em óleo diesel e a identificação da presença de óleo vegetal como eventual adulterante do óleo diesel BX (mistura de X% de biodiesel em óleo diesel).

Em virtude da diferença de polaridade entre o óleo diesel, o biodiesel e os acilgliceróis é possível separá-los através de colunas de extração em fase sólida e posterior identificação dos ésteres pela formação de hidroxamato férrico.

3.2 Gasolina automotiva

A gasolina é um combustível produzido por processo e/ou formulado por meio da mistura de correntes provenientes do refino de petróleo e processamento de gás natural, destinado aos veículos automotivos dotados de motores do ciclo Otto. (RESOLUÇÃO ANP N° 57, 2011).

A gasolina automotiva apresenta faixa de destilação de 35 a 220°C e é composta, basicamente, por hidrocarbonetos. É um produto extremamente complexo e sua composição e propriedades são críticas para o desempenho de motores e a quantidade de poluentes gerados por esse combustível (MEDEIROS, 2009).

A Resolução ANP N° 57 de 20 de outubro de 2011 estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. (RESOLUÇÃO ANP N° 57, 2011) As gasolinas automotivas classificam-se em gasolina A; isenta de componentes oxigenados e gasolina C; combustível obtido da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível. A legislação em vigor define que o teor de etanol anidro combustível na gasolina C deve ser de $20 \pm 1\%$ (RESOLUÇÃO MAPA N° 1, 2011).

Com o objetivo de melhorar a qualidade da gasolina no quesito redução de emissão de poluentes dos veículos automotores leves, a ANP elaborou uma especificação, estabelecida na Resolução ANP n° 38, de 9 de dezembro de 2009, que prevê uma melhoria significativa na qualidade da gasolina ofertada no país (RESOLUÇÃO ANP N° 38). Dentre essas melhorias, destaca-se: a redução do teor de enxofre para 50 mg/kg e a adição de aditivos detergentes/dispersantes. Esse novo combustível atenderá à necessidade da indústria automotiva e, em conjunto com os novos motores que serão ofertados a partir de 1° de janeiro de 2014,

atenderá aos limites de emissões de poluentes estabelecidos para a fase L-6 do PROCONVE – Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores. As especificações da gasolina serão alteradas a partir de 2014 incluindo a redução do teor de enxofre. (JORNAL BRASILCOM EM AÇÃO, 2011)

Dada à importância do assunto, a aditivação total da gasolina tem sido objeto de estudo de Grupos de Trabalho coordenados pela ANP, que prevê a adição de aditivos detergentes/dispersantes à gasolina automotiva (comum tipo C), visando manter o sistema de injeção do motor limpo, reduzindo o custo de manutenção do veículo e de emissões de poluentes.

Esses aditivos mantêm os sólidos em suspensão e finamente dispersos, a fim de evitar que se depositem em locais indesejáveis, causando danos ao motor. Mantém limpo todo o sistema de alimentação do veículo (tanque de combustíveis válvulas de admissão e escape, bomba e bicos injetores). Desta forma, os benefícios do uso desses compostos são: a prevenção de perda de energia, diminuição da formação de gomas e depósitos, como também diminui os níveis de emissão (MEDEIROS, 2009; PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2011).

Detergentes para combustíveis são substâncias que agem através dos grupos terminais polares, geralmente contendo nitrogênio, que aderem às superfícies metálicas, formando filmes protetores que previnem a formação de resíduos à base de carbono ou cristais de gelo (em locais onde as temperaturas ficam abaixo de 0°C) nas superfícies internas do sistema de injeção de combustível. Os dispersantes contribuem para a dispersão de partículas que entram no motor via ar, combustível ou lubrificante, prevenindo assim a formação de depósito (MEDEIROS, 2009).

Nas fotos da Figura 3 é possível verificar a condição das válvulas com o uso da gasolina comum (sem aditivos). Já nas fotos da Figura 4, verifica-se a condição das válvulas com o uso da gasolina aditivada. Essa figura mostrou que o uso de aditivos (detergentes e dispersantes) não proporcionou depósitos nas hastes e verificou-se também uma diminuição de depósitos nas tulipas de válvulas (PETROBRAS DISTRIBUIDORA, 2011).



Figura 3 – Fotos de válvulas de motor com o uso da gasolina sem aditivos. Fonte: www.br.com.br. Acesso 03 de setembro de 2011.

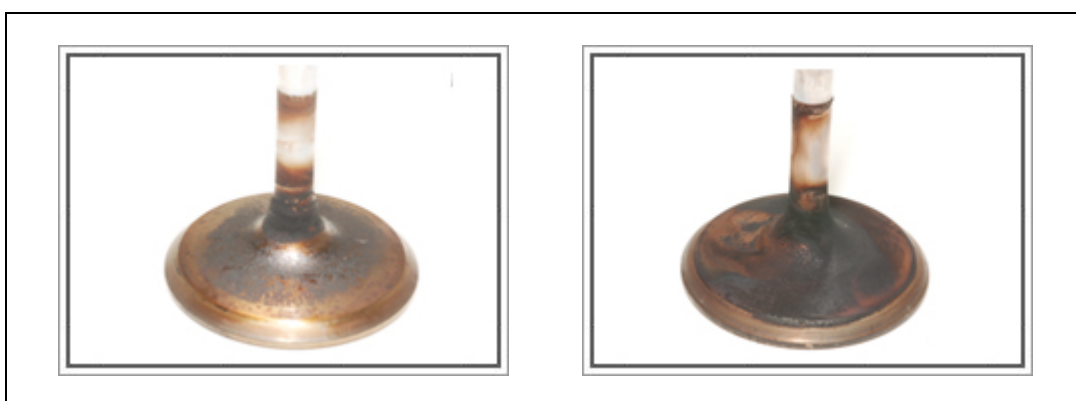


Figura 4 – Fotos de válvulas de motor com o uso de gasolina com aditivos. Fonte: www.br.com.br. Acesso: 03 de setembro de 2011.

Embora a gasolina comum tipo C aditivada já exista e seja comercializada no mercado nacional há muito tempo, não existe nenhum método de referência estabelecido pela ANP e na literatura, que possibilite a análise qualitativa e quantitativa dos aditivos. Isto é dificultado pelo desconhecimento da composição exata dos aditivos, já que além de serem segredos industriais, são disponibilizados sob a forma de diversos pacotes de aditivos. Sabe-se, no entanto, que os aditivos detergentes/dispersantes são adicionados à gasolina nas distribuidoras, numa faixa de concentração de 50 a 400 mg/kg e que seu peso molecular médio é superior ao da gasolina. Além disso, a faixa de concentração dos pacotes dos diversos aditivos utilizados pelas distribuidoras não é necessariamente a mesma.

Apesar de existir um grande número de patentes registradas de pacotes de aditivos detergentes/dispersantes para combustíveis (MEDEIROS, 2009), existem poucos métodos na literatura e poucas patentes que discutem a identificação e

quantificação desses aditivos na gasolina. Por exemplo, Medeiros (2009) utilizou a espectroscopia vibracional (FTIR e FTNIR) associada a técnicas quimiométricas e pré-concentração dos combustíveis (resíduo de goma e resíduo de destilação) para quantificar três aditivos em gasolina comum tipo C (MEDEIROS, 2009).

Colaiooco e Lattanzio (1995) descreveram um método para quantificação de detergentes do tipo amida de peso molecular 700-800 g/mol, diretamente na gasolina, utilizando cromatografia de exclusão por tamanho, acoplada a um detector de espalhamento de luz (COLAIOCCO, LATTANZIO, 1995).

A patente chinesa CN 1673737A publicada em 22 de março de 2004 propõe um método simples de separação e identificação de aditivos detergentes na gasolina. Este método inclui a concentração, filtração, descoloração do combustível e obtenção dos resultados da observação por meio de cromatografia de camada fina. Foi utilizado detergente do tipo amina poliolefina, amida poliolefina e amina poliéter nas concentrações de 20 a 500 mg/L (MINGXING *et al*, 2004).

A patente brasileira PI0400082-0A de 21 de janeiro de 2004 descreve um método analítico para a identificação e quantificação de aditivos detergentes e dispersantes em uma matriz de hidrocarboneto líquida através da cromatografia líquida de alto desempenho, em fase reversa (CLAE-FR) e cromatografia líquida de permeação em gel (GPC). Duas e/ou três colunas de GPC são utilizadas. Essas colunas são preferencialmente 100Å, 3 microns, colunas de 300 x 7,5 mm conectadas empregando, por exemplo, 0,17 mm de diâmetro interno. Detector de UV-VIS seguido por um detector de fluorescência (FLD) e opcionalmente conduzindo a um detector de índice de refração (RID) ou a um detector de dispersão de luz evaporativa (ELSD) são utilizados. A amostra passa pelo sistema de pelo menos um detector para obtenção de um cromatograma. Sinais de um padrão de pacote de aditivos conhecidos em uma matriz de hidrocarbonetos são comparados a um sinal da amostra de combustível, de modo a determinar as identidades e/ou concentrações de todos os pacotes de aditivos na amostra de combustível (FEDOROVA, 2004).

Existe também uma patente canadense 2132806 de 23 de setembro de 1994 que utiliza a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para determinação quantitativa de aditivo detergente em gasolina. Uma coluna de GPC (100 a 500 Å com tamanho de partícula de 5 microns), uma fase móvel que tenha uma viscosidade semelhante a

da amostra de combustível e um detector de índice de refração foram utilizados nessa invenção. Esta patente mostrou que cada aditivo presente no combustível apresenta um pico característico, o que torna possível a identificação e quantificação do mesmo (BRAUER AND MIIN, 1994).

Ainda em processo de patenteamento, a metodologia intitulada “Processo para monitoramento da Qualidade de Combustíveis e Óleos Lubrificantes e Kit para realizar o referido monitoramento” (2012), propõe um ensaio simples, rápido, de fácil execução e seguro para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em campo (GIMENES, D' AVILA, 2012).

Tendo em vista a existência de poucas metodologias e patentes sobre o assunto e nenhum ensaio aceito para análise de aditivos detergentes/dispersantes em gasolinas, aliada à futura exigência legal, já a partir de 2014, de que toda gasolina ofertada no Brasil deva apresentar em sua composição a presença de aditivos detergentes/dispersantes, torna-se necessário e urgente o desenvolvimento de uma metodologia simples, de fácil aplicação e que seja viável para a determinação destes aditivos. Este trabalho propõe um método, no qual o resíduo da destilação da gasolina, obtido pelo método ASTM D86 e compulsoriamente disponível nos laboratórios que monitoram a qualidade de gasolinas e que contém uma solução mais concentrada dos citados aditivos, seja submetido à análise de cromatografia por exclusão de tamanho com detector convencional de índice de refração.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Método para identificação semiquantitativa do teor de biodiesel em diesel em campo

No fluxograma da Figura 5 são apresentadas, de forma resumida, as etapas do método proposto. A partir da utilização de uma extração de fase sólida (EFS₁), através de uma cromatografia frontal, com fase estacionária de sílica gel, separou-se o diesel do biodiesel e, em seguida, as frações foram submetidas ao teste do ácido hidroxâmico. Cada etapa do fluxograma é detalhada mais adiante.

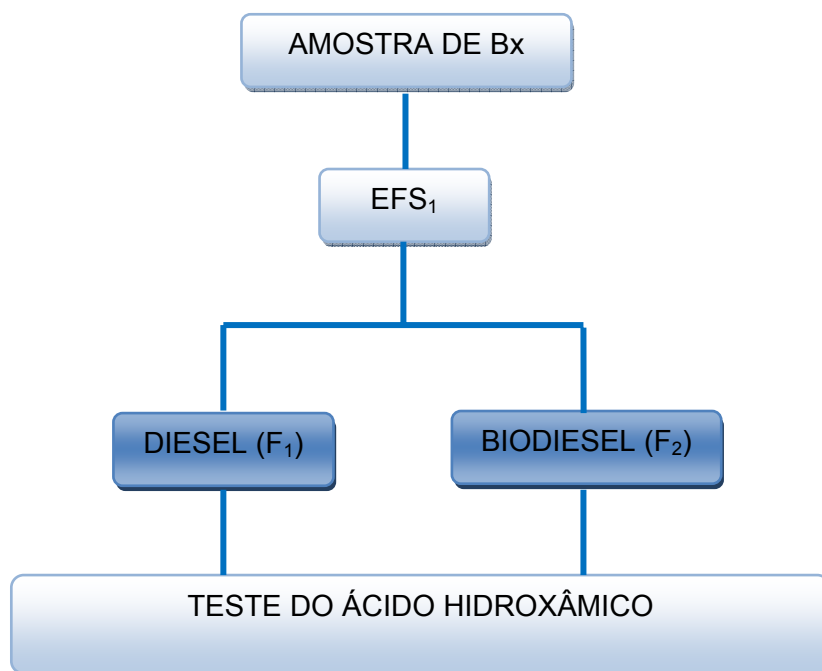
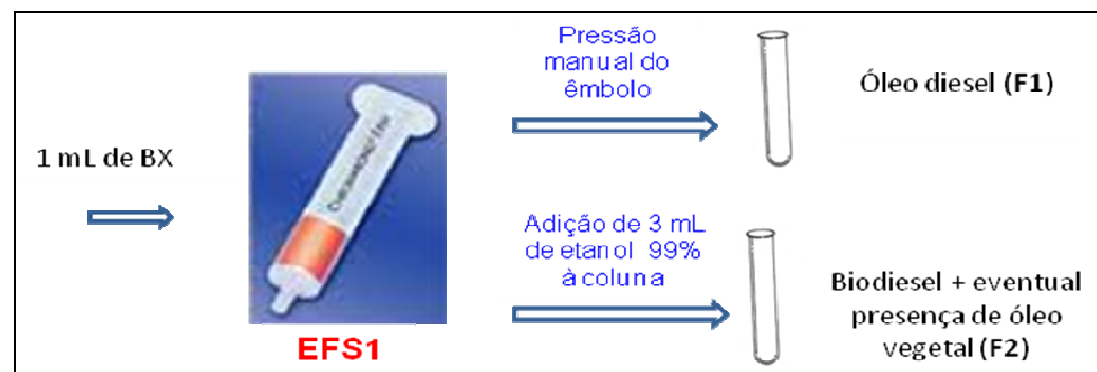
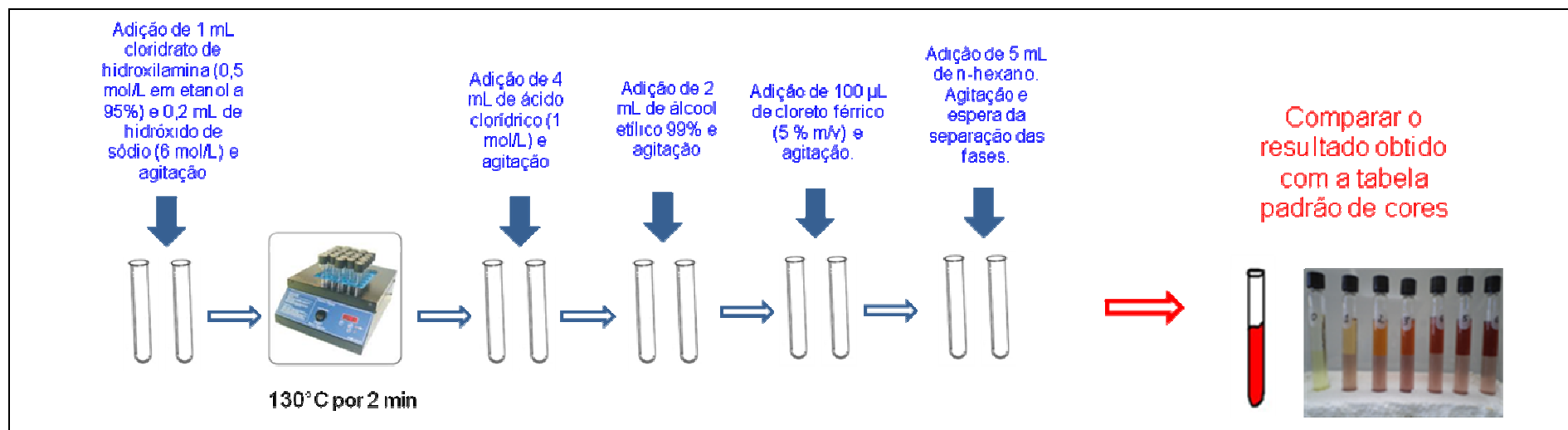


Figura 5- Fluxograma do método de separação de biodiesel do diesel e sua posterior identificação pelo teste do ácido hidroxâmico

Na Figura 6 é apresentado o fluxograma ilustrativo das etapas de separação e identificação semiquantitativa de biodiesel em óleo diesel.



