

DESENVOLVIMENTO DE ENSAIO PARA ANÁLISE QUALITATIVA DE BIODIESEL EM MISTURAS DIESEL-BIODIESEL PARA APLICAÇÃO EM POSTOS REVENDEDORES DE COMBUSTÍVEIS**Marcos A. A. Silva, Adhane T. D. Borges e Nelson R. Antoniosi Filho***

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, C.P. 131, 74001-970 Goiânia – GO, Brasil

Recebido em 22/06/2015; aceito em 27/08/2015; publicado na web em 26/10/2015

DEVELOPMENT OF AN ASSAY FOR QUALITATIVE ANALYSIS OF BIODIESEL IN DIESEL-BIODIESEL BLENDS TO BE APPLIED IN PETROL STATIONS. In this study, we developed a method for the visual detection of biodiesel in petrodiesel-biodiesel (BX) blends through the aminolysis of the methyl or ethyl esters of fatty acids that are found in biodiesel and that are absent from diesel and vegetable oils. This method is based on three reactional stages, which produce a dark red and easily visualized complex in the presence of biodiesel. In the absence of biodiesel, there is no dark red coloring, whereas in the presence of diesel or vegetable oil, there is a light red to yellow coloring. This simple, practical, inexpensive, and effective procedure may be applied by petrol stations to guarantee to consumers and resellers the presence of biodiesel in diesel blends, regardless of the BX blend's initial coloring or of the sulfur found in the diesel. In short, it ensures a safe fuel tank fill-up with BX blend.

Keywords: diesel-biodiesel blends; petrol station; quality control.

INTRODUÇÃO

Diferentes alternativas tais como microemulsão, craqueamento e transesterificação têm sido utilizadas para modificar quimicamente óleos vegetais para a produção de biocombustível,¹⁻⁴ sendo esta última opção a que se tornou mais viável, visto que o processo é relativamente simples, promovendo a obtenção de um biocombustível, denominado de biodiesel, cujas propriedades são similares às do diesel.⁵ Assim, biodiesel é quimicamente definido como ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos proveniente da reação alcoólise de triacilglicerídeos com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador.⁶

O uso de biodiesel como combustível alternativo ao diesel tem recentemente se tornado atraente devido a seus benefícios ambientais, econômicos e sociais, e por isso tem sido adicionado ao diesel sem a necessidade de modificações dos motores do ciclo diesel.⁷ Do ponto de vista mercadológico, o biodiesel puro é referido como B100 ou somente biodiesel, enquanto as misturas diesel-biodiesel são designadas por BX, sendo X a porcentagem volumétrica de biodiesel misturado ao óleo diesel.⁸

No Brasil, a venda de mistura BX é obrigatória em todos os postos combustíveis que revendem óleo diesel. Como em vários países, no Brasil os percentuais de biodiesel em óleo diesel têm aumentado sucessivamente, onde iniciou-se pela mistura B2 e durante uma maior parte do tempo houve o uso da mistura B5, e atualmente é autorizado o uso da mistura B7.⁹ Os resultados demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem até mesmo quantidades superiores de biodiesel em diesel.

Diferentemente do biodiesel, algumas propriedades físico-químicas de óleos vegetais limitam sua utilização diretamente em motores a diesel, principalmente devido à alta viscosidade, baixa volatilidade, elevado grau de índice de ácidos graxos livres, e seu caráter poli-insaturado.¹⁰⁻¹² Tais limitações implicam em alguns problemas graves nos motores, bem como em uma combustão incompleta e que pode gerar acroleína.¹³ Com a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao óleo diesel comercial, eventuais adulterações podem ocorrer principalmente pela adição de óleos vegetais a mistura BX, ou por meio da adição de um teor de biodiesel menor que o obrigatório. Para inibir esses tipos

de fraudes, e tantas outras possíveis que prejudicam o consumidor e o mercado de biocombustíveis, é necessário a utilização de técnicas e/ou procedimentos que auxiliem no controle de qualidade desse combustível.¹⁴⁻¹⁷ Entretanto, todas essas técnicas são de determinação quantitativa, dispendem elevado tempo para emissão do resultado final e não possibilitam a obtenção de um resultado rápido ao consumidor, tal como é feito atualmente no Brasil para o teor de etanol em gasolina, em que o ensaio é realizado no posto de combustível.¹⁸

