

DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL ADICIONADO AO DIESEL MINERAL ATRAVÉS DE MONITORAMENTO SELETIVO DE ÍONS**Daniel de Queiroz Rocha, Diana Kelly Barros, Everton José Cardoso Costa, Katiuscia S. de Souza, Raimundo R. Passos, Valdir Florêncio da Veiga Junior* e Jamal da Silva Chaar**

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Av. Gal. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000, 69077-000 Manaus - AM, Brasil

Recebido em 4/4/07; aceito em 18/10/07; publicado na web em 2/4/08

DETERMINATION OF BIODIESEL RAW MATERIALS IN MINERAL DIESEL FUEL USING SELECTIVE ION MONITORING.

The selective ion monitoring acquisition mode in mass spectrometry was applied to identify, in the diesel complex matrix, the raw materials (vegetable oil and alcohol) that originate biodiesel. Biodiesel samples obtained from babassu, castor, palm and soybean vegetable oils and pure fatty acid methyl and ethyl esters were used to develop this method, using specific fragments in mass spectrometry and the "window system" in gas chromatography. The commercial Brazilian B2 samples were found to be produced with soybean oil, transesterified with methanol.

Keywords: biodiesel; diesel blending; selective ion monitoring

INTRODUÇÃO

Metade das fontes de energia utilizadas atualmente provém de matéria-prima não renovável, como petróleo e gás natural.^{1,2} O óleo diesel é o combustível que apresenta maior demanda mundial, sendo utilizado em vários setores da sociedade, principalmente no transporte doméstico e industrial. Além das restrições econômicas relacionadas à ampla utilização deste combustível, diversos problemas ambientais, como chuva ácida e efeito estufa, são decorrentes dos gases emitidos na sua queima, como o CO₂, SO_x e NO_x.³

Estas questões impulsionam a pesquisa na viabilização de fontes de energia renováveis, biodegradáveis, não tóxicas ao meio ambiente e economicamente viáveis.⁴ O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, com emissões isentas de compostos sulfurados, substâncias tóxicas e cancerígenas, emitindo 90% menos fumaça que o diesel mineral.⁴ Sua obtenção é realizada a partir da transesterificação de óleos vegetais, com características físico-químicas similares às do diesel mineral.⁵⁻⁸

Devido à sua perfeita miscibilidade, o biodiesel pode ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções em motores do ciclo diesel sem necessidade de adaptações.⁹ Sua aplicação como um combustível alternativo em países da União Européia vem crescendo a cada ano, sendo utilizado misturado com diesel (BX) ou mesmo na sua forma pura (B100).⁹ A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulamentador de derivados de petróleo e combustíveis no Brasil, determinou que no período de 2005 a 2007 o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa misturado ao óleo diesel mineral na proporção máxima de 2% de biodiesel para 98% de diesel, formando o chamado combustível B2. Sua adição ao óleo diesel nesta proporção passou a ser obrigatória em janeiro de 2008. A partir de 2013, esta proporção aumentará para 5% de biodiesel no diesel (B5), com perspectivas de crescimento deste percentual para os anos seguintes.⁹⁻¹¹

Técnicas espectrométricas para a quantificação do biodiesel no diesel mineral (BX) vêm sendo desenvolvidas para garantir o percentual regulamentado, tais como o infravermelho⁹⁻¹³ e a cromatografia líquida

de alta eficiência acoplada à ultravioleta, utilizada também para monitoramento da eficiência da reação de transesterificação.¹⁴⁻¹⁹

O desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos que forneçam informações confiáveis e rápidas não somente acerca da avaliação quantitativa, mas também quanto à composição qualitativa do biodiesel inserido no diesel mineral mostra-se absolutamente necessária para a verificação de possíveis problemas de formulação do produto e atendimento às normas da ANP. Esta especificação permitirá a identificação do óleo vegetal que levou à produção do biodiesel, assegurando o controle do mercado contra cartéis, monopólio de preços e possíveis utilizações inadequadas de políticas fiscais governamentais, que garantem incentivos aos agricultores que cultivem oleaginosas para a produção de biodiesel.^{9,10}