(a) Etapa de separação da mistura óleo diesel:biodiesel



(b) Etapa de identificação pelo teste do ácido hidroxâmico

Figura 6 - Fluxograma ilustrativo do método de separação (a) e identificação semiquantitativa (b) de biodiesel em óleo diesel

4.1.1 Preparo das amostras de referência de misturas biodiesel/diesel – BX, sendo X = 0 a 6

Tendo em vista que o percentual atual da mistura estabelecido pela ANP é de 5% e que as não-conformidades identificadas são geralmente em concentrações inferiores, foram preparadas misturas de biodiesel/diesel nas concentrações de 0 a 6% v/v.

Utilizou-se balão volumétrico de 25 mL e pipeta automática de 100-1000 μL para preparação destas misturas. O biodiesel empregado foi fornecido pela ANP e óleo diesel tipo A S500 e tipo A S1800 fornecidos pela Companhia Brasileira de Petróleo Ipiranga.

4.1.2 Análise do teor de biodiesel em óleo diesel pelo método EN 14078

O método EN 14078, estabelecido na Resolução ANP N° 65 de 09 de dezembro de 2011, se baseia na técnica de espectroscopia de infravermelho médio. A análise foi realizada inserindo-se uma pequena quantidade de amostra de BX em uma célula de CaF_2 (fluoreto de cálcio) para obtenção do seu espectro. A absorvância máxima da banda típica dos ésteres é obtida em torno do comprimento de onda de 1745 cm^{-1} , sendo a quantificação do teor de biodiesel no óleo diesel realizada por meio de uma curva de calibração preparada com amostras de referência (EN 14078, 2009).

4.1.3 Preparo da coluna cromatográfica para separação diesel e biodiesel

A coluna cromatográfica foi preparada pela adaptação de uma seringa descartável de plástico de 3 mL (diâmetro interno de 9 mm). Nesta coluna foi inserido um chumaço de algodão para dar suporte à sílica gel 60 (70 a 230 mesh), de marca VETEC. Adicionou-se sílica gel até uma altura aproximada de 1,4 cm (cerca de 0,4 g), conforme apresentado na Figura 7.



Figura 7 – Coluna cromatográfica recheada com sílica gel

4.1.4 Separação do biodiesel do óleo diesel das amostras BX

Utilizando pipeta graduada de 5 mL, transferiu-se 1 mL de amostras de misturas de biodiesel:diesel - BX para a seringa descartável de 3 mL, contendo sílica gel 60 (70 a 230 mesh), já descrita. A amostra foi percolada pela coluna (EFS₁ Figura 5), mediante pressão manual do êmbolo, e a primeira fração desta cromatografia frontal, constituída basicamente de óleo diesel, foi recolhida em um tubo de ensaio. Em seguida, adicionou-se 3 mL de etanol PA 99% (VETEC) à coluna, e a fração 2, contendo basicamente biodiesel, foi recolhida em outro tubo de ensaio. As frações recolhidas foram submetidas ao teste do ácido hidroxâmico (FEIGL, 1966; CORREA et al., 2006). Um branco (somente etanol PA 99%) foi utilizado para controle da reação.

4.1.5 Identificação do biodiesel através do teste do ácido hidroxâmico

A identificação do biodiesel nas frações recolhidas e no branco foi realizada através do teste do ácido hidroxâmico (CORREA et al, 2006). Neste teste, 1 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina (VETEC) (0,5 mol/L em etanol a 95%) e 0,2 mL da solução de hidróxido de sódio (VETEC) (6 mol/L), foram adicionados a cada fração recolhida e ao branco, seguido de agitação manual dos tubos de ensaio.

Os tubos foram colocados no bloco digestor (marca Policontrol) por 2 minutos a uma temperatura previamente ajustada para 130°C. Resfriou-se os tubos em água corrente e, em seguida, adicionou-se 4 mL da solução de ácido clorídrico (VETEC) (1 mol/L) em cada tubo e agitou-se. Adicionou-se 2 mL de etanol PA 99% (VETEC) e agitou-se a mistura. Adicionou-se 100 µL da solução de cloreto férrico (VETEC) (5% m/v), sob agitação e finalmente, acrescentou-se 5 mL de *n*-hexano PA (VETEC). Os tubos foram novamente agitados e esperou-se ocorrer à separação das fases, (CORREA et al., 2006) o que demora em média 5 minutos.

A fase superior apresentou coloração avermelhada o que caracterizou a presença do biodiesel, sendo a intensidade da cor proporcional a concentração do biocombustível.

4.2 Método para identificação da adulteração do óleo diesel (BX) com óleo vegetal

Conforme descrito na Figura 8, a partir da utilização de outra extração em fase sólida (EFS₂), esta composta de fase estacionária aminopropil, foi possível separar o biodiesel do óleo vegetal (acilgliceróis), eventualmente presente como adulterante.

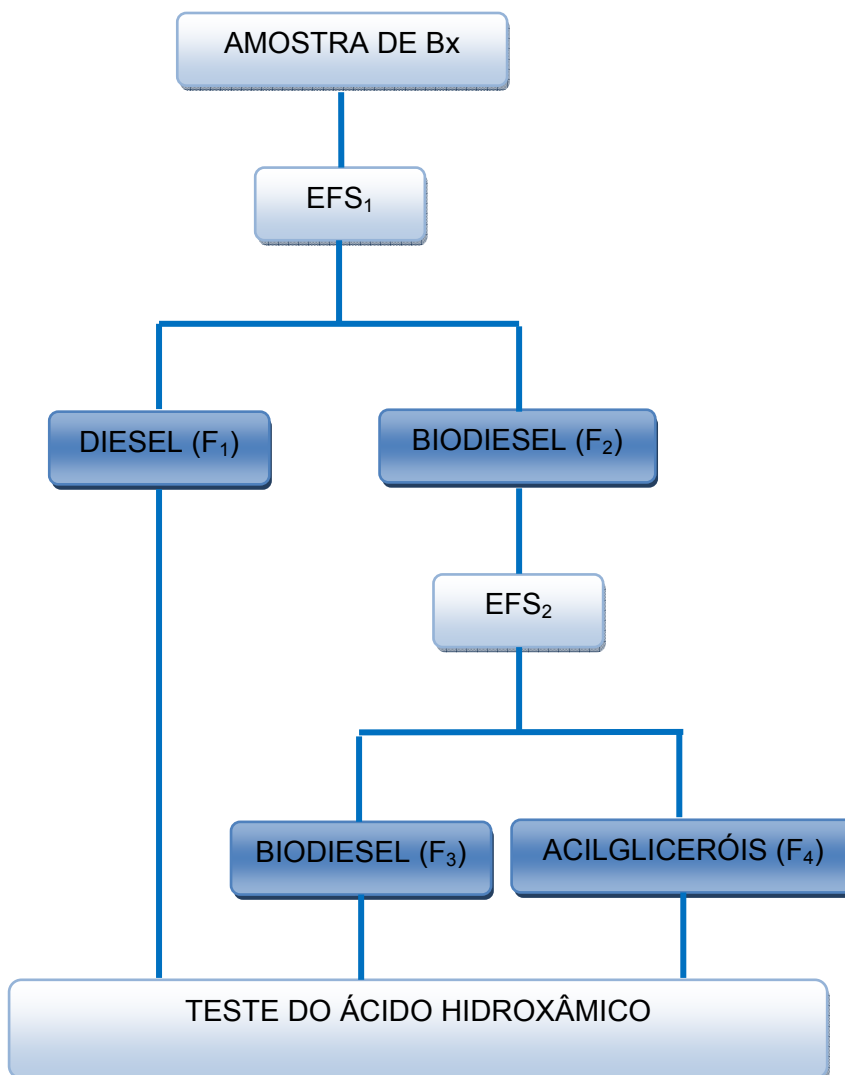
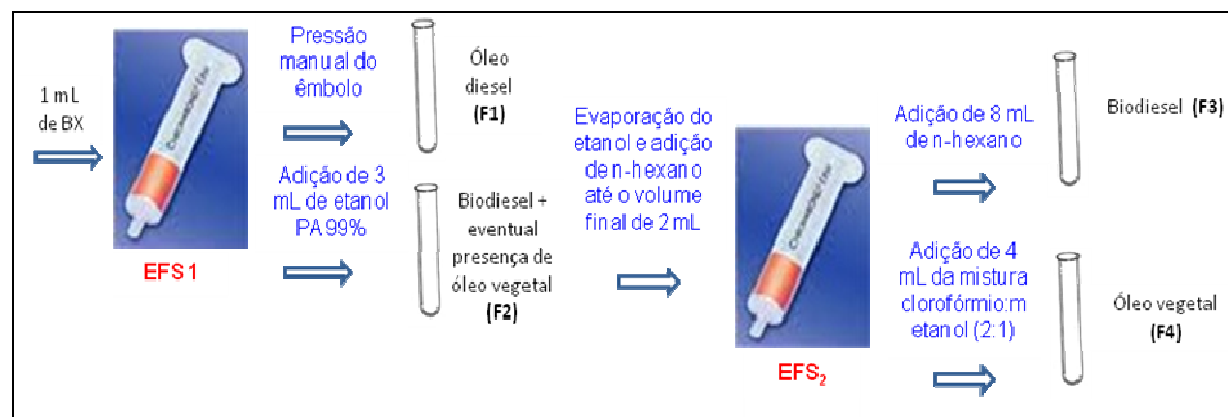
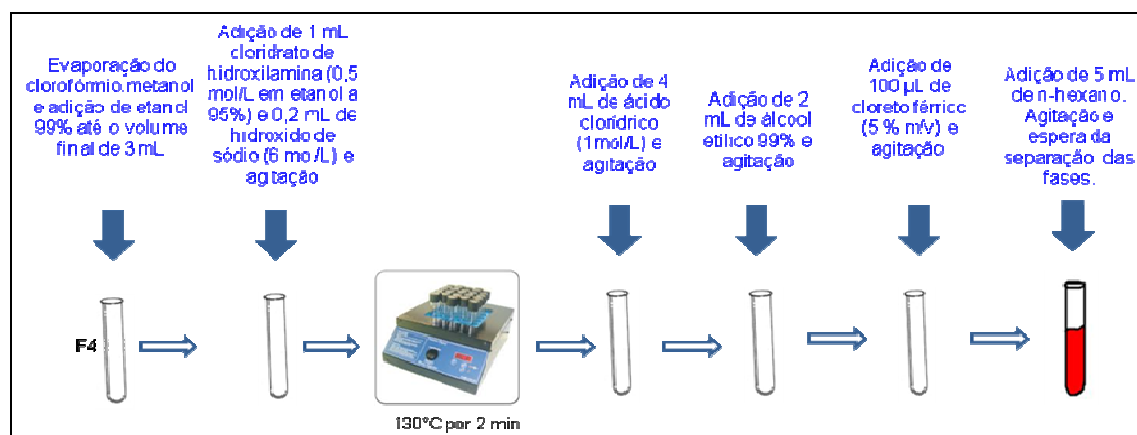


Figura 8- Fluxograma integrado dos métodos de separação e identificação de biodiesel do diesel e da separação do biodiesel dos óleos vegetais, eventualmente presentes, sob forma de acilgliceróis, seguido de sua identificação pelo teste do ácido hidroxâmico

Foram utilizadas as mesmas condições que ANDRADE (2011) para a separação dos acilgliceróis (óleo vegetal) do biodiesel presentes no óleo diesel seguido da sua identificação através do teste do ácido hidroxâmico. O fluxograma apresentado na Figura 9 mostra, de forma detalhada, as etapas deste método.



(a) Etapas de separação da mistura óleo diesel:biodiesel:óleo vegetal pela EFS₁ (fase estacionária de sílica gel) e EFS₂ (fase estacionária de aminopropil)



(b) Etapa de identificação de óleo vegetal através do teste do ácido hidroxâmico

Figura 9 - Fluxograma ilustrativo do método de (a) separação da mistura óleo diesel:biodiesel:óleo vegetal e (b) identificação da possível adulteração com óleo vegetal no óleo diesel

4.2.1 Preparo das amostras de referência de misturas biodiesel/diesel/óleo vegetal

Utilizando balão volumétrico de 25 mL e pipeta automática de 100-1000 μL , foram preparadas amostras de referência de óleo diesel tipo A S500 com biodiesel (ambos fornecido pela ANP) e/ou óleo vegetal de soja (marca SADIA, comprado em supermercado), com percentual final de 5%.

4.2.2 Separação das amostras biodiesel/óleo vegetal

A etapa descrita no item 4.1.4 (separação do biodiesel do óleo diesel das amostras BX) foi realizada previamente pela cromatografia frontal EFS₁, de modo a separar o óleo diesel (fração 1) do biodiesel + acilgliceróis eventualmente presentes (fração 2). No entanto, a etapa de preparação da coluna cromatográfica (item 4.1.3) não foi necessária, pois um cartucho (EFS₁) contendo fase estacionária sílica gel (500 mg, 3 mL, 230 a 400 mesh, marca SILICYCLE ULTRA PURE) foi utilizado no lugar da seringa. Além disso, utilizou-se um manifold de extração em fase sólida para a separação das frações. A fração 2, composta de biodiesel + eventualmente óleo vegetal, eluída com etanol PA 99%, marca VETEC, foi submetida a uma evaporação com nitrogênio 4.7 (marca LINDE GÁS) até quase a secura e em seguida foi adicionado *n*-hexano PA (marca VETEC) até o volume final de 2 mL.

A separação dos acilgliceróis (MAG, DAG e TAG) do biodiesel por uma segunda EFS₂ foi realizada conforme descrito por Andrade (2011). Utilizou-se também um manifold de extração em fase sólida para a separação das frações. O cartucho contendo fase estacionária aminopropilsilano (500 mg, 3 mL, marca BOND ELUT) foi condicionado com duas porções de 2 mL de *n*-hexano PA (marca VETEC). Passou-se a amostra (2 mL), sob vácuo, com vazão de aproximadamente 1 mL/min. Em seguida efetuou-se a eluição do biodiesel com 8 mL de *n*-hexano (fração 3). Os compostos retidos no cartucho após eluição com *n*-hexano, foram eluídos com 4 mL de clorofórmio:metanol (2:1, v/v) (fração 4) (ANDRADE, 2011). As frações 3 e 4 foram evaporadas com nitrogênio 4.7 (marca LINDE GÁS) quase a secura e em seguida foi adicionado etanol PA 99% (marca VETEC) até o volume final de 3 mL.