No Brasil, somente no ano de 2014, de um total de 83.359 amostras de diesel coletadas pelo órgão fiscalizador, 2.203 amostras (representando uma porcentagem de 2.6%) apresentaram não conformidades. Dentre estas não conformidades, aproximadamente 21% foram em relação ao teor obrigatório de biodiesel em diesel. Portanto, o controle de qualidade do biodiesel e suas misturas com diesel é uma etapa determinante para garantir a confiabilidade da produção e uso de biodiesel.¹⁹ Ademais, o consumidor tem o direito de ter atestada in loco a qualidade do combustível que está adquirindo, tal como é feito para a gasolina para a qual o consumidor ou o próprio órgão fiscalizador pode exigir a realização de alguns ensaios de qualidade nos postos combustíveis, e desse modo já no próprio estabelecimento verificar ou não uma possível irregularidade.

Assim, visando propiciar maior segurança ao revendedor e ao consumidor, neste trabalho foi desenvolvido um procedimento simples, rápido e barato para identificação qualitativa da presença de biodiesel na mistura diesel-biodiesel comercializadas em postos revendedores de combustíveis automotivos, para que todo e qualquer consumidor ou órgão fiscalizador possa verificar se a mistura BX que está sendo comercializada realmente contém biodiesel. O procedimento ocorre em 03 (três) etapas rápidas de fácil execução, que gera uma fase de coloração avermelhada na presença de biodiesel. Devido a suas diversas vantagens espera-se que essa metodologia seja utilizada nos postos revendedores de combustíveis como visando o controle de qualidade das misturas BX.

PARTE EXPERIMENTAL**Amostras e reagentes**

Os reagentes usados tais como ácido clorídrico (HCl 37%),

*e-mail: nelson@quimica.ufg.br

cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de sódio (NaCl), nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), nitrato cúprico ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) foram de grau ACS da Tedia Brazil. Água deionizada ($18 \Omega \text{ cm}^{-2}$) obtida por sistema Mili-Q e etanol (99,5% - Tedia) foram usados para preparação dos reagentes.

Biodiesel metílico de soja e sebo bovino e óleo diesel A (isento de biodiesel) contendo 500 ppm de enxofre (S500) foram fornecidos pela ALE (Ale Combustíveis S.A., Goiânia, GO, Brasil). Foi utilizada a amostra de óleo diesel A S500 tal como recebida e após destilação para remoção de corante avermelhado. Tal destilação visa simular o uso de misturas BX produzidas com óleo diesel isento de corante, tais como os óleos diesel A S10. Óleo de soja refinado (Granol, Anápolis, GO, Brasil) foi obtido comercialmente e usado como recebido. Uma amostra comercial de mistura B5 produzida com óleo diesel S500 e, portanto, de coloração vermelha, foi adquirida em posto revendedor de Goiânia (Goiás-Brasil). Uma amostra de biodiesel etílico de soja também foi empregada para avaliação da influência do grupo alquila do éster de ácido graxo nos resultados de identificação visual da presença de biodiesel em óleo diesel.

Preparo de amostras

Todas as amostras foram preparadas em balões volumétricos calibrados de 100 mL. As misturas volumétricas preparadas para serem avaliadas foram as seguintes: mistura de 5,0% de biodiesel metílico em óleo diesel S500; mistura de 5,0% de biodiesel metílico em óleo diesel destilado; mistura de 5,0% de óleo de soja em óleo diesel com 500 ppm de enxofre; mistura de 5,0% de óleo de soja em óleo diesel destilado. Amostras de diesel A S500 intacta e após destilação, bem como uma mistura B5 comercial, também foram utilizadas.

Preparo de reagentes

Foram preparadas as seguintes soluções, assim numeradas, utilizadas na aplicação do ensaio qualitativo: (1) Solução etanólica de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (2) Solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) $6,0 \text{ mol L}^{-1}$; (3) Solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 5,0% (m v^{-1}); (5) Também, para obter um melhor resultado em termos visuais na coloração do complexo formado pela reação do ácido hidroxâmico, foram realizados testes utilizando solução aquosa de nitratos de diferentes metais na realização do ensaio, sendo estes: nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), e de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), todos a 5,0% (m v^{-1}).