O método de monitoramento seletivo de íons (MSI) pela técnica de espectrometria de massas acoplada à cromatografia em fase gasosa (CG-EM) oferece a vantagem de identificar de forma rápida e precisa os componentes minoritários de uma mistura complexa,²⁰⁻²² inclusive prevendo problemas de adulteração e possibilitando o uso de marcadores, como já realizado anteriormente em fármacos, produtos naturais,²¹⁻²³ e recentemente em estudo semelhante de validação de técnica em biodiesel.²⁴

Neste estudo descrevemos um método de alta sensibilidade e seletividade para a identificação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, componentes do biodiesel, na matriz complexa do diesel mineral, aplicando a técnica de GC-EM-MSI.

PARTE EXPERIMENTAL**Preparação das amostras**

As misturas B2 (mistura de 2% de biodiesel em diesel mineral) foram preparadas utilizando amostras de biodiesel obtidas através da transesterificação de quatro óleos vegetais: soja (*Glycine max* L. Merrill), babaçu (*Orbignya phalerata* Martius), dendê (*Elaeis guineensis* L.) e mamona (*Ricinus communis* L.). O processo de transesterificação destes óleos foi padronizado⁹ com a utilização de 1%(m/m) de NaOH como catalisador, tempo reacional de 1 h, proporção óleo/álcool de 1:6 e temperatura de 65 °C. Todos os óleos

*e-mail: valdirveiga@ufam.edu.br

os vegetais foram transesterificados através das rotas metflica e etflica, com exceção do óleo de dendê, esse somente na rota metflica.

Para garantir a pureza do biodiesel obtido foi realizada a lavagem da mistura reacional com água salina (10%) para remoção de ácidos graxos livres e resíduos do catalisador, separação da fase de glicerol e de biodiesel em funil e posterior secagem, com sulfato de sódio, das amostras. A seletividade e especificidade do método foram atestadas com a análise dos espectros de massas obtidos através da cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas CG-EM no modo de aquisição de varredura (Scan) e co-injeção de padrões de ésteres metflicos e etflicos de ácidos graxos.

Para a verificação e aplicação do método foram utilizadas amostras comercializadas de B2, coletadas em cinco postos de combustíveis nas cidades de Manaus-AM e Boa Vista-RR.

Análises por CG-EM

As análises por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap (CG-EM-IE-Ion trap), equipamento Varian 2100, foram realizadas utilizando hélio como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL min⁻¹; temperatura do injetor: 250 °C, split 1:50; coluna capilar (15 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF-1ms (100% metilsiloxano 0,25 µm) e programação de temperatura do forno de 60 a 260 °C (isoterma a 210 °C por 4 min) com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, e de 260 a 300 °C (isoterma final de 3 min) com taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹. No espectrômetro de massas as temperaturas do mainfold, ion trap e da linha de transferência foram de 50, 190 e 200 °C, respectivamente. Foram injetadas alíquotas de 1,0 µL (injetor automático CP-8410) das amostras diluídas na proporção de 20 µL em 1,5 mL de hexano.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O biodiesel é um produto obtido através da transesterificação de óleos vegetais cuja composição é basicamente de triacilgliceróis. A transesterificação é realizada com álcoois de cadeia curta, como metanol, etanol e isopropanol. O processo de transesterificação resulta em uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia curta dos ácidos graxos que esterificavam o glicerol.⁷ Os óleos vegetais têm perfis de composição de ácidos graxos diferenciados. Definindo-se a composição destes óleos pode-se monitorá-los em qualquer mistura.

O monitoramento seletivo de íons é uma ferramenta da espectrometria de massas que consiste na análise de fragmentos específicos (por isso também é chamada de fragmentografia) ao invés da análise por varredura (modo Scan), que fornece o espectro de massa contendo todos os fragmentos obtidos de uma determinada molécula. Os fragmentos escolhidos irão depender das características da molécula em estudo.^{20,21} Quando se deseja especificidade para uma determinada classe química são preferencialmente escolhidos fragmentos de rearranjo, íons pares (para moléculas sem número ímpar de átomos de nitrogênio), que são encontrados somente em uma classe de moléculas e não em outras.²¹ O diesel mineral, formado por uma mistura complexa de alcanos lineares, não deve possuir ésteres metflicos ou etflicos e, portanto, não deve apresentar os fragmentos do rearranjo de McLafferty encontrados nestas classes de compostos, como os íons de *m/z* 74 e 88, respectivamente.

