

## Artigo

**Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade**

de Quadros, D. P. C.; Chaves, E. S.; Silva, J. S. A.; Teixeira, L. S. G.;

Curtius, A. J.; Pereira, P. A. P.\*

*Rev. Virtual Quim.*, 2011, 3 (5), 376-384. Data de publicação na Web: 20 de novembro de 2011<http://www.uff.br/rvq>**Biodiesel: Contaminants and Quality Control**

**Abstract:** A review on inorganic and organic contaminants in biodiesel used as fuel is presented. The main contaminants normally present in biodiesel that may affect the final product quality are discussed. The possible sources, as well as the effects of the contaminants in the production process, in the biodiesel stability and in its performance in the motor as fuel are also discussed. The criterions for the quality control of biodiesel and the limits established by the regulator agencies are described. In addition, a brief discussion on the main analytical techniques used for monitoring inorganic and organic parameters, is presented.

**Keywords:** biodiesel; quality; inorganic contaminant; organic contaminant.

**Resumo**

Foi realizada uma revisão sobre contaminantes inorgânicos e orgânicos em biodiesel, usado como combustível. Os principais contaminantes normalmente presentes no biodiesel e que podem influenciar a qualidade do produto final são discutidos. Também são discutidas as possíveis fontes, bem como os efeitos dos contaminantes no processo de produção, na estabilidade do biodiesel e no seu desempenho como combustível no motor. Também são apresentados os critérios de controle de qualidade de biodiesel e os limites estabelecidos pelas agências reguladoras. Além disso, é apresentada uma breve discussão sobre as principais técnicas analíticas empregadas no monitoramento de parâmetros inorgânicos e orgânicos.

**Palavras-chave:** biodiesel; qualidade; contaminante inorgânico; contaminante orgânico.



\*Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 40.170-115, Salvador, BA, Brasil.

✉ [pedroapp@ufba.br](mailto:pedroapp@ufba.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20110042](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110042)

## Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade

Daiane P. C. de Quadros,<sup>a</sup> Eduardo S. Chaves,<sup>a</sup> Jessee S. A. Silva,<sup>a</sup> Leonardo S. G. Teixeira,<sup>b,c</sup> Adilson J. Curtius,<sup>a,c</sup> Pedro A. P. Pereira<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, 88.040-900, Florianópolis, SC, Brasil

<sup>b</sup>Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 40.170-115, Salvador, BA, Brasil

<sup>c</sup>INCT de Energia e Ambiente do CNPq, [www.inct.cienam.ufba.br](http://www.inct.cienam.ufba.br).

\*[pedroapp@ufba.br](mailto:pedroapp@ufba.br)

*Recebido em 16 de agosto de 2011. Aceito para publicação em 7 de novembro de 2011*

- 1. Introdução: critérios de qualidade e especificações para biodiesel**
- 2. Contaminantes inorgânicos em biodiesel: fontes, efeitos sobre a qualidade e técnicas de determinação**
  - 2.1.** Efeitos de constituintes inorgânicos
  - 2.2.** Técnicas analíticas para a determinação de elementos traço
- 3. Contaminantes orgânicos em biodiesel: fontes, efeitos sobre a qualidade e técnicas de determinação**
  - 3.1.** Glicerol livre, glicerol total e mono, di, triacilglicerol
  - 3.2.** Metanol e etanol
- 4. Considerações finais**

### **1. Introdução: critérios de qualidade e especificações para biodiesel**

---

Biodiesel, de acordo com a definição adotada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel, é “o combustível obtido de misturas, em diferentes proporções, de diesel fóssil e ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais”.<sup>1</sup> De maneira mais específica, o biodiesel consiste em uma mistura de ésteres alquílicos, obtidos pela transesterificação de triacilgliceróis, presentes em óleos vegetais ou gorduras animais, com álcoois de cadeia curta, em geral metanol ou etanol.<sup>2</sup>

Em termos de óleo vegetal, o Brasil encontra condições mais favoráveis ao uso do óleo de soja, dada a alta escala de produção dessa oleaginosa, ainda que outras espécies possam também ser

utilizadas. Embora o etanol seja um álcool de menor toxicidade e no Brasil seja obtido em larga escala e a preços competitivos a partir da cana-de-açúcar, o metanol é ainda a primeira escolha, tendo em vista sua maior reatividade e as menores dificuldades tecnológicas encontradas no processo a partir do seu emprego.<sup>1,2</sup>