De forma a verificar a presença de ésteres, o teste do ácido hidroxâmico foi realizado nas frações 1, 3 e 4, compostas respectivamente de óleo diesel, biodiesel e eventualmente acilgliceróis.

4.2.3 Análise por CLAE

Foi realizada a análise de CLAE para verificação da adulteração com óleo vegetal (triacilgliceróis). A análise de CLAE foi realizada conforme Andrade (2011): coluna com fase estacionária de octadecilsilano de 5µm de tamanho de partícula, de 250 mm de comprimento e 4,5 mm de diâmetro interno; fase móvel composta de metanol e mistura de i-propanol/n-hexano (5:4, v/v); análise realizada em temperatura ambiente com vazão de 1 mL/min; detecção UV a 205 nm; tempo de análise: 30 minutos (ANDRADE, 2011).

4.3 Método para identificação de aditivos em gasolina

4.3.1 Preparação dos padrões para confecção da curva de calibração

Foram preparadas amostras de referência de gasolina comum tipo C com três aditivos, G, T e W, disponibilizados pela ANP, nas concentrações de aproximadamente 50, 100, 200 e 400 mg/kg para preparação das curvas de calibração.

4.3.2 Etapa de pré-concentração do aditivo na gasolina C

Todas as amostras de gasolina C comum e aditivada foram submetidas ao ensaio de destilação atmosférica pelo método ASTM D86 para concentração dos aditivos. O resíduo obtido no final da destilação foi lavado e diluído em tetrahydrofurano (THF), marca TEDIA, de modo a se obter um volume final de 5 mL.

O método ASTM D86 é realizado medindo-se 100 mL de amostra da gasolina com o auxílio de uma proveta graduada que é, então, vertida para um balão de destilação de vidro especial, que é submetido a aquecimento, sob condições controladas, para destilação. Com este aquecimento, os vapores do produto passam

por um tubo condensador e são recuperados em uma proveta de vidro de 100 mL. Usualmente, registram-se as temperaturas de ponto inicial de ebulição, dos 10%, 50%, 90% recuperados, do ponto final de ebulição e mede-se o volume do resíduo obtido ao final da destilação (ASTM D86). Este resíduo final foi utilizado para identificação dos aditivos.

4.3.3 Análise por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Foi realizada a análise por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) ou cromatografia de permeação em gel (GPC) nas amostras pré-concentradas. Foi utilizada uma coluna PHENOGEL 50 (PHENOMENEX), faixa de peso molecular de 100 até 3000 (segundo o catálogo do fabricante). A temperatura de análise foi 40°C. A fase móvel utilizada foi THF (marca TEDIA) com fluxo de 1,0 ml/min. O volume injetado foi 200 µl (válvula de injeção Rheodine) e os outros parâmetros foram: detector de índice de refração marca WATERS, modelo W2410; sensibilidade: 256; fator de escala: 80 e polaridade positiva. O tempo de cada análise foi de aproximadamente 15 minutos.



Figura 10 – Foto do equipamento de GPC utilizado para determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Identificação do biodiesel no óleo diesel

A diferença de polaridade entre o óleo diesel e o biodiesel permite a separação de ambos através da extração em fase sólida (EFS₁). Com uma pequena coluna de sílica, adaptada em seringa descartável de plástico, utilizando análise por cromatografia líquida frontal, em fase normal, foi possível separá-los, de forma a concentrá-los para facilitar a posterior identificação pelo conhecido ensaio de identificação de ésteres através da formação de hidroxamato férrico.

5.1.1 Teste do ácido hidroxâmico

Os resultados obtidos da reação do ácido hidroxâmico demonstraram que a primeira e segunda fração da separação por cromatografia frontal (EFS₁) correspondem, respectivamente, ao óleo diesel e ao biodiesel, conforme pode ser observado na Figura 11, Devido a sua maior polaridade, o biodiesel teve maior interação com a fase estacionária (sílica gel), ficando retido na mesma. Após o deslocamento do biodiesel com etanol, foi realizado o teste do ácido hidroxâmico e observou-se que a primeira fração (F1) percolada da coluna apresentou coloração transparente, indicando a ausência de biodiesel, assim como o teste em branco com etanol. Já a segunda fração (F2) apresentou intensa coloração avermelhada, indicando, portanto, a presença do biodiesel (Figura 11).

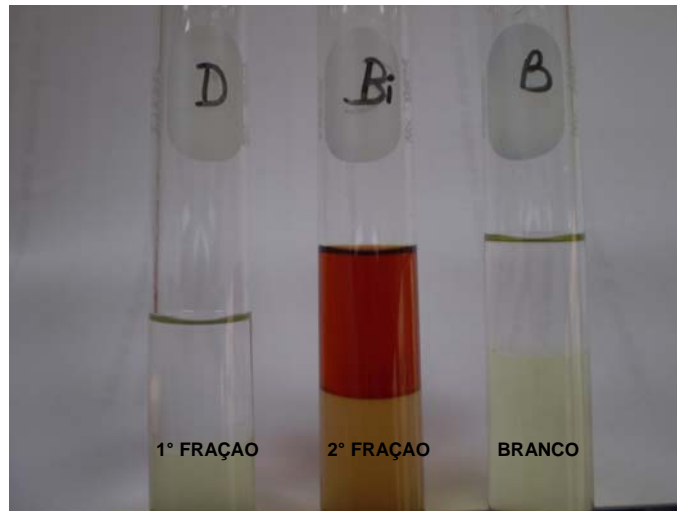


Figura 11 - Resultados obtidos através do teste do ácido hidroxâmico para identificação de ésteres. Os tubos representam as frações percoladas pela coluna recheada com sílica gel. As frações 1 e 2 representam, respectivamente, o óleo diesel e o biodiesel e o branco representa o teste controle, com etanol.

Segundo Feigl (1966) e Costa Neto (2004), ésteres podem ser convertidos em hidroxamato férrico com relativa facilidade pela reação com hidroxilamina. Os hidroxamatos reagem com sais férricos para produzir um complexo de cor vermelha à violeta. Este teste é convencionalmente utilizado para confirmação da formação de ésteres em procedimentos de sínteses orgânicas de ésteres, sendo a intensidade da cor do complexo formado com cloreto férrico proporcional à concentração de éster (FEIGL, 1966; COSTA NETO, 2004; CORREA et al., 2006).

5.1.2 Determinação do teor de biodiesel no diesel através método de referência EN 14078 (espectroscopia na região do infravermelho médio)

As amostras de referência da mistura biodiesel:diesel (BX), nas concentrações de 0 a 6% v/v, foram analisadas pelo método de referência (EN14078, 2009) para quantificação e confirmação do teor de biodiesel em cada amostra. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos de teor de biodiesel no diesel pelo método EN14108 nas amostras B0, B1, B2, B3, B4, B5 e B6

Valor teórico (% v/v)	Valor experimental (% v/v)*
0	0,0
1	1,0
2	2,0
3	3,0
4	4,3
5	5,2
6	6,1

* Obtido pelo método de referência EN 14078

5.1.3 Confeção de escala de cores do teste do ácido hidroxâmico

As amostras de referência de BX (0 a 6% v/v) foram submetidas ao método proposto e uma escala de cores correspondentes às concentrações de biodiesel no diesel foi preparada, conforme demonstrado na Figura 12.

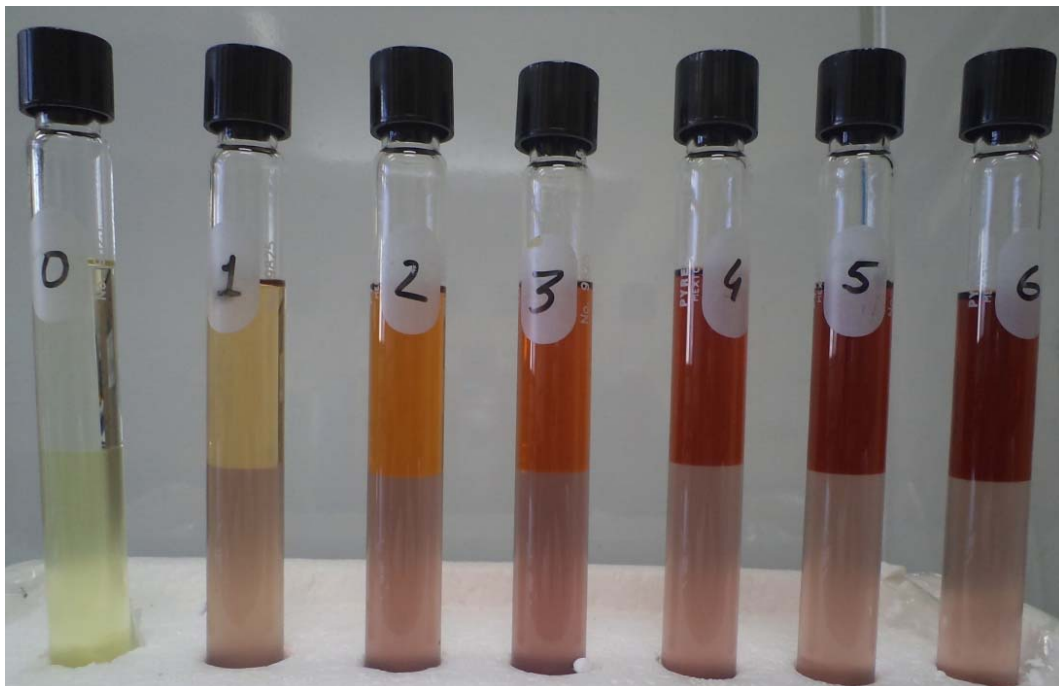


Figura 12 – Escala de cores das amostras de biodiesel em diesel – BX (0 a 6% v/v), com intensidades proporcionais às concentrações de biodiesel no óleo diesel.

A Figura 12 apresenta o resultado obtido pelo do teste do ácido hidroxâmico nas amostras com concentrações de 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 % v/v de biodiesel no diesel, o que permitiu uma identificação semiquantitativa em campo, visando à constatação preliminar da conformidade do BX no que refere ao teor de biodiesel.

O método utiliza reagentes disponíveis comercialmente, de baixo custo e toxicidade. Além disso, o método é aplicado a qualquer éster de ácido graxo, oriundo de diferentes triglicerídeos, já que a reação ocorre com o deslocamento do grupamento alquila terminal proveniente do álcool, o que é garantido pelo uso de excesso de cloridrato de hidroxilamina em meio alcalino (CORREA *et al.*, 2006).

5.1.4 Aplicação do método proposto em amostras de B5 reais

O método proposto foi aplicado em trinta e três amostras de óleo diesel tipo B, com diferentes concentrações de biodiesel, coletadas em postos de distribuição do Estado do Rio de Janeiro, entre julho a setembro/2011. As amostras foram codificadas de 1-33, submetidas ao método proposto, sem que fosse conhecido o seu teor de biodiesel real e comparadas com o método de referência EN14078.

Tabela 3 – Comparação do método proposto com o de referência.

Código da Amostra	Tipo de Diesel	Método Referência (EN14078) (%)	Método Proposto (%)
1	S500	1,6	2,0
2	S500	4,2	5,0
3	S500	3,7	3,0
4	S500	5,0	5,0
5	S500	5,0	5,0
6	S500	2,8	3,0
7	S500	4,5	5,0
8	S500	2,4	2,5
9	S500	2,6	3,0
10	S500	5,0	4,0

11	S500	4,0	4,0
12	S500	4,9	4,0
13	S500	4,9	5,0
14	S500	4,9	5,0
15	S1800	4,3	5,0
16	S500	4,9	5,0
17	S500	4,9	4,0
18	S500	5,0	4,0
19	S500	4,7	5,0
20	S500	5,1	4,0
21	S500	0,0	0,0
22	S500	4,9	5,0
23	S500	4,8	5,0
24	S500	4,8	4,0
25	S500	0,0	0,0
26	S500	6,0	5,0
27	S500	1,0	1,0
28	S500	3,0	3,0
29	S1800	4,0	4,0
30	S500	5,0	5,0
31	S1800	0,0	0,0
32	S1800	4,0	5,0
33	S1800	5,0	5,0

Pode-se observar na Tabela 3 que a maior diferença encontrada entre os métodos foi de 1%, ou seja, o método proposto pode determinar semiquantitativamente o teor de biodiesel em óleo diesel no campo com uma incerteza de +/- 1%. Foi realizado também o teste t e teste f para verificação da equivalência dos métodos, e os resultados encontram-se apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Teste F: duas amostras para variâncias

Teste-F: duas amostras para variâncias		
	Variável 1	Variável 2
Média	3,84	3,77
Variância	2,72	2,51
Observações	33	33
Gl	32	32
F	1,08	
P(F<=f) uni-caudal	0,41	
F crítico uni-caudal	1,80	

Gl: número de graus de liberdade

Como o valor da estatística de teste F, 1,08, é menor que o valor de F crítico unicaudal, 1,80, pode-se afirmar, com 95% de confiança, que as variâncias dos métodos podem ser consideradas equivalentes.

Tabela 5 – Teste t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes

Teste-t: duas amostras presumindo variâncias equivalentes		
	Variável 1	Variável 2
Média	3,84	3,77
Variância	2,72	2,51
Observações	33	33
Variância agrupada	2,62	
Hipótese da diferença de média	0	
Gl	64	
Stat t	0,18	
P(T<=t) uni-caudal	0,43	
t crítico uni-caudal	1,67	
P(T<=t) bi-caudal	0,85	
t crítico bi-caudal	1,99	

Gl: número de graus de liberdade

Como o valor da estatística de teste “Start t ”, 0,18, é menor que o valor de t crítico unicaudal, 1,67, pode-se afirmar, com 95% de confiança, que os métodos podem ser considerados equivalentes.

Foi possível observar, também, que os resultados obtidos pelo método proposto são satisfatórios para o óleo diesel tipo B S1800 (amostras 15, 29, 31, 32 e 33), ou seja, a presença do corante ao óleo não interfere na aplicação deste método. Isto foi constatado, também, por Correa *et al.* (2006).

5.2 Identificação da contaminação com óleo vegetal (acilgliceróis) em amostras de referência de B5.

Andrade (2011) desenvolveu um método de separação dos acilgliceróis do biodiesel, através da técnica de EFS (fase estacionária de aminopropil). Esta separação levou à obtenção de frações enriquecidas nas principais classes de impurezas, monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG). Segundo Andrade (2011), uma boa recuperação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (ESMAG) na fração eluída com *n*-hexano e dos acilgliceróis na fração eluída com clorofórmio:metanol 2:1 foi obtida. A recuperação dos acilgliceróis alcançou mais de 90% (ANDRADE, 2011).

A Figura 13 apresenta um cromatograma obtido por Andrade (2011) da análise de CLAE-UV (condições definidas por Andrade, 2011) de um biodiesel de canola de baixa conversão. O cromatograma (Figura 11) apresentou nitidamente quatro classes distintas de compostos, MAG, ESMAG, DAG e TAG. A ordem de eluição dos acilgliceróis está diretamente relacionada com o número de carbono equivalente, como é característico da CLAE-FRNA. Os MAG eluíram nos tempos de retenção de 4 a 5 minutos, os ESMAG eluíram em 5,7 a 7,4 minutos, os DAG eluíram em 7,9 a 11,2 minutos e por último, os TAG eluíram no tempo de 16,6 a 21,4 minutos. (ANDRADE, 2011).