Esse princípio simples de seletividade, que será também testado, foi utilizado neste trabalho, aplicando-se a técnica de MSI às amostras de biodiesel e, em seguida, observando os mesmos ésteres quando presentes na mistura de biodiesel com o diesel mineral, no combustível B2.

Perfil de ácidos graxos de biodiesel de óleos vegetais

A matéria-prima para a produção de biodiesel em larga escala, depende, por um lado, da disponibilidade de álcoois de cadeia curta e, por outro, de óleos vegetais produzidos também em larga escala. Os álcoois mais prováveis para produção de biodiesel no Brasil atualmente são o metanol, obtido como sub-produto do petróleo, e o etanol, obtido da fermentação e posterior destilação do caldo da cana-de-açúcar, já utilizado na indústria de combustíveis brasileira há várias décadas. Já entre os óleos vegetais, o potencial para produção de biodiesel no Brasil reside nos óleos de soja, babaçu, mamona e dendê,^{2,6,7} principalmente pelo rendimento, pesquisas realizadas e produção já estabelecida.

Em função deste perfil de matéria-prima, estes quatro óleos foram transesterificados através das duas rotas, etflica e metflica, produzindo ésteres que servirão de base para elaboração do método de detecção desenvolvido neste estudo.

Os óleos vegetais foram transesterificados através de catálise homogênea básica, obtendo-se os ésteres etflicos ou metflicos de ácidos graxos. As amostras de biodiesel produzidas foram analisadas por CG-EM no modo de varredura (Scan) e com co-injeção de padrões, permitindo a definição de suas respectivas composições químicas e obtenção de seus perfis cromatográficos. Na Figura 1 observam-se os cromatogramas das análises das amostras de biodiesel de mamona (1a), babaçu (1b), dendê (1c) e soja (1d), apontando-se os respectivos ésteres identificados.

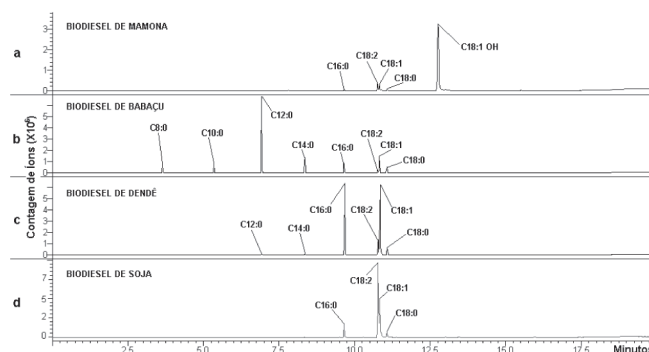


Figura 1. Perfil cromatográfico de ácidos graxos componentes de biodiesel de: a) mamona; b) babaçu; c) dendê; e d) soja. As condições cromatográficas utilizadas foram: coluna capilar VF-1ms de 15 m x 0,25 mm X 0,25 µm, aquecimento do forno de 60 a 260 °C (isoterma a 210 °C por 4 min) com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, e de 260 a 300 °C (isoterma final de 3 min) com taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹

A composição das amostras de biodiesel produzidas e analisadas (Figura 1) é apresentada na Tabela 1. As amostras obtidas dos óleos vegetais de soja e dendê apresentaram composição semelhante, diferindo apenas no teor dos ácidos graxos hexadecanóico (C16:0), 9,12-octadecadienóico (C18:2), 9-octadecenóico (C18:1) e octadecanóico (C18:0), sendo que o óleo de dendê apresenta, ainda, dois outros componentes que são minoritários na mistura, os ácidos dodecanóico (C12:0) e tetradecanóico (C14:0). No biodiesel obtido do óleo de soja o ácido graxo majoritário é o 9,12-octadecadienóico (51,1%), enquanto que este ácido no dendê compõe apenas 19,0% do biodiesel. No biodiesel de dendê, por outro lado, o ácido hexadecanóico (60,3%) é o majoritário, enquanto que no biodiesel obtido de soja este ácido só alcança 9,6% (Tabela 1).