Para que um combustível possa ser comercializado em larga escala, de forma a atender a demanda de um mercado, é de vital importância que a sua qualidade seja garantida, a fim de proporcionar características físicas e químicas uniformes em todos os pontos de abastecimento em qualquer parte do país. Por outro lado, a qualidade do combustível irá influir decisivamente em aspectos relevantes, do ponto de vista do distribuidor, do comerciante, do frentista operador da bomba, do consumidor final e, não menos importante, da própria sociedade. Dentre esses aspectos, pode-se destacar: a possibilidade de

corrosão em tanques de armazenamento; a toxicidade e segurança no seu manuseio; o desgaste de componentes do motor; o desempenho do motor e o seu consumo por quilometragem; e as emissões de poluentes para a atmosfera.

Como consequência, o controle deve se guiar por especificações rigorosas, seguindo normas e protocolos de verificação bem estabelecidos, os quais levem em conta as características relacionadas à qualidade da matéria-prima, as diferentes etapas de fabricação, o produto final e suas condições de estocagem.<sup>3</sup>

As especificações para a comercialização de combustíveis automotivos em todo o território nacional e as exigências no tocante à qualidade do produto são estabelecidas através de Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis -ANP. No caso do biodiesel, é aplicada a Resolução ANP Nº 7, de 19/03/2008,<sup>4</sup> a qual, através de regulamento técnico, estabelece a especificação do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel.

As análises e ensaios realizados para a caracterização do biodiesel podem ser divididos em dois grupos:<sup>5</sup> I) ensaios como viscosidade, ponto de fulgor e massa específica que são empregados para a caracterização físico-química do combustível e que também são aplicados ao óleo diesel mineral, e II) análises que avaliam o grau de pureza do biodiesel e a presença de contaminantes. Para determinar as características e a qualidade do produto, diferentes ensaios devem ser realizados em laboratórios cadastrados e inspecionados pela ANP, de acordo com procedimentos e técnicas estabelecidas pelas normas brasileiras da *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT), como também pelas normas internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e do *Comité Européen de Normalisation* (CEN). Após as análises, o biodiesel deve receber um certificado de qualidade, sem o qual não poderá ser comercializado. Deve-se considerar, contudo, que algumas dessas normas foram criadas para o biodiesel produzido nos Estados Unidos ou Europa, não refletindo necessariamente a realidade do produto desenvolvido e comercializado no Brasil.

Algumas características do biodiesel como, por exemplo, densidade, número de cetanos e teor de enxofre dependem do tipo de matéria-prima usada e dos métodos de produção e purificação.<sup>5</sup> Uma vez que, no Brasil, a produção do biodiesel é descentralizada e se pode usar diferentes matérias-primas e formas de produção e purificação, é

importante o estabelecimento de normas e ensaios que se apliquem adequadamente a qualquer caso e sejam capazes de oferecer suporte a toda cadeia produtiva, desde a produção até a distribuição e venda para o consumidor final. Cabe destacar que as especificações para o biodiesel não contemplam a determinação e os níveis máximos permitidos para diversos parâmetros, inorgânicos e orgânicos, potencialmente presentes em sua composição final, os quais podem exercer influência nas suas características finais, no seu tempo de estocagem, no desempenho em motores e nas suas emissões para a atmosfera. Desse modo, deve-se considerar a possibilidade de validação e certificação de metodologias alternativas e/ou complementares às existentes, que sejam capazes de determinar com exatidão, precisão e sensibilidade adequada, tais parâmetros não regulamentados.

A seguir são discutidos os principais contaminantes inorgânicos e orgânicos usualmente presentes no biodiesel, oriundos de uma ou várias etapas de sua fabricação, bem como seus efeitos na qualidade do produto final. Uma breve discussão sobre as técnicas analíticas usualmente empregadas para suas determinações é também apresentada. Informações sobre a qualidade do metanol e do etanol também são fornecidas.