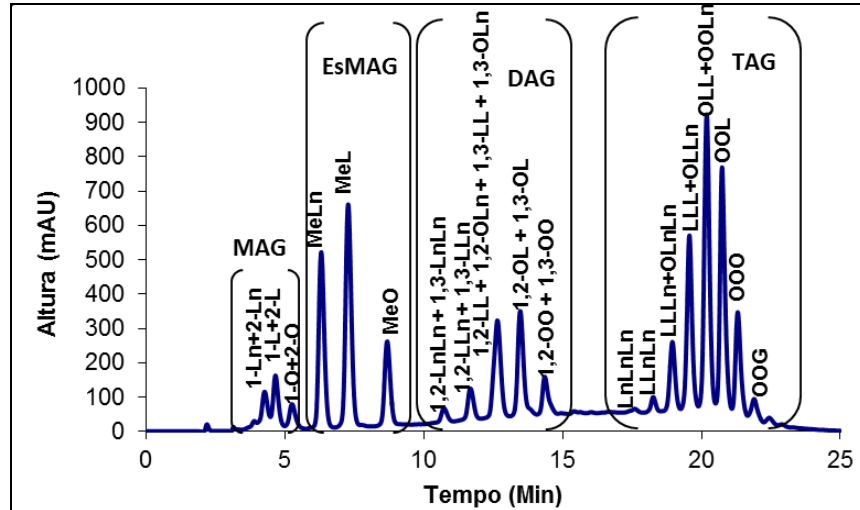


Figura 13 - Cromatograma de CLAE-UV do produto de transesterificação do óleo de canola com baixa conversão. Condições de análise: coluna C18; fase móvel composta de metanol e mistura de *i*-propanol/*n*-hexano (5:4, v/v); vazão de 1 mL/min e detecção UV a 205 nm. Fonte: Andrade, 2011.

Andrade (2011) verificou a eficiência da separação em EFS dos principais contaminantes (MAG, DAG e TAG) do biodiesel (ESMAG) através da técnica CLAE-UV. Esta separação é ilustrada nas Figuras 14(a) e 14(b) os cromatogramas de CLAE-UV das frações eluídas, respectivamente, com *n*-hexano (a) e com clorofórmio:metanol 2:1 (b), ambas obtidas a partir de uma amostra de biodiesel.

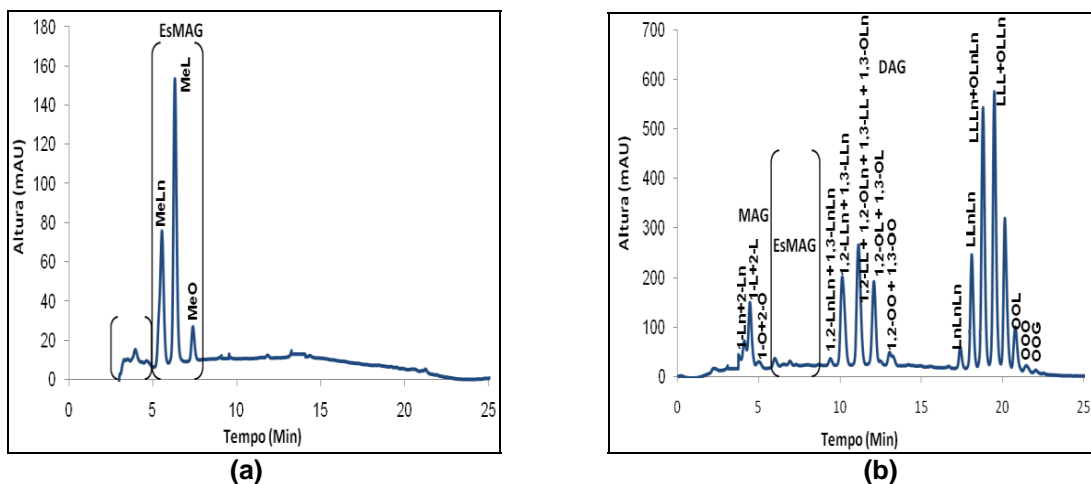


Figura 14 – Cromatograma de CLAE-UV: (a) fração 1, obtida na eluição com *n*-hexano e (b) fração 2, obtida na eluição com clorofórmio:metanol (2:1). Condições de análise: coluna C18; fase móvel composta de metanol e mistura de *i*-propanol/*n*-hexano (5:4, v/v); vazão de 1 mL/min e detecção UV a 205 nm. Fonte: Andrade, 2011.

Pode-se observar que a amostra, antes do processo de EFS (Figura 13), apresenta quatro classes distintas de compostos (MAG, ESMAG, DAG e TAG). No entanto, quando a amostra foi submetida à EFS, onde foi eluída com n-hexano (Figura 14a), ficou evidente a presença predominante de ESMAG, assim como pequenas quantidades de MAG, DAG e TAG (<1%). Já na Figura 14b, ficou evidente a presença de quantidade significativa de MAG, DAG e TAG, além de uma pequena quantidade de ESMAG, que não foram completamente eluídos na extração anterior (ANDRADE, 2011).

5.2.1 Composição das amostras de referência de BX

A Tabela 6 apresenta a composição de cada amostra adulterada com óleo vegetal e seu resultado, em duplicata, de teor de biodiesel em óleo diesel através do método de referência EN 14078.

Tabela 6 – Composição das amostras de referência de óleo diesel com biodiesel e/ou óleo vegetal como contaminante

Amostra	Percentual de biodiesel (% v/v)	Percentual de óleo vegetal (% v/v)	Percentual total de ésteres (% v/v)	Teor de ésteres pelo método EN 14078 - 1 ^a determinação (% v/v)	Teor de ésteres pelo método EN 14078 - 2 ^a determinação (% v/v)
3	5	0	5	4,9	4,9
2	4	1	5	4,8	4,8
7	3	2	5	5,0	5,0
10	2,5	2,5	5	4,6	4,6
11	2	3	5	4,7	4,7
12	1	4	5	4,8	4,8
1	0	5	5	4,5	4,5

O método de referência EN 14078 não possibilita a identificação de adulteração da amostra com óleo vegetal, já que a absorção da banda medida é a da carbonila (1745 cm^{-1}) (EN 14078, 2009), presente tanto no biodiesel, quanto no óleo vegetal. Isto é comprovado nos resultados da tabela 6, visto que a amostra 1,

que apresenta 0% de biodiesel e 5% de óleo vegetal em sua composição, apresentou-se resultado de 4,5% de teor de ésteres, apresentando conformidade no percentual da mistura.

Estas amostras foram submetidas às cromatografias frontais – EFS₁ e EFS₂ (Figura 8) que permitem a separação do óleo diesel (fração 1) e do biodiesel (fração 2) pela EFS₁ e do biodiesel (fração 3) e do eventual óleo vegetal contaminante (fração 4) pela EFS₂.

5.2.2 Verificação da eficiência de separação pela EFS₁ por espectroscopia no infravermelho

Para verificação da eficiência da separação da EFS₁, a fração 1 das amostras 3, 2, 7, 10, 11, 12 e 1, composta basicamente de óleo diesel, foi submetida ao ensaio do teor de biodiesel em diesel pelo método EN 14078.

A Figura 15 apresenta os espectros obtidos pelo método EN 14078 da amostra 3, composta de 5% de biodiesel e 0 % de óleo vegetal (a) e da fração 1 da amostra 3, composta somente de óleo diesel (b).

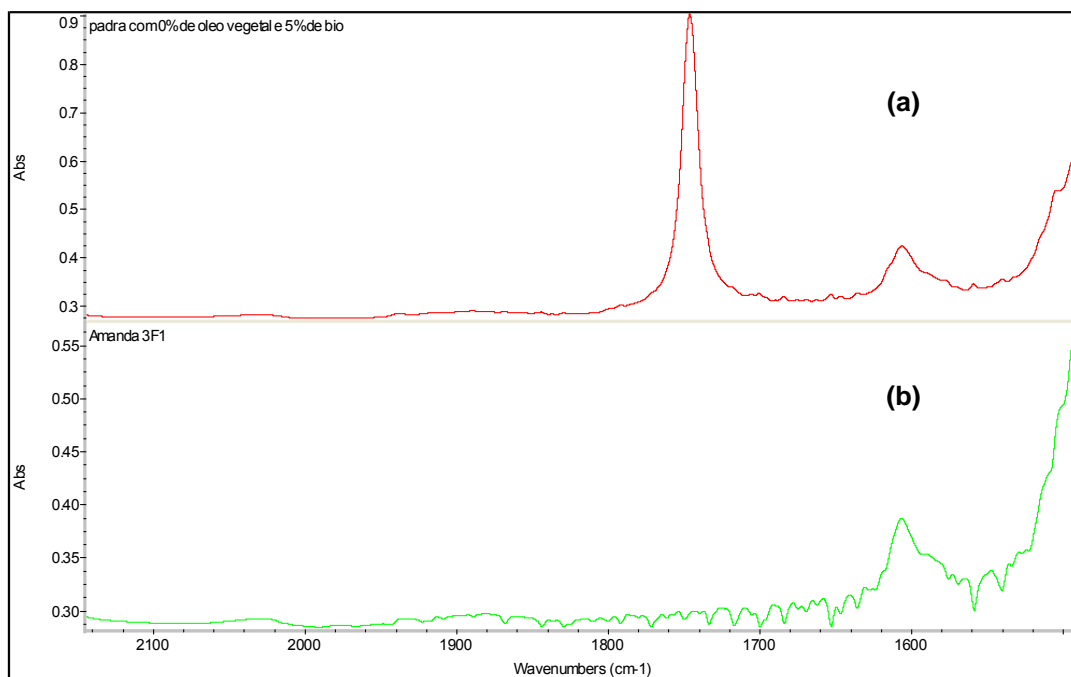


Figura 15 – Espectros de infravermelho médio (método EN 14078) da amostra 3, composta de 5% de biodiesel, mostrando em (a) a presença da carbonila de éster e sua ausência em (b), na fração 1 da amostra 3, composta basicamente de óleo diesel

Observou-se a presença da banda da carbonila (1745 cm^{-1}) no espectro (a), confirmando a presença do biodiesel na amostra 3. No espectro (b) não foi observado nenhuma banda no comprimento de onda de 1745 cm^{-1} , o que indica ausência de biodiesel nesta fração e mostrando a eficiência da separação óleo diesel:biodiesel pela EFS₁. No entanto, as frações 1, da amostra 11 (composta de 2% de biodiesel e 3% de óleo vegetal), da amostra 12 (composta de 1% de biodiesel e 4% de óleo vegetal) e da amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5% de óleo vegetal), que deveriam ser constituídas somente de óleo diesel, apresentaram, ainda, 0,2, 0,3 e 0,5% de éster, conforme apresentado na Tabela 7. Estes resultados demonstraram que a eficiência de separação do óleo diesel é prejudicada quando a amostra apresenta óleo vegetal acima de 3% em sua composição. Todavia, esse pequeno percentual presente na fração 1 não compromete o objetivo nem os resultados do método, por que se propõe apenas uma identificação qualitativa da presença do óleo vegetal como contaminante do B5.

Tabela 7 – Resultado de teor de éster obtido pelo método EN 14078 na fração 1 (composta basicamente de óleo diesel)

Composição da amostra			
Amostra	Percentual de biodiesel (v/v)	Percentual de óleo vegetal (acilgliceróis) (% v/v)	Teor de Ester pelo método EN 14078 na fração 1 (% v/v)
3	5	0	0,0
2	4	1	0,0
7	3	2	0,0
10	2,5	2,5	0,0
11	2	3	0,2
12	1	4	0,3
1	0	5	0,5

5.2.3 Verificação da presença de óleo vegetal por CLAE-UV

Como pode ser visto na Figura 16, a presença do óleo vegetal (acilgliceróis) foi verificada através da técnica de CLAE-UV (Andrade, 2011) na fração 2, obtida

pela EFS₁, (fração com biodiesel e óleo vegetal) nas amostras 3, 2, 7, 10, 11, 12 e 1, que apresentam em sua composição 0, 1, 2, 2,5, 3, 4 e 5%, respectivamente, de óleo vegetal.

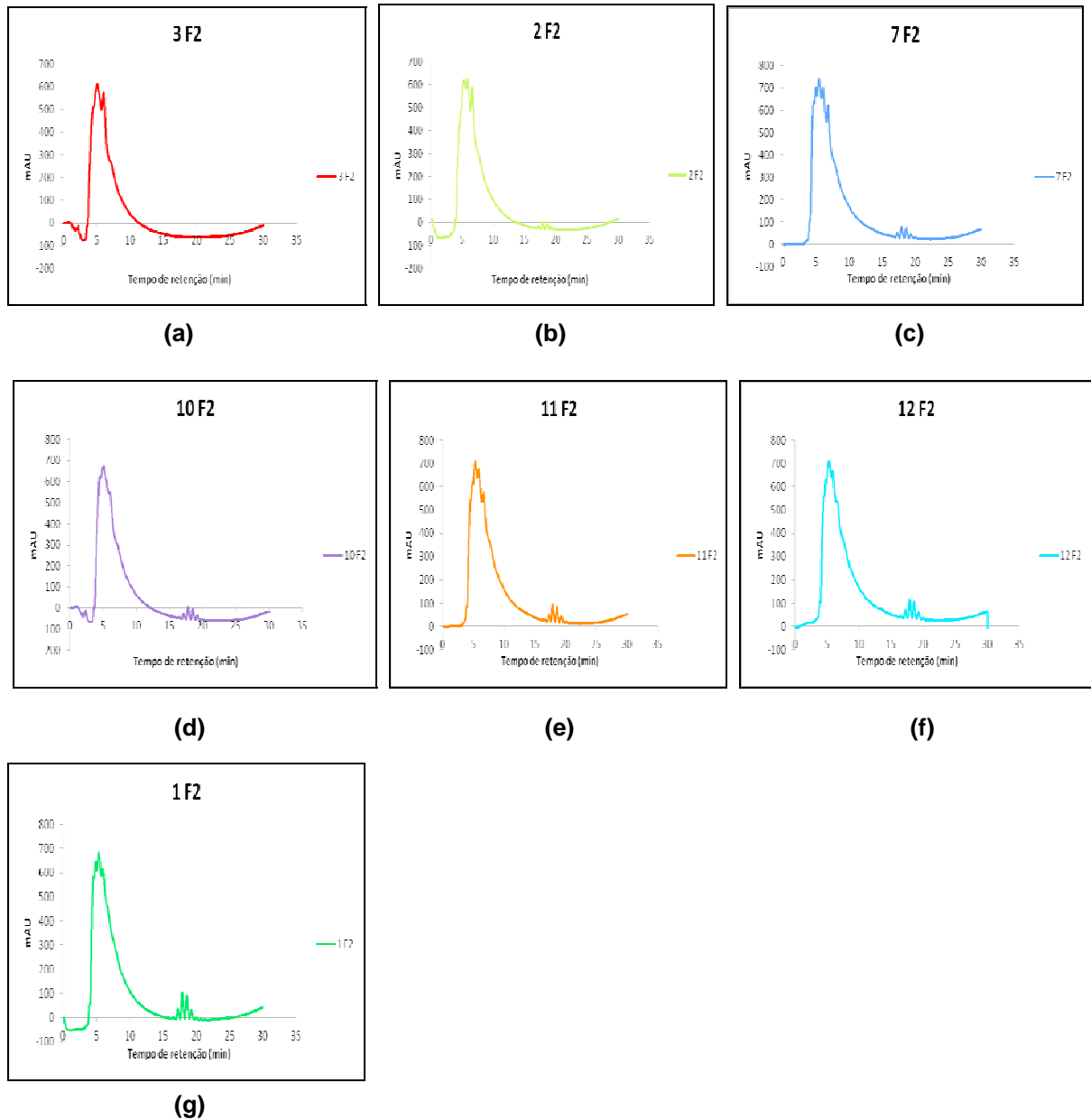


Figura 16 – Cromatogramas de CLAE-UV das frações 2 das amostras 3 (a), 2 (b), 7 (c), 10 (d), 11 (e), 12 (f) e 1 (g), que apresentam respectivamente, 0, 1, 2, 2,5, 3, 4 e 5% de óleo vegetal em sua composição.

