



Espectrometria de ressonância magnética nuclear como método analítico para determinar a concentração de biodiesel no diesel B

Nuclear magnetic resonance spectrometry as analytical method to determinate concentration of biodiesel in biodiesel/diesel blends



Artigo

Submetido em 12.09.16 | Aceito em 03.06.17 | Disponível on-line em 29.12.17

Danilo Kleber Santos Sales*

Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia | *daniloks.sales@gmail.com

Núbia Moura Ribeiro

Instituto Federal da Bahia

RESUMO

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) exige que todo diesel rodoviário comercializado no Brasil contenha 7% v/v (diesel B). Atualmente, sua quantificação é feita utilizando métodos com base em espectrometria na região do infravermelho. Uma técnica alternativa é a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN). Neste estudo, foi proposto um método de quantificação do teor de biodiesel presente no diesel B utilizando espectrômetro de RMN com ímãs permanentes. A técnica mostrou-se seletiva e exata. A precisão do método, analisada com base no intervalo de confiança, apresentou resultado aproximadamente semelhante ao estabelecido pela ANP ($\pm 0,5\%$). Os estudos com amostras comerciais atenderam aos requisitos de exatidão e indicaram que elas estão especificadas conforme determina a ANP, dentro dos intervalos de confiança do método aqui proposto. Desse modo, a técnica de RMN pode ser utilizada como método de determinação do teor de biodiesel no diesel B.

Palavras-chaves: biocombustíveis, controle de qualidade, química analítica, RMN

ABSTRACT

The Brazilian Agency of Petroleum, Natural Gas, and Biofuels (ANP) requires that on-road diesel sold in Brazil have to be blended with biodiesel (denominated diesel B); currently, this percentage is 7% v/v. Diesels B are quantified by infrared techniques. One alternative technique can be nuclear magnetic resonance (NMR). This study proposes a method to quantify concentration of biodiesel in diesel B using NMR with permanent magnet. The technique was selective and exact; its precision is close to confidence interval value established by ANP ($\pm 0.5\%$). Studies with commercial samples met the accuracy requirements and indicated that they are specified as required by ANP within the confidence intervals of the method proposed here. Thus, NMR technique can be used to quantify diesel B.

Keywords: analytical chemistry, biofuels, NMR, quality control

1. Introdução

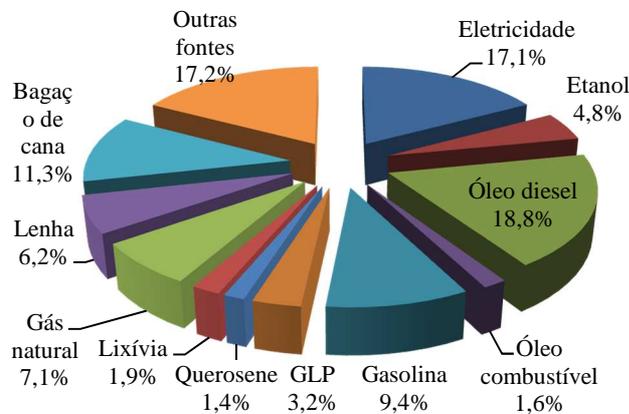
O óleo diesel é um derivado do refino do petróleo, constituído principalmente por hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contêm átomos de carbono e hidrogênio) e, em baixas concentrações, estão presentes compostos sulfonados, nitrogenados e oxigenados. Além disso, são introduzidos aditivos, os quais são

selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. Ele é um produto inflamável, com toxicidade mediana, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Dependendo da sua aplicação, ele pode ser vendido como diesel rodoviário ou diesel marítimo (CNT, 2012).

A importância deste combustível é tão grande que em 2013 o diesel foi a principal fonte de consumo de energia do Brasil (Figura 1). Nesse ano, foram consumidas 260,2 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep). Desse total, 48,8 Mtep foram oriundas do diesel

(aproximadamente 18,8%). Este alto consumo de óleo diesel é resultado da predominância do transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas no Brasil; uma vez que o sistema de transportes brasileiro é composto basicamente pela matriz rodoviária (EPE, 2014).