## 2. Contaminantes inorgânicos em biodiesel: fontes, efeitos sobre a qualidade e técnicas de determinação

### 2.1. Efeitos de constituintes inorgânicos

Compostos inorgânicos estão presentes em toda a cadeia produtiva do biodiesel, principalmente, como traços de catalisadores utilizados na produção do biodiesel.<sup>2,4</sup> Atualmente, apenas alguns elementos têm limites máximos estabelecidos pelas agências reguladoras que controlam a qualidade do biodiesel. No Brasil, para o biodiesel comercializado em todo território nacional, a ANP estabelece limites máximos de concentração para os elementos P ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e S ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e para as somas dos elementos Ca + Mg ( $5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Na + K ( $5 \text{ mg kg}^{-1}$ ).<sup>4</sup>

A presença de elementos como o Na ou K, que frequentemente resultam do processo de catálise básica, pode propiciar a formação de sabões insolúveis, e conseqüentemente a formação de depósitos nos filtros dos veículos.<sup>6</sup> Ca e Mg,

normalmente, são oriundos da matéria-prima ou da água empregada na lavagem do biodiesel na etapa de purificação. P e S podem estar presentes no biodiesel porque são extraídos, juntamente com os óleos vegetais, na forma de fosfolipídios e glucosinatos. A presença destes elementos no biodiesel pode reduzir a eficiência dos catalisadores veiculares, já que estes atuam como potenciais envenenadores de catalisadores.<sup>7</sup> Além destes, outros contaminantes inorgânicos podem ser introduzidos durante o processo de produção e estocagem do produto.<sup>8</sup>

A concentração destes elementos é altamente influenciada por uma série de fatores, que vão desde as características do solo, do processo de extração e purificação da matéria-prima, do método de produção até as condições de armazenamento do biodiesel.<sup>9,10</sup> Na literatura, a concentração de metais alcalinos, tais como Na, K, Ca e Mg, normalmente encontrada em diferentes amostras de biodiesel é da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ ,<sup>6,11,12</sup> as concentrações de P e S encontram-se nessa mesma ordem, podendo variar em função da qualidade da matéria-prima utilizada.<sup>13,14</sup> Contudo, metais como Cu, Fe, Al, Mn, Ni, V, Cd e Pd estão presentes na ordem de  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .<sup>15-17</sup> No entanto, a presença destes elementos, mesmo em baixas concentrações, pode exercer influência no processo de produção e na estabilidade do biocombustível, e também no desempenho do motor.

### 2.1.1. Na produção do biodiesel

Muitos compostos inorgânicos presentes nos óleos vegetais, utilizados na produção do biodiesel, são provenientes das sementes oleaginosas ou foram introduzidos durante o processo de extração ou estocagem do óleo. No caso da composição mineral das sementes há uma dependência da presença e da disponibilidade do mineral no solo durante o crescimento da planta, além de outros fatores tais como o uso de fertilizantes e pesticidas.<sup>18</sup>

Durante os processos de extração os elementos inorgânicos presentes nas sementes são carregados juntamente com o óleo. Assim, elementos procedentes da matéria-prima, tais como o P, S, Ca, Mg entre muitos outros, podem ser encontrados no biodiesel.<sup>2</sup> O monitoramento de fósforo em óleos vegetais é bastante importante, já que parte deste encontra-se na forma de fosfolipídio, que quando não removido, aumenta a formação de gomas.<sup>19</sup> Assim, antes da reação de transesterificação para a produção do biodiesel, os óleos vegetais e também a gordura animal, geralmente, passam por um processo de

purificação para remoção destes compostos juntamente com outras impurezas, substâncias coloidais e íons metálicos. Este processo quando aplicado à purificação de óleos vegetais é normalmente chamado degomagem.<sup>2</sup> A produção do biodiesel a partir de óleos brutos, sem passar pelo processo de degomagem, pode resultar na redução do rendimento da reação e também na formação de um produto com alto teor de fósforo. Além disso, a presença de metais tais como Cu, Fe, Ni, Mn e Zn na matéria-prima podem catalisar reações de oxidação e levar a rancidez do óleo ou da gordura, diminuindo o rendimento da reação de transesterificação.<sup>19-21</sup>

Estudos mostram que a presença de metais de transição tais como o Cu e o Fe atuam como catalisadores, reduzindo a energia de ativação do processo de auto-oxidação e, conseqüentemente, aumentam a taxa deste parâmetro. Os metais reagem diretamente com os lipídeos produzindo radicais com estes, além de radicais de oxigênio e hidroperóxidos.<sup>21</sup> Estas espécies aceleram a oxidação e conseqüentemente interferem no processo de produção do biodiesel.