Observa-se na Figura 16 que o primeiro pico que aparece em todos os cromatogramas no intervalo de 5 a 10 minutos é óleo diesel + ESMAG. Já a presença de triacilgliceróis (TAG) é observada no tempo de retenção de 15 a 20

minutos, em todas as amostras analisadas com exceção da amostra 3 (Figura 16a), que não tinha óleo vegetal em sua composição.

Embora possa ser percebida qualitativamente a correlação entre os teores de óleo vegetal adulterante medida pela intensidade dos complexos formados (após aplicação do teste do ácido hidroxâmico) e os picos dos TAG observados na CLAE, foi calculado seu percentual relativo em cada amostra como % da área. Estes resultados confirmaram esta tendência já que foram obtidos 0% na amostra 3 (a), 4,6% na amostra 2 (b), 5,9% na amostra 7 (c), 8,2% na amostra 10 (d), 10,0% na amostra 11 (e), 10,5% na amostra 12 (f) e 20,4% na amostra 1 (g).

5.2.4 Identificação da presença de óleos vegetais pelo teste do ácido hidroxâmico

É apresentado na Figura 17 o resultado do teste do ácido hidroxâmico nas frações 1 (óleo diesel), 3 (biodiesel) e 4 (acilgliceróis) da amostra 3, composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal (acilgliceróis). Observa-se coloração incolor na fração 1 (composta de diesel) e coloração avermelhada na fração 3 (composta de 5% de biodiesel), confirmando sua presença assim como ausência dos acilgliceróis na fração 4. A leve coloração amarelada da fração 4, quando comparado à primeira fração, indica uma possível contaminação desta fração com biodiesel, o que não compromete o ensaio.

A Figura 18 apresenta o resultado obtido da análise de CLAE-UV da fração 2 (composta de biodiesel + óleo vegetal) da amostra 3 (composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal). Observa-se ausência dos picos de triacilgliceróis nos tempos de retenção de 15 a 20 minutos, confirmando a não contaminação da amostra 3.

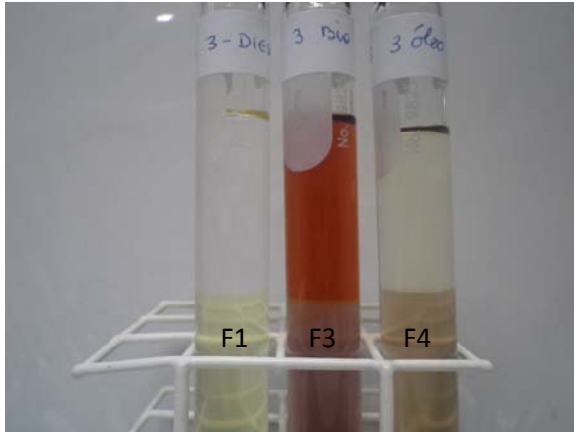


Figura 17 – Resultado da identificação da não contaminação com óleo vegetal na amostra 3 (composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal)

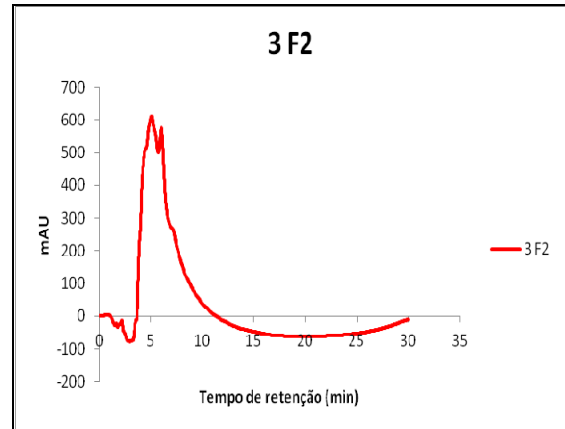


Figura 18 – Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 3 (composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal)

A Figura 19 apresenta o resultado obtido após a realização do teste do ácido hidroxâmico nas frações 1 (óleo diesel), 3 (biodiesel) e 4 (acilgliceróis) da amostra 1, composta somente de 5% de óleo vegetal. Observa-se coloração incolor nas frações 1 e 3 (composta de diesel e 0% de biodiesel, respectivamente) e coloração alaranjada na fração 4 (composta de 5% de acilgliceróis), confirmando assim a adulteração com óleo vegetal (acilgliceróis) na amostra 1. O resultado também mostrou que a separação do óleo vegetal do óleo diesel foi eficiente, pois como a amostra 1 só contém óleo vegetal em sua composição, a fração 3 apresentou coloração incolor, confirmando a ausência de biodiesel.

A Figura 20 apresenta o cromatograma obtido por CLAE-UV da fração 2 (composta de biodiesel + óleo vegetal) da amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5% de óleo vegetal). Confirmou-se a presença de triacilgliceróis na amostra 1 nos tempos de 15 a 20 minutos.

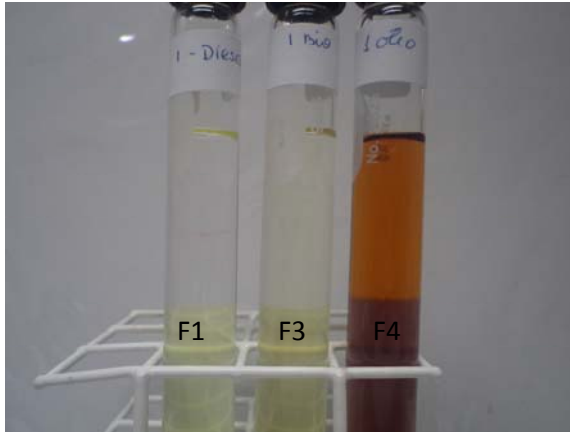


Figura 19 – Resultado da identificação da contaminação com óleo vegetal na amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5 % óleo vegetal)

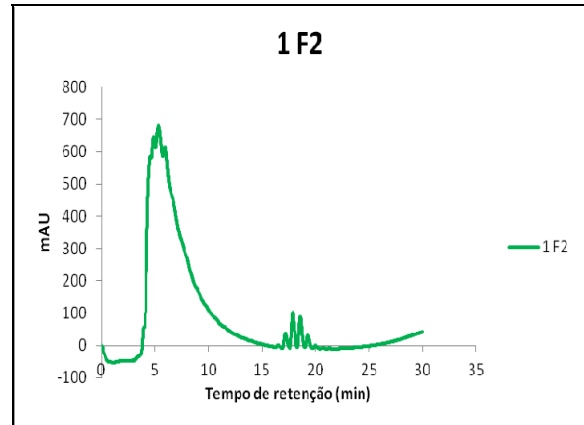


Figura 20 – Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5% de óleo vegetal)

Na Figura 21 é apresentado o resultado do teste do ácido hidroxâmico nas frações 1 (óleo diesel), 3 (biodiesel) e 4 (acilgliceróis) da amostra 2, composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal (acilgliceróis). Observa-se intensa coloração alaranjada na fração 3, indicando a presença do biodiesel (4%). A fração 4 apresentou coloração levemente amarela que, quando comparada com a fração 1 (composta somente de diesel e coloração incolor), confirma-se a presença de éster nesta fração. O resultado obtido demonstra que com somente 1% de óleo vegetal no óleo diesel já é possível detectar a sua presença (adulteração).

Na Figura 22 é confirmada a adulteração com óleo vegetal (1%) na amostra 2 quando picos de triacilgliceróis são detectados nos tempos de 15 a 20 minutos.

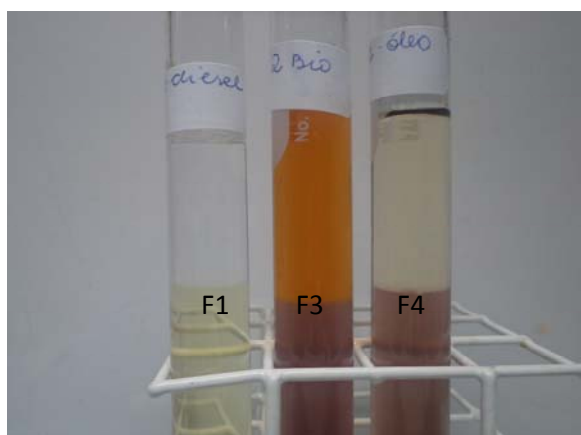


Figura 21 – Resultado da identificação da adulteração com óleo vegetal na amostra 2 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal)

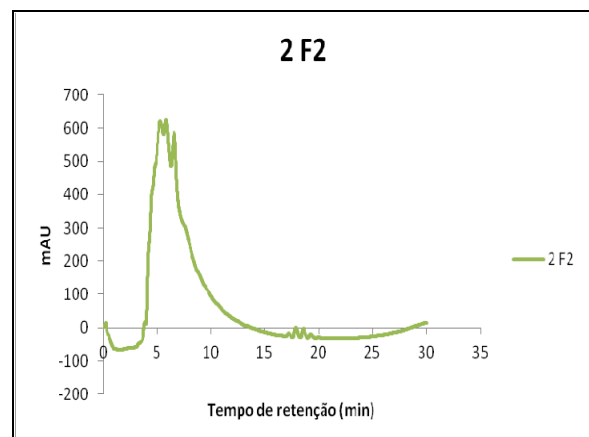


Figura 22 – Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 2 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal)

A Figura 23 apresenta os resultados do teste do ácido hidroxâmico nas frações 1 (óleo diesel), 3 (biodiesel) e 4 (acilgliceróis) da amostra 7, composta de 3% de biodiesel e 2% de óleo vegetal. Foi possível identificar a adulteração no óleo diesel com óleo vegetal (Figura 23), pois a fração 4 apresentou coloração amarelada quando comparada com a fração 1, composta somente de óleo diesel e com coloração incolor. Foi observado também na Figura 23 a evidência da presença do biodiesel na amostra 7 quando visualizado a coloração alaranjada na fração 3. Na Figura 24 foi comprovada a adulteração com óleo vegetal na amostra 7 quando observado a presença dos triacilgliceróis nos tempos de 15 a 20 minutos.

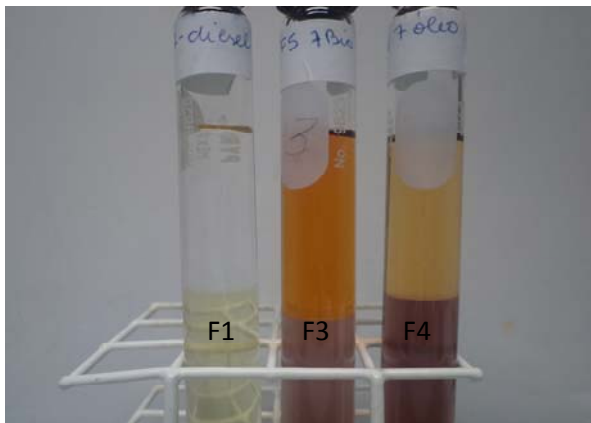


Figura 23 – Resultado da identificação da adulteração com óleo vegetal na amostra 7 (composta de 3% de biodiesel e 2% de óleo vegetal)

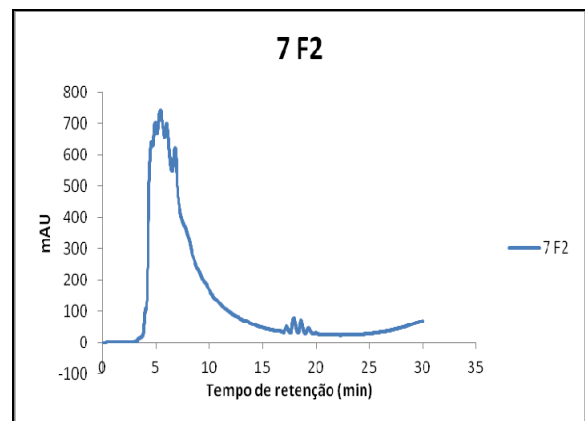


Figura 24 – Cromatograma de CLAE-UV da fração 2 (biodiesel + óleo vegetal) da amostra 7 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal)

Na Figura 25 são apresentados os resultados do teste do ácido hidroxâmico (a) na fração 4 da amostra 3 (composta de 5% de biodiesel e 0% de óleo vegetal), (b) na fração 4 da amostra 2 (composta de 4% de biodiesel e 1% de óleo vegetal), (c) na fração 4 da amostra 11 (composta de 2% de biodiesel e 3% de óleo vegetal) e (d) na fração 4 da amostra 1 (composta de 0% de biodiesel e 5% de óleo vegetal).

Foi possível observar, qualitativamente, a adulteração da amostra 2 (b), que contém 1% de óleo vegetal em sua composição quando comparada ao resultado da amostra 3 (a) que não contém óleo vegetal. Foi observado, também, que a intensidade de cor do complexo formado aumenta à medida que cresce o teor de óleo vegetal na amostra (Figura 25).

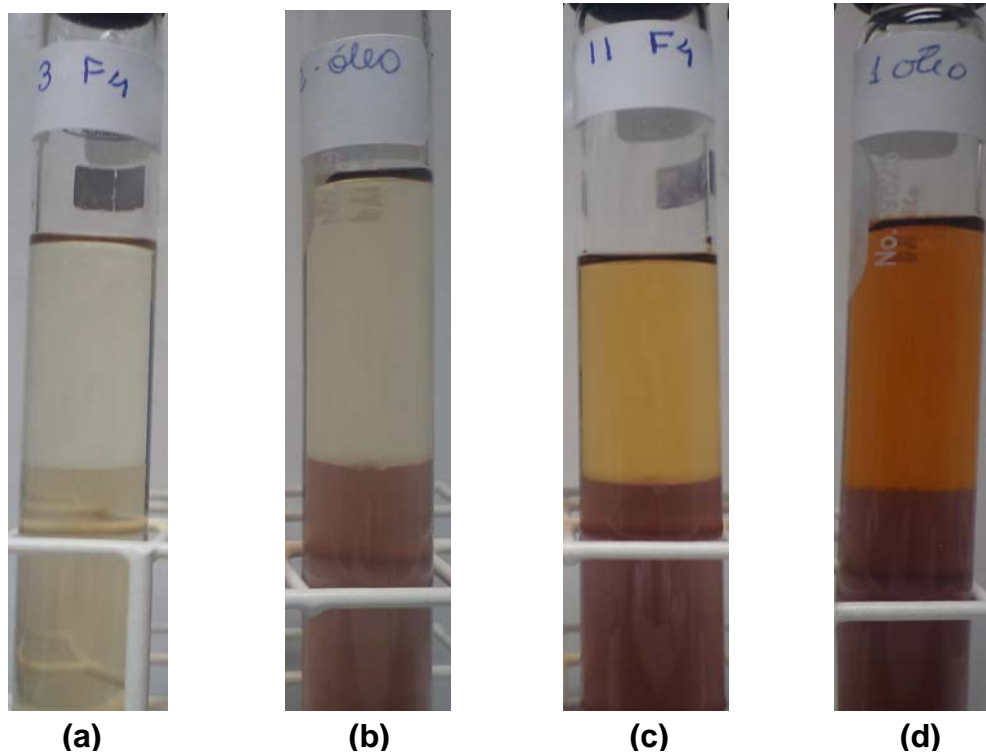


Figura 25 – Resultado da identificação da adulteração com óleo vegetal pelo teste do ácido hidroxâmico nas amostras de referência de BX – (a) fração 4 da amostra 3 (sem óleo vegetal em sua composição), (b) fração 4 da amostra 2 (com 1% de óleo vegetal), (c) fração 4 da amostra 11 (com 3% de óleo vegetal) e (d) fração 4 da amostra 1 (com 5% de óleo vegetal)

Neste sentido, o método proposto para identificação qualitativa da adulteração com óleo vegetal ao invés de biodiesel no óleo diesel B5, pela separação das frações com a utilização da extração em fase sólida, seguida pela identificação de ésteres pelo teste do ácido hidroxâmico, mostrou-se ser muito promissor para aplicação em campo, tendo em vista a simplicidade das etapas de operação e a inexistência de métodos estabelecidos pela ANP. No entanto, para sua aplicação no campo, as etapas de utilização do manifold de extração em fase sólida e a evaporação dos solventes com nitrogênio deverão ser substituídas, respectivamente, pela utilização manual de êmbolos e pela utilização do bloco digestor, que já se mostraram viáveis em testes preliminares.