Figura 1. Consumo de energia por fonte em 2013



Fonte: EPE (2014)

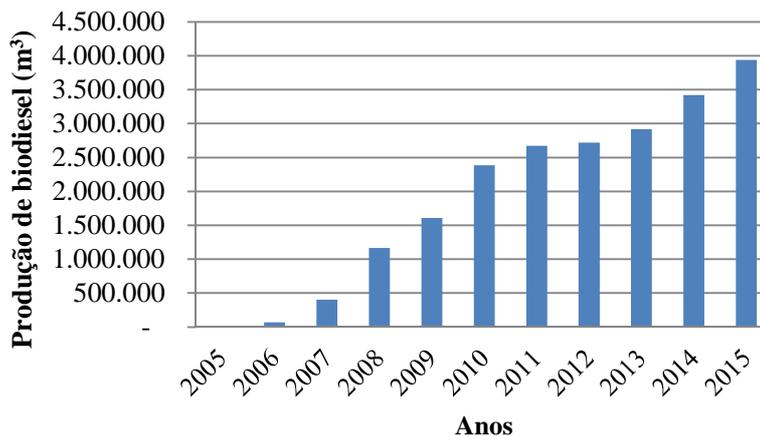
As emissões resultantes da queima do diesel não liberam apenas dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), oxigênio não reagido (O₂) e nitrogênio N₂, mas também: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), materiais particulados (MP), hidrocarbonetos residuais (HC), aldeídos, entre outros compostos (Kumar & Kant, 2013). Para melhorar a qualidade das emissões durante a combustão, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) criou em 2005 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (ANP, 2014a; Brasil, 2005), determinando que o diesel rodoviário comercializado no Brasil contenha uma fração de biodiesel.

No ano de 2005, a proporção de biodiesel que deveria ser misturada ao diesel para uso rodoviário isento de biodiesel (diesel A) era de 2% (Brasil, 2005), sendo que no ano de 2006, a produção desse biocombustível no país foi de 0,7 milhão m³ (ANP, 2016). Contudo, em 2014,

houve um salto para 3,4 milhões m³ (ANP, 2016), uma vez que, a partir de 1º de novembro de 2014, a proporção de biodiesel misturada é de 7% (ANP, 2013; Brasil, 2014). O aumento da produção anual de biodiesel pode ser analisado na Figura 2.

Este diesel, que contém a percentagem de biodiesel exigido pela ANP, recebe o nome de diesel B. Aquele que contém proporção diferente da preestabelecida é denominado diesel BX, sendo X o valor da percentagem de biodiesel misturado (ANP, 2014).

As emissões atmosféricas resultantes da combustão do diesel B e diesel BX contêm menores quantidades de HC, CO e MP, já que o número de cetano do biodiesel é maior. Desse modo, há um menor atraso da ignição e uma melhor qualidade de combustão. Uma explicação para isso é o fato do biodiesel puro (B100) conter átomos de oxigênio em sua estrutura, o que facilita a sua queima (Bello et al., 2012.; Kumar & Kant, 2013; Sivaramakrishnan & Ravikumar, 2012).

Figura 2. Produção brasileira de biodiesel (B100)

Fonte: ANP (2016)

Além disso, as misturas biodiesel/diesel reduzem as quantidades de CO₂ emitidas, pois a produção de B100 é uma forma de reciclar esse gás. As plantas oleaginosas absorvem CO₂ atmosférico para formar os triacilgliceróis, matéria-prima na produção do biodiesel, e outros componentes das estruturas das células vegetais. Outra melhoria do uso do diesel B é a redução nas quantidades de SO_x emitidas, pois o biodiesel é isento de compostos sulfonados. Em contrapartida, ocorre o aumento das emissões de NO_x, já que o oxigênio presente na estrutura do biocombustível permite a reação com o N₂ do ar na câmara de combustão (Kumar & Kant, 2013).