### 2.1.2. Estabilidade do combustível

A estabilidade do biodiesel está diretamente relacionada com o grau e a posição das insaturações da cadeia carbônica dos alquilésteres, sendo que a concentração e o grau de insaturação destes dependem da origem da matéria-prima.<sup>2,22</sup> A estabilidade em relação à oxidação afeta a qualidade do biodiesel, especialmente em longos períodos de armazenamento, em decorrência da presença de ar, calor, traços de metais, e peróxidos, bem como a composição do tanque de armazenamento. Sendo que estes fatores podem acelerar os processos oxidativos e conseqüentemente, a degradação do biocombustível. Além disso, a oxidação do biodiesel ocasiona a formação de hidroperóxidos, os quais podem formar gomas insolúveis por meio de polimerização.<sup>23</sup> Entretanto, alguns aditivos antioxidantes podem aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel frente a estes fatores.<sup>24</sup>

A influência da contaminação por metais sobre a estabilidade termo-oxidativa do biodiesel foi estudada por Tagliabue *et al.* Eles avaliaram, através do tempo de indução (EN 14112:2003), o efeito da presença de Cu, Fe, Mn, Zn, e Ni sobre a oxidação do biodiesel produzido a partir do óleo de colza, para o qual foi observado de uma maneira geral, que a presença desses metais acelerou a oxidação do biodiesel.<sup>25</sup>

Estudos realizados por Sarin *et al.* avaliando a influência de contaminantes metálicos sobre a estabilidade de oxidação do biodiesel de *Jatropha*, indicou que a presença de metais tais como Fe, Ni, Mn, Co e Cu, frequentemente empregados em tanques para estocagem, resultou na aceleração do processo de oxidação do biodiesel. Os autores concluem que os metais apresentam efeito catalítico sobre a oxidação do biodiesel, sendo ativos mesmo em baixas concentrações.<sup>26</sup>

### 2.1.3. Desempenhos do combustível e partes do motor

O biodiesel possui calor de combustão inferior ao do diesel derivado do petróleo e isso ocasiona efeitos significativos sobre o desempenho do motor.<sup>27</sup> Durante o funcionamento do motor, o biodiesel em seu interior passa por um processo de combustão, assim não somente a sua qualidade estrutural é importante, mas também os constituintes inorgânicos. A presença de contaminantes nos combustíveis pode promover a corrosão de partes do motor e ocasionar a decomposição do combustível.<sup>28</sup> Partes metálicas do motor, contendo metais tais como Cu, Pb, Sn e Zn, em contato com o combustível, podem promover a oxidação do mesmo e promover a formação de depósitos no motor. Além disso, os produtos da oxidação do biodiesel gerados em todos os processos que antecedem sua introdução no veículo, tais como a formação de gomas, também contribuem para a formação de depósitos nos tanques, sistemas de combustível e nos filtros dos veículos.<sup>29</sup> Entretanto, materiais como alumínio e aço inoxidável, têm sido reportados como sendo compatíveis com esses combustíveis.<sup>30</sup>

## 2.2. Técnicas analíticas para a determinação de elementos traço

As técnicas de espectrometria atômica são amplamente usadas na determinação de elementos em diferentes amostras, incluindo-se combustíveis e biocombustíveis. Entre elas, as mais utilizadas são a espectrometria de absorção atômica (AAS) com atomização em chama, forno de grafite ou após geração de vapor, a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), a espectrometria de fluorescência atômica (AFS) para Hg, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a espectrometria

de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).<sup>31</sup> Métodos utilizando técnicas potenciométricas,<sup>32</sup> voltamétricas<sup>33</sup> e de raios-X têm sido aplicados, respectivamente, para a determinação de K, Sn e S em amostras de biodiesel. Entretanto, as técnicas de ICP-OES e AAS são recomendadas nos procedimentos oficiais da União Europeia (EN)<sup>34-37</sup> e são adotadas pela ANP.<sup>4</sup> Nesses procedimentos, recomenda-se a diluição do biodiesel em xileno, como descrito nos procedimentos para determinação de P por ICP-OES (EN 14107), de Na (EN 14108) e K (EN 4109) por AAS ou diluído em querosene para determinação de Ca, K, Mg e Na por ICP-OES (EN 14538). Todos os procedimentos citados requerem calibração com padrões lipossolúveis, dificultando as suas aplicações.