5.3 Ensaio para determinação do teor de aditivos (detergentes/dispersantes) em gasolinas aditivadas

A determinação da curva de destilação de gasolinas (ASTM D 86) é mandatória e realizada rotineiramente no monitoramento da qualidade deste combustível pela ANP. Os aditivos presentes nas gasolinas aditivadas deverão necessariamente permanecer no resíduo da destilação, em função de sua menor volatilidade devido ao seu maior peso molecular médio, polaridade e estabilidade térmica. Este processo leva ao aumento de sua concentração no resíduo, na medida em que o volume total é reduzido de 100 ml para cerca de 2 ml, facilitando a sua detecção.

As análises de determinação de aditivos reportados na literatura (COLAIOCCO, LATTANZIO, 1995) utilizam a cromatografia de exclusão por tamanho, já que, sabidamente, os aditivos têm peso molecular médio superior ao da gasolina. A sua determinação por este método diretamente na gasolina, sem nenhuma etapa de pré-concentração exige detectores especiais tais como o por espalhamento de luz.

A proposta desta dissertação foi utilizar o resíduo de destilação compulsoriamente disponível, contendo solução mais concentrada dos aditivos, permitindo sua realização com detectores convencionais, tais como os de índice de refração.

O resultado da análise cromatográfica por exclusão por tamanho de amostras de gasolinas contendo originalmente 50-200 mg/kg de aditivos, cujo resíduo da destilação ASTM D 86 concentrou-os até 20 vezes, utilizando detector de índice de refração é mostrado na Figura 26.

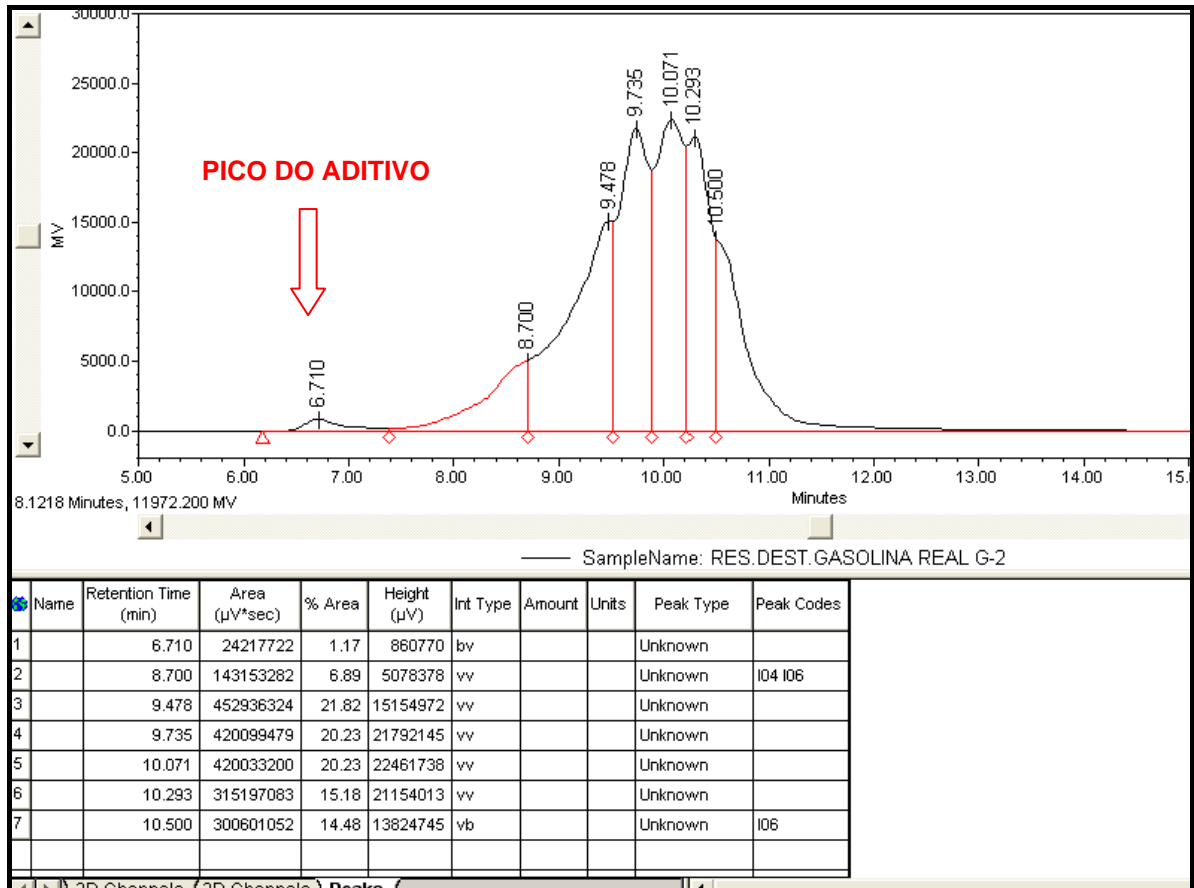


Figura 26 - Cromatograma típico de análise cromatográfica por exclusão por tamanho (GPC) do resíduo da destilação ASTM D 86 de uma amostra de gasolina contendo originalmente 400 ppm de aditivos. Condições de análise: coluna PHENOGEL 50; temperatura de análise: 40°C; fase móvel utilizada: THF (marca TEDIA); fluxo: 1,0 ml/min.

Os três aditivos fornecidos pela ANP, G, T e W são detectados no mesmo tempo de retenção, conforme observado na Figura 27. Os resíduos obtidos na destilação D86 para o aditivo G de concentração final 9420 mg/kg (concentração inicial 471mg/kg), para o aditivo T de concentração final 9300 mg/kg (concentração inicial 465 mg/kg) e para o aditivo W de concentração final 9480 mg/kg (concentração inicial 474 mg/kg) foram submetidos à análise de GPC e o sinal correspondente aos aditivos é confirmado no tempo de retenção de aproximadamente 6.7 minutos.

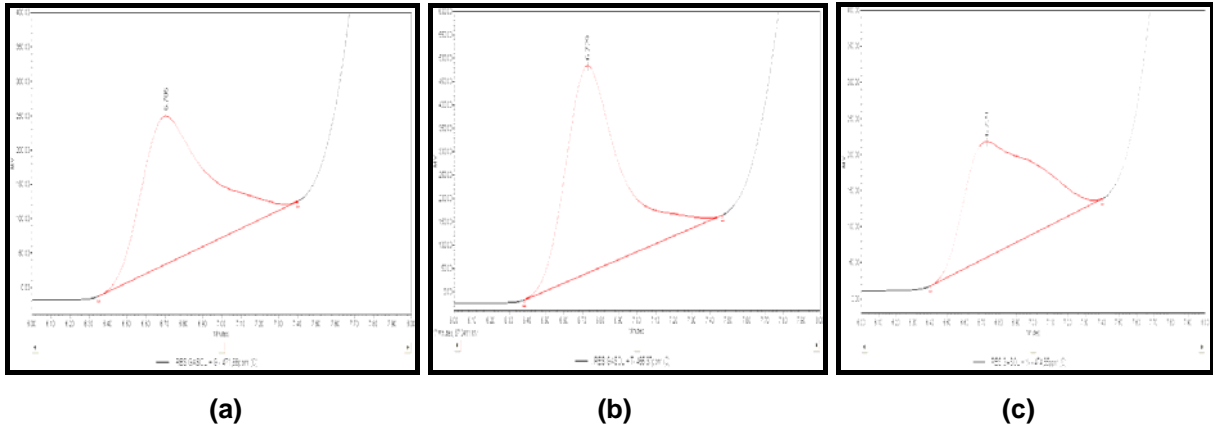


Figura 27 – Picos dos respectivos aditivos obtidos na análise de GPC: (a) aditivo G, (b) aditivo T e (c) aditivo W

Na Figura 28 são apresentados os cromatogramas obtidos pela análise por cromatografia de exclusão por tamanho das amostras de gasolina pré-concentradas pelo ensaio ASTM D86, com o aditivo T. Observa-se um crescimento do pico e consequentemente da sua área de acordo com o aumento da concentração de aditivo presente, o que torna este método potencialmente adequado para a determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolinas.

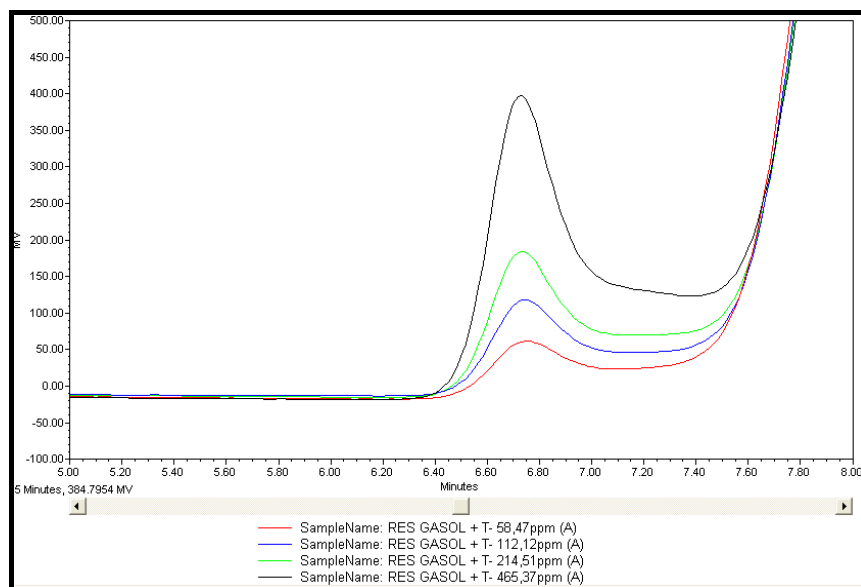


Figura 28 – Sobreposição dos picos do aditivo T em concentrações crescentes, das amostras de gasolina pré-concentradas com aditivo T

5.3.1 Preparação da curva de calibração

Na Tabela 8 são apresentadas as concentrações das amostras de gasolina preparadas com cada aditivo fornecido pela ANP e as concentrações correspondentes a um enriquecimento de 20 vezes da concentração do aditivo. Este enriquecimento foi obtido pela etapa da destilação (ASTM D86), já que são utilizados 100 mL de gasolina cujo resíduo resultante foi diluído até 5 ml com THF. As amostras de concentração enriquecida foram submetidas à análise de cromatografia de exclusão por tamanho.

Tabela 8 – Concentrações das amostras com os aditivos G, T e W para confecção das curvas de calibração

Aditivo G		Aditivo T		Aditivo W	
Concentração de aditivo na gasolina (mg/kg)	Concentração enriquecida de aditivo pela destilação (mg/kg)	Concentração de aditivo na gasolina (mg/kg)	Concentração enriquecida de aditivo pela destilação (mg/kg)	Concentração de aditivo na gasolina (mg/kg)	Concentração enriquecida de aditivo pela destilação (mg/kg)
48,1	962	58,5	1170	61,8	1236
104,2	2084	112,1	2242	101,5	2030
201,8	4036	214,5	4290	209,3	4186
471,7	9434	465,4	9308	474,8	9496

A Figura 29 apresenta as curvas de calibração obtidas para cada aditivo nas amostras pré-concentradas. Observa-se que os aditivos G e W se comportam de maneira semelhante, visto que os coeficientes angulares são muito parecidos. Já o aditivo T apresentou coeficiente angular muito diferente dos outros dois. Desta forma, é fundamental saber, qual aditivo foi adicionado à gasolina para então quantificá-lo com exatidão utilizando a curva de calibração apropriada.

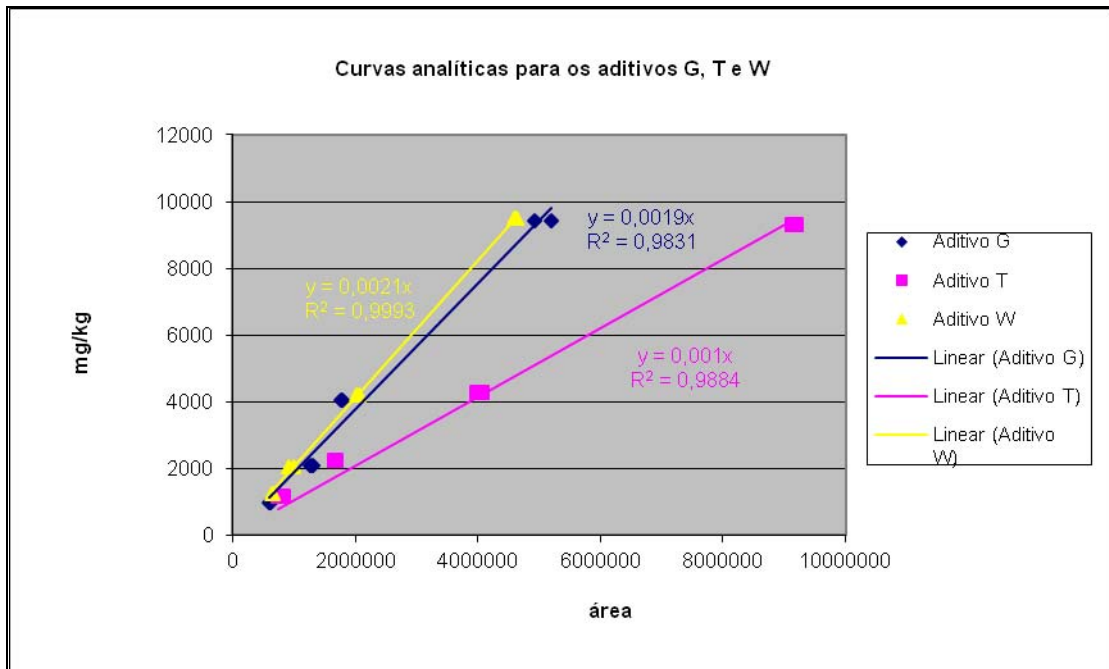


Figura 29 – Curvas de calibração obtidas pelas amostras de referência na faixa de concentração correspondente às obtidas nos resíduos de destilação

5.3.2 Aplicação do método

5.3.2.1 Aplicação do método em gasolinas aditivadas de referência

Foram preparadas, com os três aditivos fornecidos pela ANP, outras amostras de referência de gasolinas aditivadas em concentrações na faixa de 126 a 374 mg/kg, da ordem de grandeza das utilizadas na aditivação das gasolinas reais. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 9. Com exceção das análises das amostras W 139-1 e W 139-2, todas as outras foram realizadas sob condições de repetitividade, pois se utilizou o mesmo resíduo da destilação D86 (mesma amostra pré-concentrada) para a análise de GPC, sendo 11,2% o valor do maior desvio padrão relativo obtido. A análise da amostra W foi realizada sob condições de reprodutibilidade e o desvio padrão relativo obtido foi de 10,5%.