Na análise dos ácidos graxos do óleo de babaçu observou-se que o constituinte majoritário é o dodecanóico (C12:0), com o teor de 41,6%; seguido do tetradecanóico (C14:0), com 17,9% e 9-octadecanóico (C18:1), com 13,3%. Apenas neste óleo também

Tabela 1. Composição percentual dos ácidos graxos nas amostras de biodiesel dos óleos vegetais analisados

Ácidos Graxos	Babaçu	Mamona	Soja	Dendê
C8:0	4,8±0,5	nd	nd	nd
C10:0	5,0±0,7	nd	nd	nd
C12:0	41,6±0,1	nd	nd	0,8±0,1
C14:0	17,9±0,9	nd	nd	1,5±0,1
C16:0	9,4±0,8	1,6±0,1	9,6±0,6	60,3±1,0
C18:2	3,2±0,3	6,6±0,8	51,1±2,0	19,0±0,9
C18:1	13,3±1,7	5,9±1,0	34,9±2,0	8,6±0,5
C18:0	4,9±0,7	1,2±0,1	4,4±0,6	9,8±0,2
C18:1OH	nd	84,6±2,3	nd	nd

nd – Não Detectado

foram observados os ácidos octanóico (C8:0) e decanóico (C10:0). O óleo da mamona possui como componente majoritário (84,6%) o ácido graxo 12-hidróxi-9-octadecenóico (C18:1), conhecido com ácido ricinoléico (Tabela 1).

A diferenciação das amostras de biodiesel destes óleos pode ser realizada através da identificação de seus componentes majoritários, pois, como se observa, o biodiesel de babaçu é caracterizado por apresentar o ácido dodecanóico (C12:0) como componente majoritário, além dos ácidos C8:0 e C10:0, que não são encontrados nas demais amostras. O biodiesel de mamona pode ser identificado por ser o único a apresentar o ácido ricinoléico, sendo seu constituinte majoritário. Já as amostras de biodiesel de soja e dendê apesar de possuírem os mesmos ácidos graxos em suas composições podem ser diferenciadas através das intensidades de todos os seus componentes, que diferem significativamente (Tabela 1).

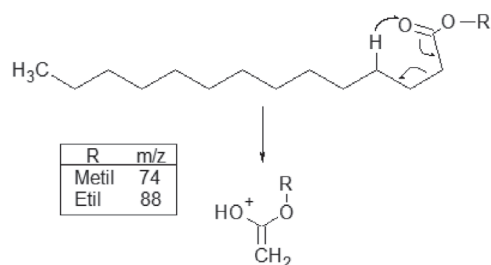
Utilizando a composição química descrita na Tabela 1 torna-se possível, portanto, diferenciar e identificar os óleos vegetais utilizados para produção do biodiesel, quando misturados ao diesel mineral, separadamente.

Seleção dos fragmentos para os analitos em estudo

Os espectros de massas dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos saturados e insaturados apresentam fragmentos característicos e que não estão, significativamente, presentes no perfil de fragmentação dos hidrocarbonetos lineares, ramificados saturados e/ou insaturados que compõem o diesel mineral (o estudo de seletividade é apresentado a seguir). Sendo assim, a análise de tais fragmentos possibilita a identificação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos em uma mistura complexa, que não possua estes íons em grande quantidade.