Desenvolvimento do ensaio

A metodologia analítica qualitativa aplicada neste trabalho é baseada em ensaio clássico para determinação de ésteres,²¹⁻²³ o qual baseia-se na reação dos ésteres com o cloridrato de hidroxilamina em meio alcalino, ilustrada na Figura 1. Nesta reação os ésteres são convertidos em sais alcalinos do ácido hidroxâmico, os quais sofrem complexação com íons ferro (III), gerando um complexo colorido.²⁰ Este procedimento é aplicado especificamente para determinação qualitativa de ésteres produzidos com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), entretanto o método foi adaptado tanto para a aplicação qualitativa quanto quantitativa.^{21,22}

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de complexação foi avaliada com o uso de nitratos de ferro, cobre e níquel, visando avaliar se é possível obter complexos de diferentes cores, além do vermelho produzido pelo ferro. Os

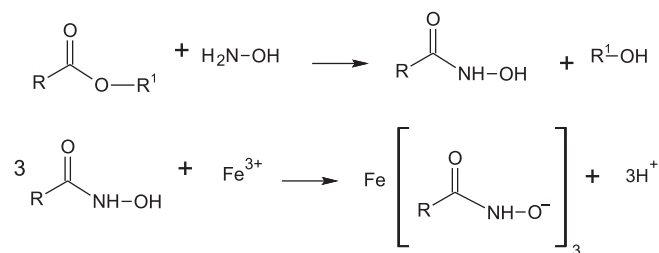


Figura 1. Reações envolvidas na determinação visual de biodiesel em óleo diesel

resultados obtidos mostraram que somente a reação com íons $\text{Fe}(\text{III})$ apresentou-se adequada em termos visuais.

Assim, o procedimento, utilizando $\text{Fe}(\text{III})$ como agente complexante, envolveu a execução de reações que proporcionam a formação de complexo colorido de hidroxamato férrico, diferenciando visualmente a presença dos ésteres alifáticos de ácidos graxos (metílicos ou etílicos) presentes no biodiesel e ausentes na fração de diesel com composição predominantemente de compostos de 80% de hidrocarbonetos alifáticos seguidos de cerca de 20% de aromáticos,²⁴ os quais não interferem na reação de formação dos complexos.

Também foram avaliadas as proporções entre as soluções utilizadas na reação de complexação a fim de se obter a melhor resposta em termos de cor da solução. A melhor resposta foi observada quando se utilizou solução etanólica de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção volumétrica de 5:1, respectivamente. A resposta obtida utilizando tais soluções misturadas ou separadamente foram as mesmas, e dessa maneira optou-se por preparar uma única solução, propiciando assim um experimento mais rápido pela eliminação de uma etapa de reação.

Outro resultado observado pelos testes realizados é que a presença ou ausência da solução de cloreto de sódio (NaCl) a 5% não influencia qualitativamente na reação e, assim sendo, o uso de tal solução foi dispensado no procedimento experimental.

Assim, determinou-se a utilização de três soluções acondicionadas em ampolas denominadas A, B e C, levando em conta a praticidade, a rapidez da realização do ensaio, e o custo dos reagentes. A seguir são apresentadas as soluções e seus volumes utilizados no procedimento experimental:

(1) **Ampola A** – ampola de 10 mL contendo 5 mL de solução etanólica de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mL de solução aquosa de NaOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, na proporção volumétrica de 5:1, gerando 6 mL de reagente. Essa solução contida na ampola tem validade de 6 meses sob temperatura ambiente.

(2) **Ampola B** – ampola de 10 mL contendo 5 mL de solução aquosa de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução contida na ampola tem validade de 1 ano sob temperatura ambiente.

(3) **Ampola C** – ampola de 5 mL contendo 1 mL de solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 5,0% (m v^{-1}). Essa solução contida na ampola tem validade de 1 ano sob temperatura ambiente.

Essas soluções podem ser comercializadas em ampolas ou armazenadas em pequenos frascos, aumentando assim a praticidade do ensaio, e também evitando o contato direto entre as soluções e a pessoa que manipulará as mesmas.

Desta forma, o ensaio de determinação visual da presença de biodiesel em misturas BX tem origem no seguinte procedimento:

Em um tubo de ensaio autoclavável de 15 mL adiciona-se 5 mL de amostra (notadamente uma mistura BX) e todo o conteúdo da mistura reacional contida na ampola A. O tubo de ensaio é fechado e agitado manualmente e vigorosamente por 10 s. Em seguida o tubo de ensaio é aberto e adiciona-se todo o conteúdo da mistura

reacional contida na ampola B. O tubo de ensaio é fechado e agitado manualmente e vigorosamente por 10 s. Em seguida o tubo de ensaio é aberto e adiciona-se todo o conteúdo da mistura reacional contida na ampola C. O tubo de ensaio é fechado e agitado manualmente e vigorosamente por 10 s. Espera-se ocorrer a separação de fases e faz-se a avaliação da coloração da fase superior.