Em relação à diferença entre o resultado obtido pela curva de calibração correspondente a cada aditivo e o valor de referência calculado no preparado da amostra, encontrou-se um erro relativo de até 19%. Esse erro pode ser atribuído às várias etapas do método, que não puderam ser otimizadas neste trabalho.

Tabela 9 – Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolina aditivadas de referência

Código da amostra	Concentração de aditivo na gasolina (mg/Kg)	Concentração de aditivo após destilação D86 (mg/Kg)	Tempo de retenção (min)	Área	Concentração de aditivo no resíduo obtida pela curva correspondente no método proposto (a) (mg/Kg)	Média da concentração de aditivo no resíduo obtida pela curva correspondente (mg/Kg)	Desvio Padrão relativo (%)	Média da concentração de aditivo na gasolina obtida pela curva correspondente (mg/Kg)	Erro relativo (%) (b)																																																																																																								
G 169-1	169	3380	6.795	2040158	3876	3850	1,0	192	13,9																																																																																																								
G 169-1	169	3380	6.798	2012162	3823					G 256-1	256	5120	6.768	2966176	5636	5434	5,3	272	6,1	G 256-1	256	5120	6.769	2753665	5232	W 139-1	139	2780	6.786	1653241	3306	3079	10,4	154	10,8	W 139-2	139	2780	6.785	1425320	2851	T 126-1	126	2520	6.755	1977241	1977	2036	4,1	102	-19,2	T 126-1	126	2520	6.752	2094990	2095	T 126-2	126	2520	6.742	2057445	2057	2082	1,7	104	-17,4	T 126-2	126	2520	6.746	2106268	2106	T 179-1	179	3580	6.737	3993646	3994	4090	7,7	204	14,2	T 179-1	179	3580	6.732	4443607	4444	T 179-1	179	3580	6.742	3832498	3832	T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6	T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053	T 179-2	179
G 256-1	256	5120	6.768	2966176	5636	5434	5,3	272	6,1																																																																																																								
G 256-1	256	5120	6.769	2753665	5232					W 139-1	139	2780	6.786	1653241	3306	3079	10,4	154	10,8	W 139-2	139	2780	6.785	1425320	2851	T 126-1	126	2520	6.755	1977241	1977	2036	4,1	102	-19,2	T 126-1	126	2520	6.752	2094990	2095	T 126-2	126	2520	6.742	2057445	2057	2082	1,7	104	-17,4	T 126-2	126	2520	6.746	2106268	2106	T 179-1	179	3580	6.737	3993646	3994	4090	7,7	204	14,2	T 179-1	179	3580	6.732	4443607	4444	T 179-1	179	3580	6.742	3832498	3832					T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6	T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053	T 179-2	179					3580	6.741	3431696	3432				
W 139-1	139	2780	6.786	1653241	3306	3079	10,4	154	10,8																																																																																																								
W 139-2	139	2780	6.785	1425320	2851					T 126-1	126	2520	6.755	1977241	1977	2036	4,1	102	-19,2	T 126-1	126	2520	6.752	2094990	2095	T 126-2	126	2520	6.742	2057445	2057	2082	1,7	104	-17,4	T 126-2	126	2520	6.746	2106268	2106	T 179-1	179	3580	6.737	3993646	3994	4090	7,7	204	14,2	T 179-1	179	3580	6.732	4443607	4444	T 179-1	179	3580	6.742	3832498	3832					T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6	T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053	T 179-2	179	3580	6.741	3431696	3432																								
T 126-1	126	2520	6.755	1977241	1977	2036	4,1	102	-19,2																																																																																																								
T 126-1	126	2520	6.752	2094990	2095					T 126-2	126	2520	6.742	2057445	2057	2082	1,7	104	-17,4	T 126-2	126	2520	6.746	2106268	2106	T 179-1	179	3580	6.737	3993646	3994	4090	7,7	204	14,2	T 179-1	179	3580	6.732	4443607	4444	T 179-1	179	3580	6.742	3832498	3832					T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6	T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053	T 179-2	179	3580	6.741	3431696	3432																																								
T 126-2	126	2520	6.742	2057445	2057	2082	1,7	104	-17,4																																																																																																								
T 126-2	126	2520	6.746	2106268	2106					T 179-1	179	3580	6.737	3993646	3994	4090	7,7	204	14,2	T 179-1	179	3580	6.732	4443607	4444	T 179-1	179	3580	6.742	3832498	3832					T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6	T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053	T 179-2	179	3580	6.741	3431696	3432																																																								
T 179-1	179	3580	6.737	3993646	3994	4090	7,7	204	14,2																																																																																																								
T 179-1	179	3580	6.732	4443607	4444																																																																																																												
T 179-1	179	3580	6.742	3832498	3832					T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6	T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053	T 179-2	179	3580	6.741	3431696	3432																																																																																		
T 179-2	179	3580	6.738	4285160	4285	3923	11,2	196	9,6																																																																																																								
T 179-2	179	3580	6.739	4053224	4053																																																																																																												
T 179-2	179	3580	6.741	3431696	3432																																																																																																												

T 374-1	374	7480	6.721	7634674	7635	7108	10,5	355	-5,0
T 374-1	374	7480	6.727	6581019	6581				

(a) Resultado obtido pela curva correspondente ao aditivo analisado.

(b) O erro relativo é a diferença entre o valor obtido (experimentalmente) e o "valor de referência" dividido pelo "valor de referência".

5.3.2.2 Aplicação do método em amostras reais

Na Figura 30 são apresentados os cromatogramas obtidos dos resíduos da destilação de duas amostras reais de gasolinas aditivadas de concentração de aditivos desconhecida, de uma amostra de gasolina preparada com 200 ppm de aditivo W e de uma gasolina sem aditivo (branco). Observa-se que para as duas amostras reais analisadas a presença do aditivo foi confirmada.

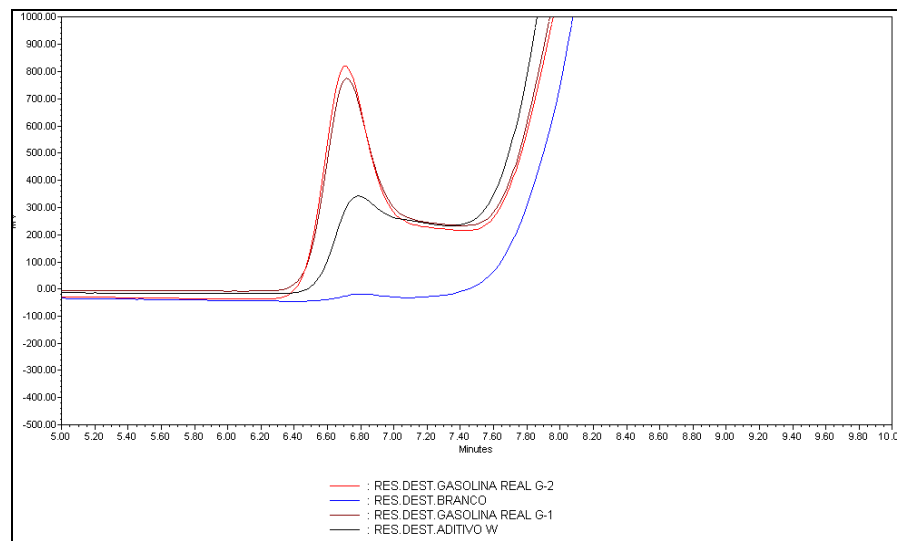


Figura 30 – Cromatogramas de GPC de amostras de gasolinas sem aditivo (azul), com 200 ppm de aditivo W (preto) e duas outras G1 e G2 (vermelho e violeta), de concentração desconhecida originalmente.

O método foi aplicado em 10 (dez) amostras reais de gasolina sem aditivos e em 18 (dezoito) amostras reais de gasolina com aditivos, ambas coletadas em postos revendedores no período de fevereiro a março de 2012. Nas tabelas 10 e 11 são apresentados os resultados obtidos dessas amostras.

Conforme pode ser visto na Tabela 10, os resultados das amostras de gasolina sem aditivo (brancos) apresentaram um pequeno sinal no tempo de retenção referente ao tempo de eluição dos aditivos, os quais ainda não tiveram sua composição identificada e cujas áreas corresponderam a valores menores que 11 mg/kg na amostra original [exceto para uma delas, cuja concentração foi 18 mg/kg (referente ao aditivo W)]. Para que o método proposto seja utilizado em seu atual estágio, deverá ser estabelecido, pela ANP, limite de concentração de aditivos detergentes/dispersantes acima do valor dos brancos, limite este que deverá garantir que os efeitos causados na gasolina possam ser considerados satisfatórios.

Observa-se na Tabela 11 que, das 18 amostras de gasolinas reais aditivadas analisadas, 2 (GCA 05 e 11) apresentaram concentração de aditivo menor que 10 mg/kg (concentração na amostra original referente ao aditivo W), assim como 03 delas (GCA 06, 10 e 27) apresentaram valores muito menores do que as demais, indicando a possibilidade de que essas gasolinas estejam sendo comercializadas sem os aditivos ou com concentração muito abaixo da média das demais. Com isso, essas gasolinas, além de não resultarem em benefícios aos motores dos veículos, também causam prejuízos ao consumidor, já que seus preços são normalmente maiores dos que as gasolinas comuns não aditivadas.

Com exceção das amostras já citadas e das GCA 31 e 32, todas as outras apresentaram concentrações de aditivos maiores que 200 mg/kg para o aditivo G e W e maiores que 100 mg/kg para o aditivo T, confirmando a presença de aditivos.

Tabela 10 – Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolinas comum reais (sem aditivos)

Código da amostra	Data da injeção	Concentração de aditivo na amostra (mg/Kg)	Tempo de retenção (min)	Área	Concentração de aditivo obtida pela curva "G" no resíduo da destilação (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "T" no resíduo da destilação (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "W" no resíduo da destilação (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "G" na amostra original (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "T" na amostra original (mg/Kg)	Concentração de aditivo obtida pela curva "W" na amostra original (mg/Kg)
GCC 16	03/03/2012	0	6.8	78395	149	78	165	7	4	8
GCC 17	03/03/2012	0	6.7	75160	143	75	158	7	4	8
GCC 19	03/03/2012	0	6.8	168768	321	169	354	16	8	18
GCC 21	03/03/2012	0	6.8	101462	193	101	213	10	5	11
GCC 27	03/03/2012	0	6.8	58646	111	59	123	6	3	6
GCC 28	06/03/2012	0	6.8	52231	99	52	110	5	3	5
GCC 32	06/03/2012	0	6.7	48503	92	49	102	5	2	5
GCC 33	06/03/2012	0	6.8	79376	151	79	167	8	4	8
GCC 35	06/03/2012	0	6.9	88000	167	88	185	8	4	9
GCC 40	08/03/2012	0	6.8	99843	190	100	210	9	5	10

Tabela 11 – Resultados obtidos pelo método proposto em amostras de gasolinas aditivadas reais de concentrações desconhecidas

Código da amostra	Data da injeção	Tempo de retenção (min)	Área	Concentração do aditivo no resíduo obtida pela curva "G" (mg/Kg)	Concentração do aditivo no resíduo obtida pela curva "T" (mg/Kg)	Concentração do aditivo no resíduo obtida pela curva "W" (mg/Kg)	Concentração do aditivo na amostra original obtida pela curva "G" (mg/Kg)	Concentração do aditivo na amostra original obtida pela curva "T" (mg/Kg)	Concentração do aditivo na amostra original obtida pela curva "W" (mg/Kg)
GCA 04	03/03/2012	6.7	3092404	5876	3092	6494	294	155	325
GCA 05	03/03/2012	6.8	97401	185	97	205	9	5	10
GCA 06	03/03/2012	6.7	391591	744	392	822	37	20	41
GCA 08	06/03/2012	6.8	2257003	4288	2257	4740	214	113	237
GCA 10	06/03/2012	6.8	332223	631	332	698	32	17	35
GCA 11	06/03/2012	6.7	49598	94	50	104	5	2	5
GCA 24	17/03/2012	6.8	2408032	4575	2408	5057	229	120	253
	27/03/2012	6.8	2191228	4163	2191	4602	208	110	230
GCA 25	17/03/2012	6.7	4443237	8442	4443	9331	422	222	467
	27/03/2012	6.7	4481161	8514	4481	9410	426	224	471
GCA 26	17/03/2012	6.8	2505297	4760	2505	5261	238	125	263
	27/03/2012	6.8	3025466	5748	3025	6353	287	151	318
GCA 27	17/03/2012	6.8	609379	1158	609	1280	58	30	64
	27/03/2012	6.8	866781	1647	867	1820	82	43	91
GCA 28	28/03/2012	6.7	2447851	4651	2448	5140	233	122	257
	28/03/2012	6.7	2025643	3849	2026	4254	192	101	213
GCA 30	28/03/2012	6.7	4511640	8572	4512	9474	429	226	474
	28/03/2012	6.7	3950685	7506	3951	8296	375	198	415

GCA 31	28/03/2012	6.8	1144585	2175	1145	2404	109	57	120
	28/03/2012	6.8	1095680	2082	1096	2301	104	55	115
GCA 32	28/03/2012	6.7	1063246	2020	1063	2233	101	53	112
	28/03/2012	6.7	1010914	1921	1011	2123	96	51	106
GCA 33	28/03/2012	6.8	2511665	4772	2512	5274	239	126	264
	28/03/2012	6.8	2486332	4724	2486	5221	236	124	261
GCA 36	28/03/2012	6.7	2782017	5286	2782	5842	264	139	292
	28/03/2012	6.7	3398337	6457	3398	7137	323	170	357
GCA 37	28/03/2012	6.8	2692116	5115	2692	5653	256	135	283
	28/03/2012	6.8	2481277	4714	2481	5211	236	124	261
GCA 38	28/03/2012	6.7	2561745	4867	2562	5380	243	128	269
	28/03/2012	6.7	2501901	4754	2502	5254	238	125	263

Como pode ser observado na Figura 31, para a maioria das amostras de gasolinas aditivadas, foi confirmada a presença de aditivos, com concentrações acima de 200 mg/kg (para os aditivos G e W) e 100 mg/kg (para aditivo T)