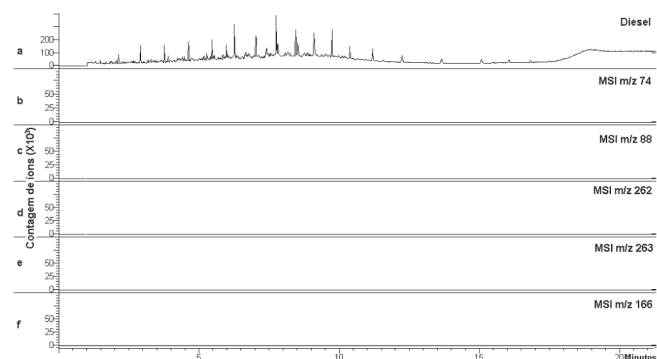
O fragmento selecionado para análise dos ésteres metílicos de ácidos graxos saturados (EMAG) foi o de m/z 74 ($H_3COCOHCH_2^+$). Já para os ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG), o fragmento escolhido foi o de m/z 88 ($H_3CCH_2OCOHCH_2^+$). Ambos possuem formação resultante do rearranjo de McLafferty (Figura 2), que se caracteriza pela clivagem da ligação β nos carbonos 2-3, a partir da carbonila, com a migração de um íon H^+ para o fragmento neutro formado, ocorrendo apenas em substâncias que possuam heteroátomos em suas estruturas.^{25,26}

Para os EMAG e EEAG insaturados C18:2, C18:1 foram selecionados os íons de m/z 262 e 263. Para o ricinoleato de metila e etila foi escolhido o fragmento m/z 166. Estes íons não são os fragmentos de maior intensidade (o pico base no espectro de massas) mas com a sua utilização, neste trabalho, a seletividade do método é assegurada, pois para os EMAG e EEAG dos ácidos C18:2 e C18:1 os picos base são os fragmentos de m/z 55 e 67, respectiva-

**Figura 2.** Descrição do processo de fragmentação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, evidenciando os fragmentos oriundos do rearranjo de McLafferty

mente, estando estes presentes em grande quantidade no perfil de fragmentação dos hidrocarbonetos componentes do diesel. Este argumento também se aplica aos EMAG e EEAG do ácido ricinoléico, pois seu pico base é o fragmento de m/z 69, o qual também está presente no diesel em elevada concentração.

A consequência de não ser utilizado o pico base como fragmento de referência é a diminuição do sinal utilizado no monitoramento destes analitos, como pode ser observado para estes fragmentos na Figura 3c. A utilização quantitativa desse método pode ser realizada com a normalização deste íon de acordo com a sua abundância relativa à massa total injetada.²⁴

**Figura 3.** a) Cromatograma de íons totais do óleo diesel; b, c, d, e, f) fragmentograma dos íons de m/z 74, 88, 262, 263 e 166, respectivamente, no diesel

A Tabela 2 apresenta os fragmentos utilizados para detecção dos EMAG e EEAG analisados nas amostras de biodiesel obtidas a partir dos quatro óleos vegetais em estudo quando misturados ao óleo diesel mineral. Nesta mesma tabela observa-se também os tempos de retenção de cada éster analisado. Através destes dois conjuntos de dados, fragmento específico e tempo de retenção, os ésteres analisados foram monitorados através de um sistema de “janelas cromatográficas”²⁷ bastante estreito. Desta forma, cada éster presente nas amostras de biodiesel analisadas foi monitorado através de seu fragmento específico e somente em sua região de eluição, o que eleva a sensibilidade do método de forma bastante acentuada.

Avaliação da seletividade dos fragmentos escolhidos

Os fragmentos escolhidos para análise do biodiesel não devem estar presentes em quantidades significativas no processo de fragmentação dos constituintes do diesel mineral. Para verificar se esta seletividade ocorre, é preciso analisar o diesel mineral aplicando o método por monitoramento seletivo dos íons m/z 74, 88, 166, 262 e 263, utilizados para a detecção dos EMAG e EEAG, tanto saturados

Tabela 2. Tempo de retenção (Tr) e Desvio-Padrão (DP), em minutos, dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (AG) e os íons selecionados para o monitoramento seletivo de cada analito