A Figura 2 mostra o resultado obtido nas duas primeiras etapas de reação com a adição dos reagentes das ampolas A e B. A numeração presente no tubo diferencia-se pela quantidade de biodiesel ou de óleo vegetal adicionado no óleo diesel S500 destilado, ou seja, isento de corante.

O tubo (1) é composto de 5,0% de biodiesel em óleo diesel destilado, o tubo (2) de 5,0% de óleo de soja em óleo diesel destilado e o tubo (3) de 0% de biodiesel em óleo diesel destilado.

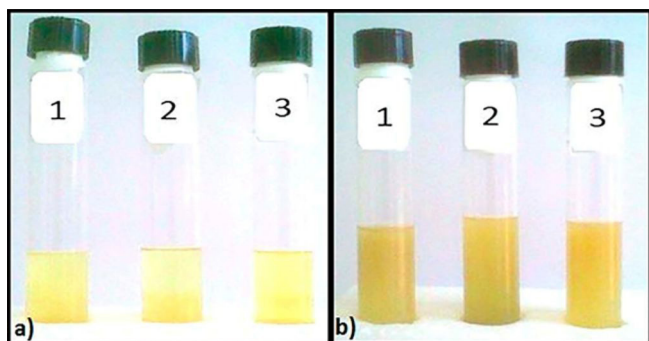


Figura 2. a) Primeira e b) segunda etapa da reação de identificação visual de biodiesel em óleo diesel isento de corante vermelho

A primeira etapa de reação consiste na adição do reagente A à mistura BX, formando assim, em (a), um sal alcalino de hidroxamato de sódio nos tubos em que o biodiesel está presente. Procedeu-se com subsequente adição do reagente contido na ampola B, o qual faz com que o sal de hidroxamato seja convertido a ácido hidroxâmico, o que provoca um brando aquecimento do tubo de ensaio devido a reação ser exotérmica. Até a etapa de adição do reagente B não é observada nenhuma modificação visual que permita distinguir a presença de biodiesel, já que o ácido hidroxâmico formado não apresenta coloração.

A Figura 3 apresenta o resultado após a adição do reagente C na amostra de óleo diesel com elevado teor de enxofre (500 ppm), submetido a destilação. O tubo (1) é composto de 5,0% de biodiesel em óleo diesel isento de corante; o tubo (2) de 5,0% de óleo de soja em óleo diesel S500 contendo corante vermelho e o tubo (3) é 0% de biodiesel em óleo diesel isento de corante.

Observa-se na Figura 3 que precisamente logo após a adição do reagente contido na ampola C forma-se uma coloração vermelha escura intensa no tubo de ensaio contendo biodiesel. Isso ocorre devido à formação do complexo de hidroxamato férrico durante a reação de complexação do ácido hidroxâmico com íons Fe(III), o que confirma a presença de biodiesel na mistura B5 produzida com óleo diesel isento de corante vermelho (Vide Tubo 1b).

Já no tubo de ensaio contendo óleo vegetal observa-se uma coloração alaranjada (vide Tubo 2b). Vale observar que óleos vegetais apresentam traços de monoacilglicerídeos, os quais podem interagir com íons ferro (III); entretanto estes são predominantemente constituídos de triacilglicerídeos que por impedimento espacial não sofrem a reação de complexação.

No tubo de ensaio 3b, o qual contém somente óleo diesel isento de corante, não houve mudança de coloração pela adição do reagente C, obtendo-se apenas uma coloração levemente amarelada, pouco diferente da coloração da solução quando da adição do reagente