Todas as técnicas citadas têm suas vantagens e desvantagens, e atuam de uma forma complementar, já que apresentam limites de quantificação distintos e performances diferentes, com relação às interferências. Entretanto, particularmente nas técnicas com ICP, o grande desafio consiste em viabilizar a introdução de amostras de alto teor orgânico, como o biodiesel, no plasma. Assim, diferentes métodos de tratamento de amostras orgânicas, tais como os biocombustíveis, têm sido propostos na literatura, dentre estes: a digestão ácida, a formação de emulsões (emulsão, microemulsão ou nanoemulsão), a diluição com etanol ou n-propanol e também o tratamento com hidróxido de tetrametilamônio.<sup>6,11,12,14-17,38,39</sup> Muitos destes procedimentos de preparo de amostras estão reunidos em um artigo de revisão elaborado por Lepri *et al.*,<sup>40</sup> no qual os problemas relacionados ao preparo de amostras e técnicas de calibração, entre outros, são abordados visando a determinação de metais traço em amostras de óleos vegetais e biodiesel utilizando métodos espectrométricos.

Diversos métodos alternativos para determinação de metais em biodiesel vêm sendo propostos na literatura.<sup>6,8,11-17</sup> O grande desafio relacionado ao desenvolvimento de novas metodologias consiste na dificuldade em garantir a exatidão destes métodos. Até o presente momento a exatidão vem sendo feita através de testes de recuperação e/ou comparação com diferentes técnicas analíticas. Recentemente, o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) em parceria com o INMETRO, desenvolveu dois materiais de referência certificados para o biodiesel (NIST 2772 e NIST 2773, biodiesel de soja e de sebo animal, respectivamente). No entanto, estas amostras apresentam valores de concentração informados abaixo do limite de quantificação para Cu, Fe, Mg, P, K e Na. Além disso, apenas a amostra NIST 2773



apresenta valor certificado para S. Ainda assim, a disponibilidade destas amostras constitui um avanço, contribuindo para a verificação da exatidão de novas metodologias propostas para a determinação de elementos em biodiesel.

### 3. Contaminantes orgânicos em biodiesel: fontes, efeitos sobre a qualidade e técnicas de determinação

Para os contaminantes orgânicos, a ANP estabelece teores máximos para o glicerol livre, glicerol total, metanol ou etanol, além de recomendar o acompanhamento da concentração de mono, di e triacilglicerol no biodiesel. Na Tabela 1 são mostrados

os limites estabelecidos para cada contaminante orgânico e os métodos preconizados pela ANP para realização das análises. Conforme pode ser observado na Tabela 1, a ANP estabelece que as determinações devam ser realizadas mediante o emprego de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e de normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os métodos apresentados na Tabela 1 são consolidados e geram resultados confiáveis, o que facilita as intercomparações. Entretanto, muitos dos métodos preconizados pela ANP são antigos, laboriosos e envolvem a utilização de equipamentos de alto custo.<sup>41</sup> Além disso, as frequências analíticas são baixas e há necessidade de uso de padrões e reagentes de custos relativamente altos.

**Tabela 1.** Limites e métodos estabelecidos pela ANP para contaminantes orgânicos (ANP, 2008)<sup>4</sup>

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN
Glicerol livre, máx.	% m/m	0,02	15341	6584	14105
					14106
Glicerol total, máx.	% m/m	0,25	15344	6584	14105
Mono, di, triacilglicerol	% m/m	Anotar	15342	6584	14105
			15344		
Metanol ou Etanol, máx.	% m/m	0,20	15343	-	14110

#### 3.1. Glicerol livre, glicerol total e mono, di, triacilglicerol

Na produção do biodiesel por transesterificação de óleos e gorduras com álcool (normalmente, metanol ou etanol) obtém-se como co-produto o glicerol, que deve ser separado no processo de purificação do combustível. Dessa forma, ao se determinar a concentração do glicerol em amostras de biodiesel, está se avaliando de forma indireta a eficiência do processo de purificação. A presença do glicerol no biodiesel leva a problemas de formação de depósitos, entupimento de bicos injetores, além de problemas relacionados com emissões.<sup>2</sup>

Já a presença de mono-, di- e triacilgliceróis como contaminantes do biodiesel está relacionada com a transesterificação incompleta do óleo ou gordura com o álcool. A partir das concentrações dessas espécies e aplicando fatores de conversões individuais, pode-se calcular a glicerina combinada. Além de possibilitarem

a avaliação da eficiência da conversão da matéria-prima, esses contaminantes acarretam em problemas relacionados a depósitos e entupimentos em partes do motor, afetando a eficiência da combustão. Chama-se de glicerol total a soma das concentrações referentes à glicerina livre com a glicerina combinada.<sup>2</sup>