Para quantificar a proporção de biodiesel no diesel B, a ANP utiliza a normatização ABNT NBR 15.568/2008, que determina as condições para determinação do teor de biodiesel metílico e etílico, por espectrofotometria na região do infravermelho médio. Esse método analítico faz uso do algoritmo matemático de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) para construir uma curva de calibração. A sua construção é feita em função de duas regiões espectrais características no infravermelho médio: 1.100 cm⁻¹ a 1.200 cm⁻¹ e 1.735 cm⁻¹ a 1.750 cm⁻¹, que compreendem, respectivamente, o estiramento

das ligações C-O e C=O de ésteres (Guariero et al., 2008; Rocha, 2013).

A principal vantagem do método oficial é o fato de a espectrofotometria por infravermelho ser uma técnica bastante estudada, logo parâmetros como seletividade, precisão e exatidão são facilmente obtidos e confiáveis. Por outro lado, tem algumas desvantagens, tais como: o custo de aquisição e manutenção do equipamento, a necessidade de pré-tratamento das amostras se não for usado ATR, a sensibilidade ao calor e umidade dos componentes óticos (*laser* e espelhos) do aparelho, dificultando, portanto, sua utilização em linha de operação (Killner et al., 2014; Rocha, 2013).

Todavia, alguns autores têm mostrado que uma técnica alternativa para a quantificação de biodiesel em blends biodiesel/diesel pode ser a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) (Kollar, 2012; Monteiro et al., 2009a; Monteiro et al., 2009b; Gambarra Neto, 2012; Rocha, 2013). Isso porque a RMN é uma técnica com resultados rápidos, operacionalização relativamente fácil e, em alguns casos, não necessita de pré-tratamento da amostra, permitindo que a análise seja feita em linhas de fabricação (Killner et al., 2014; Rocha, 2013).

Em contrapartida, o uso da RMN como uma técnica aplicada em análises de blends biodiesel/diesel requer aprofundamento de estudos, de modo a obter parâmetros de precisão, sensibilidade e exatidão confiáveis. Além disso, há o alto custo do equipamento. Porém, esse preço tem diminuído, especialmente por causa do aumento de usuários e da comercialização de espectrômetros de RMN com ímãs permanentes, os quais têm resolução similar aos espectrômetros de RMN supercondutores mais simples, devido à grande homogeneidade do campo magnético que é proporcionado pelo magneto de ímã permanente (Anasazi Instruments, 2015).

Portanto, este trabalho propõe a criação e a validação de um método analítico alternativo para medir a concentração de biodiesel no diesel B S10 (teor de enxofre máximo de 10 mg/kg de combustível), utilizando a técnica de RMN-¹H. A partir do método criado, foram realizadas análises em amostras comerciais a fim de quantificar a porcentagem de biodiesel no diesel B S10 vendidos em alguns postos de Salvador, Bahia, Brasil.

2. Materiais e métodos

Atualmente, os critérios para a realização da validação analítica estão estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), na resolução específica RE nº 899, de 29 de maio de 2003, e pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) no Guia Orientativo de 2008, com orientação sobre validação de métodos analíticos. Os parâmetros a serem analisados na validação analítica variam de acordo com a finalidade do método a ser estudado e, neste trabalho, são: seletividade, linearidade, exatidão (ensaio de recuperação), precisão (repetitividade), limite de detecção e limite de quantificação (ABNT, 2005; Collins et al., 2004; Inmetro, 2008).

2.1 Reagentes

O diesel A S10 foi cedido pela Refinaria Landulpho Alves-Mataripe (RLAM) pertencente à empresa Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobrás). O

biodiesel puro foi cedido pela Usina de Biodiesel de Candeias - Petrobrás Biocombustível S.A. O clorofórmio comum utilizado foi da marca Synth (Código interno de identificação do produto C1062), número de registro CAS: 67-66-3. Os dieséis comercializados foram adquiridos em dois diferentes postos de combustíveis de duas grandes distribuidoras, identificados neste trabalho como Posto A e Posto B.