Ésteres de AG	Tr \pm DP	Íons / m/z
C8:0MET	3,03 \pm 0,01	74
C8:0ET	3,65 \pm 0,01	88
C10:0MET	4,75 \pm 0,02	74
C10:0ET	5,35 \pm 0,01	88
C12:0MET	6,39 \pm 0,01	74
C12:0ET	6,93 \pm 0,02	88
C14:0MET	7,87 \pm 0,01	74
C14:0ET	8,35 \pm 0,03	88
C16:0MET	9,22 \pm 0,02	74
C16:0ET	9,65 \pm 0,01	88
C18:2MET	10,27 \pm 0,01	262
C18:1MET	10,32 \pm 0,02	263
C18:0MET	10,53 \pm 0,01	74
C18:2ET	10,76 \pm 0,01	262
C18:1ET	10,83 \pm 0,01	263
C18:0ET	11,08 \pm 0,01	88
C18:1OHMET	11,94 \pm 0,02	166
C18:1OHET	12,77 \pm 0,02	166

quanto insaturados.

Na Figura 3 observa-se o cromatograma de íons totais de uma amostra de óleo diesel (Figura 3a) e o monitoramento seletivo dos fragmentos m/z 74 (3b), específico dos ésteres metílicos de ácidos graxos saturados; m/z 88 (3c), específico de ésteres etílicos de ácidos graxos saturados; os íons de m/z 262 a 263, dos EMAG e EEAG insaturados (3d), e, para o EMAG e EEAG do ácido ricinoléico o fragmento de m/z 166 (3e).

No nível de diluição analisado no diesel (100 vezes) não foram observadas substâncias que possam ser consideradas interferentes aos analitos do biodiesel. Na Figura 3 observa-se a diferença na escala que ilustra o percentual menor que 0,1% destes dois fragmentos nos espectros de massas das substâncias constituintes do óleo diesel mineral.

Análise da mistura de biodiesel e óleo diesel

As misturas de combustível B2 foram analisadas através do método desenvolvido nos modos de aquisição de espectrometria de massas por varredura e através de monitoramento seletivo de íons. O monitoramento dos fragmentos de cada analito não foi realizado durante toda a duração da eluição cromatográfica, mas apenas na sua faixa de tempo de retenção, no chamado sistema de janelas de eluição. Para tanto, dadas as variações de tempo de retenção originadas de fatores diversos, como flutuação do fluxo de gás de arraste, cada amostra foi injetada em triplicata e a região da janela de eluição foi definida como o tempo de retenção médio mais ou menos 0,1 min, que correspondeu a mais de 3 vezes o maior desvio-padrão observado (Tabela 2).

As análises de cada B2 preparado a partir do biodiesel de babaçu (rota etílica), dendê (rota etílica), soja (rotas metílica e etílica) e mamona (rotas metílica e etílica) foram realizadas através do método desenvolvido com o modo de aquisição de MSI nas janelas de retenção cromatográfica de cada analito.

De forma a obter uma visão geral dos ésteres que formam as amostras de biodiesel selecionadas, foi produzida uma mistura das amostras de biodiesel dos óleos vegetais de babaçu, soja e mamona, obtidos pelas rotas metílica e etílica, chamada de mistura M1. Esta mistura foi injetada no cromatógrafo em fase gasosa com análise

de espectrometria de massas no modo de varredura (Figura 4a). Essa amostra foi adicionada ao óleo diesel mineral na proporção de 2% (B2), obtendo-se a nova mistura chamada de B2-M1, que foi injetada também no modo de varredura (Figura 4b) e no modo MSI com o sistema de janelas cromatográficas (Figura 4c).

Nas misturas B2 comerciais a complexidade do diesel mineral faz com que os picos referentes aos ésteres etílicos e metílicos não possam ser facilmente observados, uma vez que a maioria destes co-elui com as substâncias presentes no diesel mineral. Na mistura B2-M1, apresentada na Figura 4b, não é possível observar os picos dos ésteres etílicos e metílicos. O fragmentograma em sistema de janelas apresentado na Figura 4c ilustra claramente que o método descrito permite a detecção dos constituintes do biodiesel presentes na mistura complexa do diesel mineral.