Para a determinação do glicerol livre, do mono, di, triacilglicerol e, conseqüentemente, do glicerol total, seguindo a legislação brasileira, deve-se utilizar os métodos NBR, ASTM ou EN, listados na Tabela 1, que empregam a cromatografia em fase gasosa de alta resolução (CGAR) como técnica analítica. Entretanto, outras técnicas cromatográficas são citadas na literatura para determinação do glicerol livre em amostras de biodiesel, existindo, inclusive, estudos que compararam diferentes técnicas cromatográficas.<sup>42</sup>

A cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por refratometria, por exemplo,

foi apresentada como método alternativo mais rápido que a CGAR para determinação de glicerina livre em amostras de biodiesel.<sup>43</sup> A cromatografia em camada delgada foi proposta para detectar glicerol em biodiesel através de análise de imagem.<sup>44</sup> O uso da cromatografia em fase gasosa acoplada com a espectrometria de massas (CGAR-EM), após procedimento de extração em fase sólida, também foi proposta para determinação de impurezas consideradas polares, incluindo o glicerol e monoacilglicerol.<sup>45</sup>

Procedimentos para a determinação de glicerol livre em amostras de biodiesel envolvendo a eletroforese capilar (CE) também podem ser encontrados na literatura, como na proposta em que se empregou a clivagem oxidativa com periodato. No método, a quantidade de iodato produzido na reação foi determinada por CE e relacionada com a concentração de glicerol livre.<sup>46</sup>

Métodos alternativos não cromatográficos também são citados na literatura.<sup>48-53</sup> Esses métodos envolvem determinações espectrofotométricas, espectrofluorimétricas e eletroanalíticas. Determinações baseadas na oxidação do glicerol pelo periodato, com posterior reação do formaldeído formado na reação com a acetilacetona, produzindo 3,5-diacetil-1,4-di-hidrolutidina são apresentadas na literatura. Os métodos propostos exploraram a espectrofotometria,<sup>47</sup> inclusive com sistemas automatizados,<sup>48</sup> ou a espectrofluorimetria<sup>49</sup> como técnicas de detecção. A espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo, associada à calibração multivariada, também foi empregada para a determinação de glicerol.<sup>51</sup> Para exemplificar a eletroanalítica aplicada na determinação de glicerol livre e total em biodiesel, pode-se citar o método eletroenzimático, que foi desenvolvido usando um eletrodo tipo Clark para oxigênio. No procedimento, a conversão enzimática do glicerol ocorre com consumo de oxigênio, que é medido amperometricamente com o eletrodo e correlacionado com a concentração do glicerol na amostra.<sup>52</sup> Em outro procedimento, estratégia parecida foi utilizada para determinação de glicerol livre empregando um microeletrodo de platina.<sup>53</sup>

### 3.2. Metanol e etanol

Na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, o álcool é colocado em excesso em relação ao óleo ou gordura para favorecimento do equilíbrio na formação dos produtos. Após a reação, o excesso

de álcool deve ser separado do biodiesel, uma vez que a presença deste pode reduzir o ponto de fulgor, número de cetano e lubrificidade do biodiesel, além de poder causar problemas de corrosão. Com a determinação da concentração de álcool no biodiesel, pode-se avaliar a eficiência do processo de purificação do produto.

Conforme mostrado na Tabela 1, o teor de álcool, seja de metanol ou etanol, seguindo as orientações da ANP, deve ser determinado empregando o método NBR 15343 ou EN 14110, em que se utiliza a CGAR para determinação do analito no *headspace* da amostra após se atingir o equilíbrio a 80°C.<sup>2</sup> Métodos alternativos de extração acoplados a cromatografia também podem ser encontrados na literatura, a exemplo da determinação de metanol em biodiesel utilizando *headspace* com microextração em fase sólida.<sup>54</sup>

Métodos não cromatográficos também têm sido empregados para determinação de álcool em amostras de biodiesel. Como exemplo, pode-se citar o trabalho em que foi desenvolvido um sistema em fluxo para determinação de metanol baseado em procedimento de extração líquido-líquido para separação do álcool da matriz com subsequente determinação espectrofotométrica.<sup>55</sup>

A espectrometria na região do infravermelho próximo, associado à calibração multivariada, também foi usada para predição do teor de metanol em amostras de biodiesel empregando PLS – *Partial Least-Square regression*, regressão por mínimos quadrados parciais<sup>56</sup> ou MPLS – *Modified Partial Least-Squares regression*, regressão por mínimos quadrados parciais modificado.<sup>5</sup>

Um procedimento para determinação da concentração de etanol ou metanol em biodiesel foi proposto através de correlação direta do ponto de fulgor.<sup>57</sup> O método se mostrou simples, de baixo custo e eficiente para a determinação do teor de álcool residual em biodiesel.