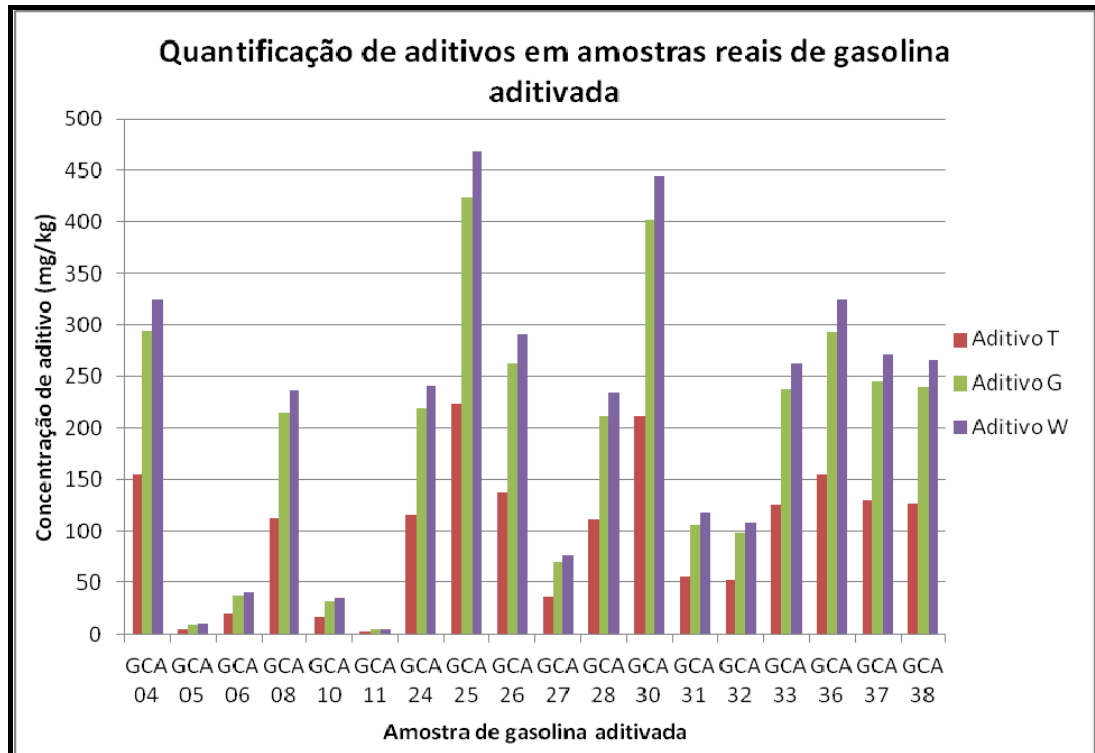


Figura 31 – Apresentação dos resultados obtidos nas 18 amostras de gasolinas reais aditivadas de acordo com a tabela 11

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho desenvolveu um método simples, prático, rápido e executável em campo para identificação semiquantitativa de biodiesel na mistura biodiesel:óleo diesel, na faixa de 0 a 6% de biodiesel. Com a utilização da extração em fase sólida separou-se primeiramente o biodiesel (e óleo vegetal, caso presente) do óleo diesel, de forma a concentrá-lo para posterior identificação através do teste do ácido hidroxâmico.

Com a utilização de sete amostras de referência da mistura BX, sendo $X = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ cujas concentrações foram confirmadas pelo método de referência [infravermelho médio (EN 14078)] da Resolução ANP N°65 de 09 de dezembro de 2011, construiu-se uma tabela padrão de cores, utilizável para a análise semiquantitativa do percentual de biodiesel em B5, já que a intensidade da cor formada pelo complexo hidroxamato férrico é proporcional ao teor de biodiesel presente na amostra.

De acordo com a coloração observada em relação à tabela padrão de cores foi possível determinar a ordem de grandeza da concentração de biodiesel, com desvio de cerca de 1%, permitindo uma rápida verificação, já em campo, se a amostra está fora dos limites da especificação.

O método proposto foi aplicado em 33 amostras de óleos diesel (BX), do tipo B S500 e S1800, contendo diferentes concentrações de biodiesel, de forma a comparar os resultados obtidos pelo método proposto com aqueles obtidos pelo método de referência EN14078. Demonstrou-se através do teste t de Student (presumindo variâncias equivalentes), que os métodos podem ser considerados equivalentes, com 95% de confiança.

Observou-se também que, a presença do corante no óleo diesel não interfere na aplicação deste método, pois as amostras de óleo diesel S1800 (15, 29, 31, 32 e 33) apresentaram resultados satisfatórios.

O trabalho também desenvolveu método, adaptável a utilização em campo, para verificar a presença de óleo vegetal no óleo diesel aditivado com biodiesel (atualmente B5). Após a realização da primeira extração em fase sólida com fase estacionária sílica (EFS₁), a fração composta de biodiesel e eventualmente óleo vegetal, foi submetida à outra extração em fase sólida com fase estacionária aminopropil (EFS₂) para separação desta mistura. O teste do ácido hidroxâmico foi

aplicado em ambas às frações para confirmação da presença de ésteres, sendo satisfatório para indicar adulteração a partir de 1% de óleo vegetal em B5.

Para sua aplicação no campo, as etapas de utilização do manifold de extração em fase sólida e de evaporação dos solventes com nitrogênio deverão ser substituídas, respectivamente, pela utilização manual de êmbolos e pela utilização do bloco digestor, cujos resultados preliminares demonstraram-se viáveis.

A amostra identificada no campo como potencialmente adulterada com óleo vegetal poderá ser encaminhada para laboratórios especializados para confirmação com técnicas analíticas mais precisas, como a cromatografia líquida com detector de ultravioleta.

Neste sentido, ambos os métodos (a identificação semiquantitativa do percentual de biodiesel no óleo diesel e a identificação da presença eventual do óleo vegetal na mistura) mostraram-se potencialmente eficazes para análise em campo, tanto pela praticidade, quanto pela rapidez. Além disso, a utilização de materiais e reagentes de baixo custo e de baixa toxicidade tornam os métodos ainda mais promissores.

Este trabalho também desenvolveu método para quantificação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina, pela técnica de cromatografia de exclusão por tamanho, com detector convencional de índice de refração, utilizando o resíduo obtido na destilação ASTM D86, para concentração dos aditivos.

Observou-se que os três aditivos fornecidos pela ANP, G, T e W são detectados no mesmo tempo de retenção, 6,7 minutos (nas condições utilizadas neste trabalho). Para cada aditivo foi construída uma curva de calibração com coeficientes lineares satisfatórios, tendo sido constatado que os aditivos apresentaram fatores de resposta diferentes, especialmente o aditivo T.

Com relação à precisão do método, foi obtido como maior desvio padrão relativo o valor de 11,7%. Já com respeito à exatidão, o maior erro relativo obtido foi de 19%, mas deve ser considerado que o método constitui-se de várias etapas, que não foram otimizadas.

Observou-se que as amostras de gasolinas comuns, sem a presença do aditivo (branco), apresentaram um pequeno sinal na região do aditivo, correspondendo a valores menores que 11 mg/kg na amostra original [exceto para uma delas, cuja concentração foi 18 mg/kg (referente ao aditivo W)].

Foi constatada a presença de aditivos na maioria das gasolinas aditivadas advindas de postos de abastecimento. Das 18 amostras analisadas conforme o método proposto, 72% apresentaram concentração de aditivo maior que 100 mg/kg para os aditivos G e W. Entretanto, para 28 % das amostras há a possibilidade delas estarem sendo comercializadas sem os aditivos ou com concentração muito abaixo da média das demais, o que pode resultar em fraude ao consumidor e, além disso, pode não trazer os benefícios esperados aos motores dos veículos.

O método proposto para determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina, a partir do resíduo da destilação (ASTM D86) e através da cromatografia de exclusão por tamanho (GPC), acoplado ao detector de índice de refração demonstra ser muito promissor, pela facilidade de execução, vindo suprir uma lacuna, pela inexistência de método específico para tal finalidade. No entanto, para obtenção de resultados mais precisos e exatos, as etapas do método necessitam ser otimizadas.

7. PROPOSTAS FUTURAS

Os resultados obtidos pelos métodos propostos neste trabalho motivam a realização de novas investigações, haja vista a grande possibilidade de suas aplicações. De forma a tornar a aplicação destes métodos ainda mais promissora, são listadas abaixo algumas propostas para trabalhos futuros que, se implementadas, certamente trarão resultados muito positivos, são elas:

- Otimização da separação do biodiesel e óleo vegetal na EFS₂;
- Criação de uma tabela padrão de cores para a identificação semiquantitativa do óleo vegetal no óleo diesel, assim como existe para o ensaio de corrosão à lâmina de cobre (ASTM D130) e que foi proposta neste trabalho para identificação semiquantitativa de diesel em óleo diesel;
- Investigar a natureza do "branco" nos resíduos de destilação;
- Otimização das etapas do método de determinação de aditivos proposto e aplicação em mais amostras de outros aditivos e mais gasolinas aditivadas reais.
- Aplicação do método de identificação e quantificação de aditivos (detergentes e dispersantes) presentes no resíduo da destilação ASTM D86 da gasolina utilizando 2 ou 3 colunas de GPC em série, de forma a possibilitar a separação e a identificação dos aditivos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K. **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines**. Progress in Energy and Combustion Science, v.33, p.233-271, 2007;

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP N°38 de 09 de dezembro de 2009 (DOU 10 de dezembro de 2009)**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 26 de maio de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP N°57 de 20 de outubro de 2011 (DOU 21 de outubro de 2011)**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 02 de junho de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP N°65 de 09 de dezembro de 2011 (DOU 12 de dezembro de 2011)**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 13 de janeiro de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **VII Seminário de avaliação do mercado de derivados de petróleo e biocombustíveis**. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Consultado em 26 de maio de 2012.

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – ANP. **A evolução dos biocombustíveis**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Consultado em 13 de janeiro de 2011 e 01 de novembro de 2011.

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – ANP. **Boletim mensal da qualidade dos combustíveis líquidos automotivos brasileiros (setembro/2011 e abril/2012)**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Consultado em 01 de outubro de 2011 e 20 de agosto de 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM D86. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.** 2011.

ANDRADE, D. F. **Caracterização de biodiesel através da separação dos constituintes por cromatografia líquida.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

BONDIOLI, P., DELLA BELLA, L. **The evaluation of biodiesel quality in commercial blends with diesel fuel.** La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, v.80, p.173–176, 2003.

BONDIOLI, P.; LANZANI, A.; FEDELI, E. **Vegetable oil derivatives as diesel fuel substitutes. Analytical aspects. Note 4: determination of biodiesel and diesel fuel in mixture.** La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, v.LXXI, p.287-289, 1994.

BRAUER, S. J.; MIIN, T. T. **Method for quantitatively determining detergent fuel additives in fuel samples.** 2132806 (Canadá), 23 de setembro de 1994.

CAIRES, A. R. L.; LIMA, V. S.; OLIVEIRA, S. L. **Quantification of biodiesel content in diesel/biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock.** Renewable Energy , v.46, p.137-140, 2012.

COLAIOCCO, S.; LATTANZIO, M. **Determination of Additives in Gasoline by SEC Coupled to a Light-Scattering Detector-Chemometrics Application.** Journal High Resolution Chromatography, v.18, p.397-388, 1995.

CORREA, R. A.; TAVARES, M. G. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. **Determinação do teor de biodiesel em diesel.** Disponível em: [http:// www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br). Consultado em: 24 abril 2010.

COSTA NETO, C. **Análise Orgânica – Métodos e Procedimentos para Caracterização de Organoquímicos.** Editora UFRJ, v.1, p.510, 2004.

ETHYL CORPORATION. FEDOROVA, G. V. **Método analítico para detecção e quantificação de aditivos de combustível**. PI0400082-0A (Brasil), 21 janeiro 2004.

EUROPEAN STANDARD EN 14078. **Liquid Petroleum Products – Determination of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) in Middle Distillates – Infrared Spectroscopy Method**. 2009.

FAGUNDES, F. P.; SILVA, A. S.; SOUTA, C. R. O.; GARCIA, R. B.; COSTA, M. **Utilização de técnicas espectroscópicas na determinação do percentual de biodiesel em misturas binárias com o diesel**. 4º PDPERO (Campinas, SP), 2007. Disponível em <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/index.htm>. Consultado em 05 de dezembro de 2011.

FARIA, R. C. M., RESENDE, M. J. C., PINTO, A. C. **Quantificação de Misturas Biodiesel/Diesel: Desenvolvimento, Validação e Aplicação de uma Nova Metodologia Empregando Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massas**. 4º PDPERO (Campinas, SP), 2007. Disponível em <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/index.htm>. Consultado em 05 de dezembro de 2011.

FEIGL, F. **Spot Tests in Organic Analysis**, Editora Elsevier, v.7, p.212-214, 1966.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. **Determination of Biodiesel and Triacylglycerols in Diesel Fuel by LC**. *Chromatographia*, v.62, p.115-119, 2005.

JORNAL BRASILCOM EM AÇÃO. **Aditivação total da gasolina é pauta de reuniões da ANP**. Ano II, v.5, p.4-5, 2011. Disponível em: http://www.brasilcom.com.br/informativos/janeiro_junho_2011.pdf. Consultado em 26 de maio de 2012.

KNOTHE G. **Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and 1H**

nuclear magnetic resonance spectroscopy. Journal of the American Oil Chemists Society, n. 10, v.78, p.1025-1028, 2001.

KNOTHE, G. **Biodiesel and Renewable Diesel: A Comparison.** Progress in Energy and Combustion Science, v.36, p.364-373, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel.** Editora Blucher, 1ª edição, 2006.

LABORATÓRIO DE COMBUSTÍVEIS E DERIVADOS DE PETRÓLEO, ESCOLA DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. GIMENES, C.; D'AVILA, L. A. **Processo para identificação de aditivos detergentes/dispersantes em combustíveis e óleos lubrificantes e kit para a realização do ensaio.** Patente em fase de depósito (Brasil), 2012.

MEDEIROS, A. R. B. **Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva.** Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A.; NETO, P. R. C.; PEPE, I. M. **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, n°4, 2011.

MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Resolução MAPA N°01 de 31 de agosto de 2011 (DOU 01 de setembro de 2011).** Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/legislação>. Acesso em 11 de julho de 2012.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M. FERREIRA, A. G. **Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by 1H NMR.** Fuel, v.88, p.691-696, 2009.

NORMA BRASILEIRA NBR 15568. **Biodiesel – Determinação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.** 2008.

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.

OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P.; RUBIM, J. C. **Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR–ATR and FTNIR spectroscopies.** *Talanta*, v.69. p.1278–1284, 2006.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. **Produtos Automotivos: Gasolina Aditivada.** Disponível em: <http://www.br.com.br>. Consultado em 03 de setembro de 2011.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO G.M.G.S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO, J.G.A.F.; TEIXEIRA, L.S.G. **Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration.** *Microchemical Journal*, v. 82, p.201-206, 2006.

SAAD, E. B. **Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2005.

SHENZHEN RUNHEMA INDUSTRY CO LTD. MINGXING, F.; GUOQING, L.; LILI, W. **Method for separating and measuring cleaning agent in gasoline.** CN 1673737A (China), 22 março 2004.

APÊNDICES

Apêndice A

Trabalho intitulado “Ensaio simples e prático para a identificação semiquantitativa do biodiesel em diesel”, apresentado sob forma de pôster durante o X Seminário de Química da Petrobras, no período de 09 a 11 de novembro de 2010, na Universidade Petrobras, Rio de Janeiro.

Trabalho intitulado “Desenvolvimento de método simples e prático para identificação semiquantitativa do biodiesel em diesel em campo” apresentado sob forma oral no 4º Seminário de laboratório do IBP, no período de 16 a 17 de maio de 2012, no auditório da FIRJAM, Rio de Janeiro.

Apêndice B

Trabalho intitulado “Método para determinação de aditivos detergentes/dispersantes em gasolina por cromatografia de exclusão por tamanho com detector convencional de índice de refração” submetido e aceito para apresentação oral no XX Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva- SIMEA 2012, no período de 24 a 25 de setembro de 2012, no Hotel Sheraton WTC, São Paulo.