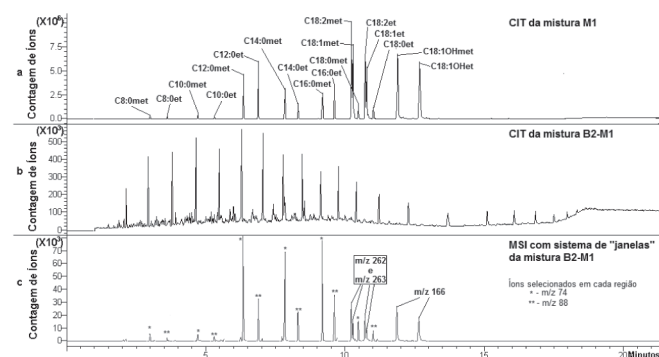


Figura 4. a) Cromatograma de íons totais da mistura M1; b) cromatograma de íons totais da mistura B2-M1; c) fragmentograma da mistura B2-M1 de biodiesel no diesel utilizando os íons selecionados no sistema de janelas

Análise de amostras comerciais de B2

O método desenvolvido viabiliza a identificação das matérias-primas (óleo vegetal e álcool) utilizadas na produção do biodiesel adicionado ao diesel comercial.

Amostras comerciais de B2, obtidas em 5 diferentes postos de combustíveis das cidades de Manaus, no estado do Amazonas, e Boa Vista, em Roraima, foram analisadas através do método de monitoramento seletivo de íons com sistema de janelas, desenvolvido neste estudo, para a identificação dos EMAG e EEAG.

Todas as amostras analisadas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas em modo de varredura apresentaram o mesmo perfil cromatográfico de eluição (Figura 5a) e, posteriormente, quando analisadas no sistema de janelas, mostraram a mesma composição. Na Figura 5b é apresentado o fragmentograma do íon m/z 74, em que são observados vários picos, característicos de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, estes (os ácidos) presentes em todos os óleos analisados. Na Figura 5c, de forma a evidenciar qual álcool foi utilizado na produção de biodiesel, é apresentado o fragmentograma do íon m/z 88, característico de ésteres etílicos de ácidos graxos saturados. A inexistência de picos significativos no fragmentograma apresentado na Figura 5c evidencia a ausência de ésteres etílicos e, portanto, da rota utilizada para a produção do biodiesel comercial brasileiro.

A análise do combustível B2 comercial através do método de monitoramento seletivo de íons no sistema de janelas, desenvolvido neste estudo, permitiu a observação de ésteres metílicos dos ácidos graxos hexadecanóico (C16:0), 9,12-octadecadienóico (C18:2), 9-octadecenóico (C18:1) e octadecanóico (C18:0), nos tempos de retenção pré-determinados para estes compostos (Figura 5d). Assim, por se tratar da mistura destes quatro ésteres metílicos

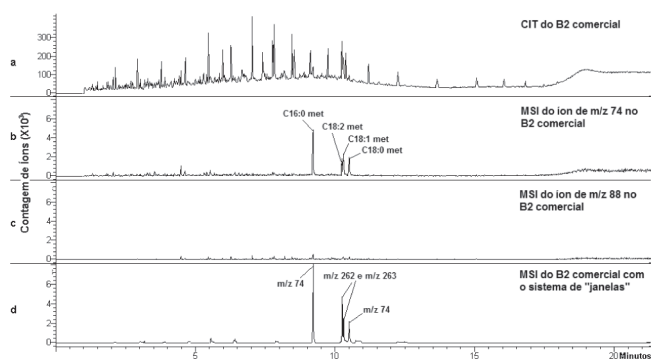


Figura 5. a) Cromatograma de íons totais do B2 comercial; b) MSI do íon m/z 74; c) MSI do íon m/z 88; d) monitoramento dos íons de m/z 74, 262, 263 e 166 no B2 comercial

de ácidos graxos, e, dentro do que está sendo aplicado para produção de biodiesel no mercado brasileiro, os óleos vegetais que podem produzir este biodiesel encontrado nas amostras de B2 comercial podem ser de dendê ou soja.

Porém, como se observa na Figura 4d, o éster metílico do ácido graxo 9,12-octadecadienóico (C18:2) está em maior quantidade que o 9-octadecenoíco (C18:1), caracterizando o biodiesel de soja como o biodiesel que está sendo utilizado na mistura com o diesel para formar o combustível B2 comercial brasileiro.