2.2 Obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN-¹H foram obtidos utilizando espectrômetro EFT-NMR com Ímã Permanente de 90 MHz, da marca Anasazi Instruments, Inc., através de um sensor ¹H. O shim foi feito antes e entre cada leitura, a fim de melhorar a resolução do espectro, utilizando o padrão com tetrametilsilano (TMS). Por outro lado, o *offset* dos espectros foi feito utilizando o sinal dos hidrogênios do clorofórmio comum, em torno de 7,27 ppm.

Uma vez obtidos os espectros, eles foram tratados no *software* NUTS para processamento de dados de RMN. Cabe ressaltar que se este estudo fosse feito com RMN supercondutores, o clorofórmio comum não poderia ser utilizado.

2.3 Padronização Externa

No método de padronização externa preparam-se soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações do analito (neste caso o biodiesel). Desse modo, obtêm-se espectros correspondentes a cada uma delas, nos quais são calculadas as integrais dos sinais de interesse (Collins et al., 2004).

Neste estudo, foram preparadas soluções padrões contendo 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13% e 15% v/v de biodiesel. Para isso, foram tomadas alíquotas de 10,00 mL de diesel A S10. Em seguida foram adicionadas alíquotas de B100, a fim de obter as concentrações supracitadas. Uma vez feito isso, diluíram-se as soluções em 1:1 v/v com clorofórmio comum, visando diminuir a viscosidade, para que não houvesse interferência na obtenção dos espectros.

2.4 Seletividade

Obteve-se o espectro do diesel A S10 e observou se havia ausência de picos no deslocamento químico na região entre 3,5-4,0 ppm, pois esta região é característica de hidrogênios da metoxila do biodiesel (sinal do biodiesel) (Kollar, 2012; Gambarra Neto, 2012; Rocha, 2013), logo é requerido que no espectro do diesel A S10 não apareçam sinais nesta região.

Ademais, registrou-se o espectro do B100. Buscou-se encontrar regiões de deslocamentos químicos, nos quais aparecem sinais de hidrogênios no espectro do diesel A S10 e que são ausentes no espectro do B100.

2.5 Linearidade

Foi construída uma tabela com os valores das integrais dos sinais do biodiesel *versus* a sua concentração. Em seguida, os valores obtidos foram ajustados em uma função afim (Equação 1), também chamada de curva analítica, cujos parâmetros foram calculados usando regressão linear, com auxílio do *software Excel* (Collins et al., 2004).

$$y = a \cdot x + b \quad (1)$$

- “a” é o coeficiente angular da reta;
- “b” é o coeficiente linear da reta.

2.6 Precisão (repetitividade)

Neste trabalho o método utilizado para calcular a precisão foi o ensaio de repetitividade, que é a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo. A representação da dispersão de resultados foi dada pelo intervalo de confiança no nível 95% de acordo com a Equação 2 (Collins et al., 2004; Inmetro, 2008).

$$\text{Inter. Conf.} = x_m \pm t_{n-1} \cdot s \cdot (n)^{-1/2} \quad (2)$$

em que:

- “n” é o número de amostras;

- “ x_m ” é a média aritmética do sinal de biodiesel;
- “ t_{n-1} ” é o valor encontrado na tabela de *t-student* para um nível de confiança de 95%;
- “s” é o desvio padrão, dado pela Equação 3.

$$s = ((\sum (x_i - x_m)^2) \cdot (n-1)^{-1})^{1/2} \quad (3)$$

- “ x_i ” é o valor do sinal de biodiesel da leitura i;

2.7 Exatidão (recuperação)

Neste trabalho o método utilizado para calcular a exatidão foi o ensaio de recuperação. Ele exprime o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro, “ C_3 ”. Os resultados são expressos pela Equação 4 (Collins et al., 2004; Inmetro, 2008):

$$\text{Rec. (\%)} = ((C_1 - C_2) \cdot (C_3)^{-1}) \cdot 100 \quad (4)$$

em que, “ C_3 ” é a concentração adicionada de analito, “ C_1 ” a concentração determinada pelo instrumento após a adição do analito e “ C_2 ” a concentração determinada pelo instrumento na amostra antes da adição do analito, ou a concentração inicial. Quanto mais próximo de 100%, mais exato é o método (Inmetro, 2008).