## 4. Considerações finais

A despeito de a legislação estabelecer normas e parâmetros visando garantir a qualidade do biodiesel comercializado no Brasil, desde que a sua produção é descentralizada e se faz uso de diferentes matérias-primas e formas de produção, é importante estabelecer normas e ensaios que se apliquem adequadamente a qualquer caso. Cabe ainda destacar que as especificações para o biodiesel não

contemplam a determinação e os níveis máximos permitidos para diversos parâmetros, inorgânicos e orgânicos, potencialmente presentes em sua composição final, os quais podem exercer influência nas suas características. Desse modo, deve-se considerar a possibilidade de validação e certificação de metodologias alternativas e/ou complementares às existentes, que sejam capazes de, igualmente, determinar com exatidão, precisão e sensibilidade adequada os parâmetros não regulamentados.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> 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. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1596. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Demirbas, A. *Energy Convers. Manage.* **2002**, *43*, 2349. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP n. 07, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.
- <sup>5</sup> Mittelbach, M. *Bioresource Technol.* **1996**, *56*, 7. [CrossRef]
- <sup>6</sup> de Jesus, A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R. *Talanta* **2007**, *74*, 1378. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>7</sup> Grosser, Z. A.; Davidowski, L. J.; Wee, P. Application note Perkin Elmer. Disponível em: <[http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74026APP\\_AnalysisofBiodieselforInorganicContaminantsbyICP-OES.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74026APP_AnalysisofBiodieselforInorganicContaminantsbyICP-OES.pdf)> Acesso em: 29 julho 2011.
- <sup>8</sup> Woods G. D.; Fryer F. I. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 753. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>9</sup> Snape, J. B.; Nakajima M. *J. Food Eng.* **1996**, *30*, 1. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Chaves, E. S.; Santos, E. J.; Araujo, R. G. O.; Oliveira, J. V.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *Microchem. J.* **2010**, *96*, 71. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Chaves, E. S.; Vechiatto, W. W. D.; Schoemberger, A. C.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22*, 1300. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Chaves, E. S.; Saint’Pierre, T. D.; Santos, E. J.; Tormen, L.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 856. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa, H. M.; De Castro, E. V. R. *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 1262. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Chaves, E. S.; De Loos-Vollebregt, M. T. C.; Curtius, A. J.; Vanhaecke, F. *Spectrochim. Acta, Part B* **2011**, *No Prelo.* [CrossRef]
- <sup>15</sup> Quadros, D. P. C.; Rau, M.; Idrees, M.; Chaves, E. S.; Curtius, A. J.; Borges, D. L. G. *Spectrochim. Acta, Part B* **2011**, *66*, 373. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Souza, R. M.; Leocádio, L. G.; Silveira, C. L. P. *Anal. Letters* **2008**, *41*, 1615. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Chaves, E. S.; Lepri, F. G.; Silva, J. S. A.; Quadros, D. P. C.; Saint’Pierre, T. D.; Curtius, A. J. *J. Environ. Monit.* **2008**, *10*, 1211. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>18</sup> Ansari, R.; Kazi, T. G.; Jamali, M. K.; Arain, M. B.; Wagan, M. D.; Jalbani, N.; Afridi, H. I.; Shah, A. Q. *Food Chem.* **2009**, *115*, 318. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Achten, W. M. J.; Verchot, L.; Franken, Y. J.; Mathijs, E.; Singh, V. P.; Aerts, R.; Muys, B. *Biomass and Bioenergy* **2008**, *32*, 1063. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Zeiner, M.; Steffan, I.; Cindric, I. J. *Microchem. J.* **2005**, *81*, 171. [CrossRef]
- <sup>21</sup> Choe, E.; Min, D. B. *Compr. Rev. Food Sci. Food F.* **2006**, *5*, 169. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Knothe, G. *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1059. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Graboski, M. S.; McCormick R. L.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 125. [CrossRef]
- <sup>24</sup> Knothe G. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 669. [CrossRef]
- <sup>25</sup> Tagliabue, S.; Gasparoli, A.; Della Bella, L.; Bondioli, P. *La Rivista Italiana*, **2005**, LXXXII Março/Abril.
- <sup>26</sup> Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N. P.; Sharma, M.; Malhotra, R. K. *Energy* **2009**, *34*, 1271. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Özkan, M. *Energ. Fuels* **2007**, *21*, 3627. [CrossRef]
- <sup>28</sup> Saint’Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Maia, S. M.; Curtius, A. J. *Spectrochim. Acta, Part B* **2004**, *59*, 551. [CrossRef]