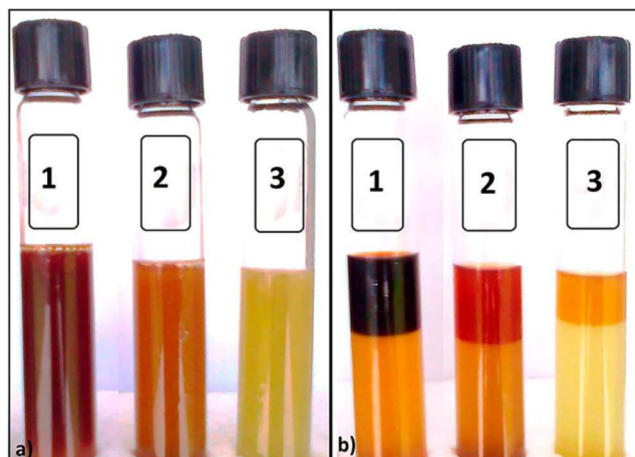


Figura 3. Aspecto do sistema reacional: a) imediatamente após a adição do reagente da ampola C, b) após a separação de fases

contido na ampola B, o que indica que a amostra está isenta de biodiesel, ou seja, de alquil ésteres de ácidos graxos capazes de formar hidroxamatos férricos de ácidos graxos.

A Figura 4a apresenta o resultado imediatamente após a adição do reagente C na amostra de óleo diesel com elevado teor de enxofre (500 ppm), não submetido à destilação, para verificar se a coloração avermelhada da mesma mascara o resultado. O tubo (1) é composto de 5,0% de biodiesel em óleo diesel S500 contendo corante vermelho; o tubo (2) de 5,0% de óleo vegetal em óleo diesel S500 contendo corante vermelho e o tubo (3) óleo diesel S500 contendo corante vermelho.

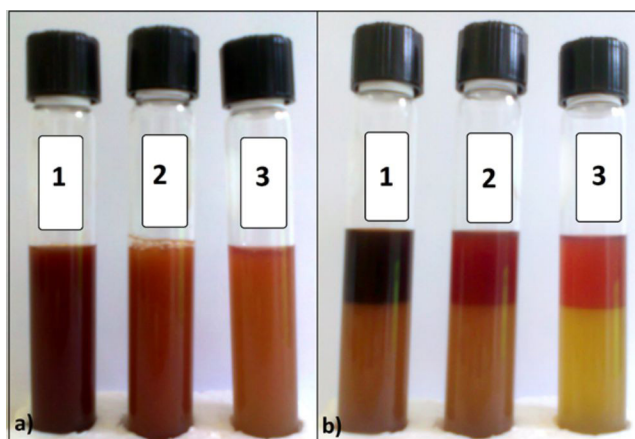


Figura 4. Terceira etapa da reação de identificação visual de biodiesel em óleo diesel contendo corante vermelho (a – antes da separação de fases, b – após separação de fases)

Após ocorrer a separação de fases evidenciou-se a formação de uma fase aquosa inferior e a formação de uma fase superior de menor polaridade. Observa-se que, conforme ocorre a separação de fases, a amostra contendo biodiesel apresenta uma coloração vermelha escura, diferentemente da amostra contendo óleo de soja que apresenta coloração vermelho claro e da amostra contendo somente óleo diesel que apresenta coloração vermelho claro menos intenso que a amostra contendo óleo de soja.

Assim, a coloração vermelho escuro obtida no ensaio desenvolvido ocorre tanto para misturas BX que contém ou que são isentas de corante vermelho. Adicionalmente, testou-se a metodologia desenvolvida para a avaliação da presença de biodiesel etílico de soja em óleo diesel e os resultados foram similares ao obtido para biodiesel metílico de soja e sebo bovino.

Não se recomenda o uso da metodologia simplificada aqui desenvolvida para a determinação quantitativa do teor de biodiesel em óleo diesel, ou mesmo de uma mistura ternária (diesel-biodiesel contaminado com óleo vegetal), já que tal método é aplicável apenas como um ensaio de detecção visual. A determinação quantitativa dessa metodologia envolve outras etapas de reação, bem como o uso de espectrofotometria de UV-Visível.^{21,22}

Assim, de forma ilustrativa, o procedimento experimental está representado no fluxograma da Figura 5. A amostra analisada por esse procedimento pode ser adicionada a um tubo de ensaio, o qual apresentará uma indicação do volume da mistura da amostra que deve ser utilizado (5 mL), e os reagentes utilizados deverão estar em disponíveis em ampolas ou frascos com volumes definidos, propiciando assim maior rapidez e facilidade da execução do ensaio, o que permite com que este seja realizado até mesmo por profissionais sem formação específica para tal.