CONCLUSÃO

As análises realizadas por meio da CG-EM no modo de aquisição de monitoramento seletivo de íons (MSI) com sistemas de “janelas de eluição” de cada analito, determinadas nas amostras de B2 preparadas a partir dos biodiesel de babaçu (rotas metflica e etflica), dendê (rota etflica), soja (rotas metflica e etflica) e mamona (rotas metflica e etflica), possibilitaram a detecção dos ésteres de ácidos graxos presentes no combustível B2 comercial e, com isso, determinar a origem das matérias-primas, óleo vegetal e álcool, utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.

As análises de amostras de combustível B2 comercial, obtidas em cinco diferentes postos de gasolina da região Norte, mostraram que este combustível foi produzido pela mistura do diesel mineral com biodiesel proveniente de óleo de soja e obtido através da rota metflica, ao invés da rota etflica, que seria de esperar devido à grande quantidade de etanol disponível no Brasil.

A técnica de MSI aplicada à análise de biodiesel no B2 mostrou-se de grande eficiência para detecção dos constituintes desta nova matriz combustível, proporcionando um avanço fundamental para o estabelecimento de rotinas de controle de qualidade, bem como de verificação de conformidade com as normas vigentes estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

AGRADECIMENTOS

À FINEP, pelo apoio em infra-estrutura, à FAPEAM e ao CNPq pelo apoio financeiro, e ao Prof. L. di Souza, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pelas amostras de óleo de mamona.

REFERÊNCIAS

- Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; *Manual de Biodiesel*, Ed. Edgard Blucher: São Paulo, 2006.
- Holanda, A.; *Biodiesel e Inclusão Social*, Câmara dos Deputados Federais: Brasília, 2004.
- Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renew. Sust. Energy Rev.* **2000**, *4*, 111.
- Schuchardt, U.F.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
- Knothe, G.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1059.
- Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
- Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos Jr., J. R.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 600.
- Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 297.
- Pimentel, M. F.; Ribeiro, M. G. S.; Cruz, R. S.; Stragevitch, L.; Pacheco, J. G.; Teixeira, L. S. G.; *Microchem. J.* **2006**, *82*, 201.
- Saraiva, J. S. O.; Montalvão, R.; Daher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; *Talanta* **2006**, *69*, 1278.
- Foglia, T. A.; Jones, K. C.; Philips, J. G.; *Chromatographia* **2005**, *62*, 115.
- Mittelbach, M.; *Bioresour. Technol.* **1996**, *56*, 7.
- Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 489.
- Kaminski, M.; Gilgenast, E.; Przyjazny, A.; Romanik, G.; *J. Chromatogr. A* **2006**, *1122*, 153.
- Holcapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Prokes, B.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *858*, 13.
- Foglia, T. A.; Jones, K. C.; Nunez, A.; Phillips, J. G.; Mittelbach, M.; *Chromatographia* **2004**, *60*, 305.
- Mastovska, K.; Lehotay, S. J.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 153.
- Nimmen, N. F. J.; Veulemans, V. H. A. F.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1035*, 249.
- Kontro, M.; Korhonen, L.; Vartiainen, T.; Pellikka, P.; Martikainen, P. J.; *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2006**, *831*, 281.
- Minuti, L.; Pellegrino, R. M.; Tesci, I.; *J. Chromatogr. A* **2006**, *1114*, 263.
- Wanner, K.; Hofner, G.; Mannhold, R.; Kubinyi, H.; *Mass Spectrometry in Medicinal Chemistry: Applications in Drug Discovery*, Wiley – VHC, 2007.
- Li, H.; Slugget, G. W.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2005**, *39*, 486.
- Marques, M. A. S.; Pereira, H. M. G.; de Aquino Neto, F. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 382.
- Faria, R. C. M.; Rezende, M. J. C.; Rezende, C. M.; Pinto, A. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1990.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª ed., Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
- Veiga Jr., V. F.; Pinto, A. C.; *Rev. Fitos* **2005**, *1*, 52.
- Patitucci, M. L.; Veiga Jr., V. F.; Rocha, J.; Zoghbi, M. G.; Pinto, A. C.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 262.