- <sup>29</sup> Graboski, M. S.; McCormick, R. L. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 125. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Savita, K.; Saxena, R. C.; Kumar, A.; Negi, M. S.; Bhatnagar, A. K.; Goyal, H. B.; Gupta, A. K. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 303. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C. *Talanta* **2007**, *73*, 1. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>32</sup> Castilho, M. S.; Stradiotto, N. R. *Talanta* **2008**, *74*, 1630. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>33</sup> Frena, M.; Campestrini, I.; de Braga, O. C.; Spinelli, A. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4678. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> BS EN 14107, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), Determination of phosphorus content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry. 2003.
- <sup>35</sup> BS EN 14108, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry, 2003.
- <sup>36</sup> BS EN 14109, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry, 2003.
- <sup>37</sup> DIN EN 14538, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME), Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES), 2006.
- <sup>38</sup> Silva, J. A. S.; Chaves, E. S.; Santos, E. J.; Saint'Pierre, T. D.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 620. [[CrossRef](#)]
- <sup>39</sup> Ghisi, M.; Chaves, E. S.; Quadros, D. P. C.; Marques, E. P.; Adilson J. Curtius, A. J.; Marques, A. L. B. *Microchem. J.* **2011**, *98*, 62. [[CrossRef](#)]
- <sup>40</sup> Lepri, F. G.; Chaves, E. S.; Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; De Oliveira, L. C. C.; De Campos, R. C. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2011**, *46*, 175. [[CrossRef](#)]
- <sup>41</sup> Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Costa Neto, P. R.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 793. [[CrossRef](#)]
- <sup>42</sup> Foglia, T. A.; Jones, K. C.; Nuñez, A.; Phillips, J. G.; Mittelbach, M. *Chromatographia* **2004**, *60*, 305. [[CrossRef](#)]
- <sup>43</sup> Hájek, M.; Skopal, F.; Machek, J. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2006**, *108*, 666. [[CrossRef](#)]
- <sup>44</sup> Bansal, K.; McCrady, J.; Hansen, A.; Bhalerao, K. *Fuel* **2008**, *87*, 3369. [[CrossRef](#)]
- <sup>45</sup> Yang, Z.; Hollebhone, B. P.; Wang, Z.; Yang, C.; Landriault, M. *J. Sep. Sci.* **2011**, *34*, 409. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>46</sup> Gonçalves Filho, L. C.; Micke, G. A. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1154*, 477. [[PubMed](#)]
- <sup>47</sup> Bondioli, P.; Della Bella, L. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 153. [[CrossRef](#)]
- <sup>48</sup> Pinzi, S.; Capote, F. P.; Jiménez, J. R.; Dorado, M. P.; Luque de Castro, M.D. *Bioresource Technol.* **2009**, *100*, 421. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>49</sup> Silva, S. G.; Morales-Rubio, Á.; de la Guardia, M.; Rocha, F. R. *P Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401*, 365. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>50</sup> Mercer, E. J.; Halaweish, F. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *88*, 655. [[CrossRef](#)]
- <sup>51</sup> Dorado, M. P.; Pinzi, S.; de Haro, A.; Font, R.; Garcia-Olmo, J. *Fuel* **2011**, *90*, 2321. [[CrossRef](#)]
- <sup>52</sup> Luetkmeyer, T.; dos Santos, R. M.; Da Silva, A. B.; Amado, R. S.; Vieira, E. C.; D'Elia, E. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 995. [[CrossRef](#)]
- <sup>53</sup> Pêgas, M. M.; Amado, R. S.; Vieira, E. C.; D'Elia, E. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 2061. [[CrossRef](#)]
- <sup>54</sup> Paraschivescu, M. C.; Alley, E. G.; French, W. T.; Hernandez R.; Armbrust, K.; *Bioresource Technol.* **2008**, *99*, 5901. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>55</sup> Araujo, A. R. T. S.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; Korn, M. G. A. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *613*, 177. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>56</sup> Felizardo, P.; Baptista, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N. *Anal. Chim. Acta.* **2007**, *595*, 107. [[PubMed](#)]
- <sup>57</sup> Boog, J. H. F.; Silveira, E. L. C.; de Caland L. B.; Tubino, M. *Fuel*, **2011**, *90*, 905. [[CrossRef](#)]