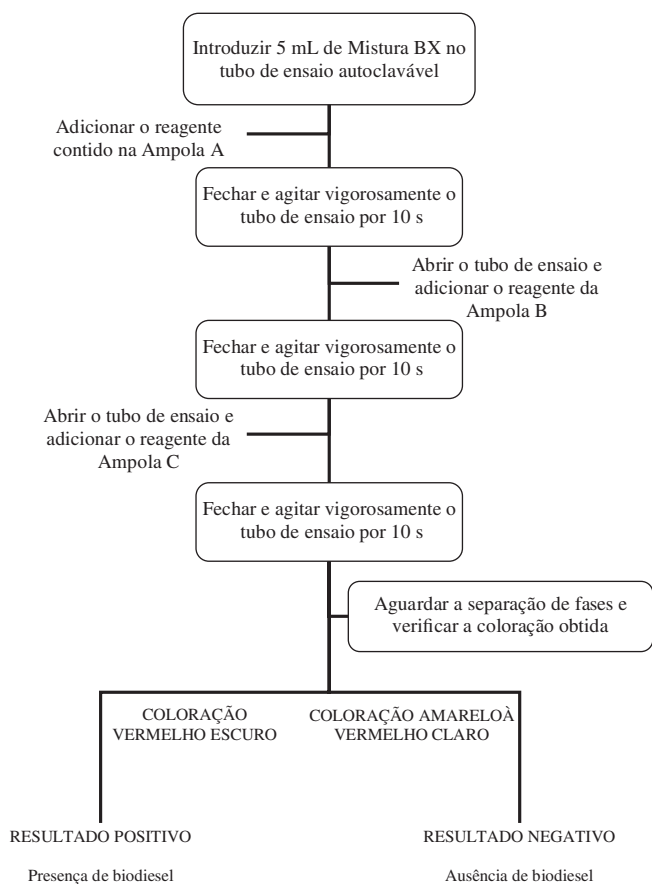


Figura 5. Fluxograma para ensaio de determinação visual de biodiesel em óleo diesel

CONCLUSÃO

O método desenvolvido neste trabalho mostrou-se eficiente

na identificação da presença ou não do biodiesel em uma mistura diesel-biodiesel, sendo de aplicação prática imediata. Em função de sua rapidez, seletividade, simplicidade e baixo custo, a metodologia proposta pode vir a ser executada “in-loco” tanto na distribuidora quanto no posto de serviço, constatando se o óleo diesel em questão é do tipo A (isento de biodiesel) ou tipo B (com adição de biodiesel).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP, ao CNPq e à FUNAPE pela concessão e gestão dos recursos financeiros e à Ale Combustíveis pelo fornecimento de amostras de combustíveis.

REFERÊNCIAS

- Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 119.
- Wiggers, V. R.; Meier, H. F.; Wisniewski Jr, A.; Chivanga Barros, A. A.; Wolf Maciel, M. R.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 6570.
- Stamenkovic, O. S.; Velickovic, A. V.; Veljkovic, V. B.; *Fuel* **2011**, *90*, 3141.
- Ye, J.; Tu, S.; Sha, Y.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 7368.
- Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 776.
- Basha, S. A.; Gopal, K. R.; Jebaraj, S.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *3*, 1628.
- Demirbas, Y.; *Energy Convers. Manage.* **2008**, *49*, 125.
- Berman, P.; Nizri, S.; Wiesman, Z.; *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 2861.
- http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.html, acessado em Fevereiro de 2015.
- Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 01.
- Altin, R.; Cetinkaya, S.; Yucesu, H. S.; *Energy Convers. Manage.* **2001**, *42*, 529.
- Fukuda H, Kondo A, Noda H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *05*, 405.
- Srivastava, A.; Prasa, R.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2000**, *04*, 111.
- Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596.
- Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1025.
- Biodiesel Standard; *EN 14078*, European Standard Organization, 2002.
- Biodiesel Standard; *ASTM D7371*, USA, 2007.
- Biodiesel Standard; *ABNT NBR 13992*, Brasil, 2008.
- <http://www.anp.gov.br/?id=625>, acessado em Janeiro de 2015.
- Buckles, R. E.; Thelen, C. J.; *Anal. Chem.* **1950**, *22*, 676.
- Silva, M. A. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, Brasil. 2009.
- Silva, M. A. A.; Correa, R. A.; Tavares, M. G. O.; Antoniosi Filho, N. R.; *Fuel* **2015**, *143*, 16.
- Goddu, R. F.; LeBlanc, N. F.; Wright, C. M.; *Anal. Chem.* **1955**, *27*, 1251.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). Occupational exposures in petroleum refining: crude oil and major petroleum fuels, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, IARC, Lyon, **1989**, 45.