2.8 Limite de detecção (LD)

O LD representa a menor concentração da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. Ele foi calculado utilizando parâmetros da curva analítica, através da Equação 5:

$$LD = (3,3 \cdot s) \cdot (a)^{-1} \quad (5)$$

em que “s” é o desvio padrão da resposta, que pode ser calculado através dos valores dos coeficientes de determinação (r^2) obtidos das regressões lineares feitas para obtenção das curvas analíticas das replicatas; “a” é a média dos

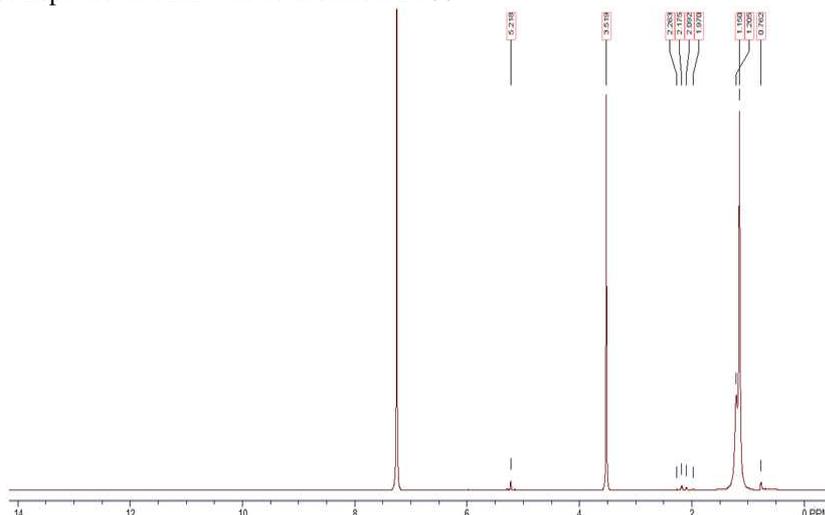
coeficientes angulares das curvas analíticas (Collins et al., 2004).

2.9 Limite de quantificação (LQ)

O LQ representa a menor concentração da substância de interesse que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. Ele foi calculado utilizando parâmetros da curva analítica, através da Equação 6:

$$LQ = (10 \cdot s) \cdot (a)^{-1} \quad (6)$$

Figura 3. Espectro de RMN-¹H do biodiesel B100



Fonte: obtenção própria

O resultado da análise do diesel A S10 fornecido pela Petrobrás mostrou que não há pico na região entre 4,0 a 3,5 ppm e que há alguns de intensidade relevante na região acima de 8 ppm (Figura 4). Foram selecionados os sinais na região em torno de 12,4 a 13,0 ppm, os quais podem corresponder aos hidrogênios de ácidos carboxílicos de aditivos que foram adicionados ao diesel:

Other environmentally safe additives for diesel fuels were tested: high-molecularweight monohydric, dihydric, trihydric, and tetrahydric alcohols; carboxylic and polycarboxylic acids; C24-C65 mono- or polycarboxylic acid

em que “s” e “a” são os mesmos parâmetros utilizados no cálculo do LD (Collins et al., 2004).

3. Resultados e discussão

A análise do espectro do B100 revelou que na região acima de 8 ppm não há picos. Por outro lado, mostrou que na região entre 4,0-3,5 ppm há um pico de intensidade relevante, característico de hidrogênio da metoxila (Figura 3) (Kollar, 2012; Gambarra Neto, 2012; Rocha, 2013).

esters with two to three carboxyl groups and C2-C9 multihydric alcohols with 2-10 hydroxyl groups; mixtures of synthetic or plant esters of mono-, di-, tri-, and tetrahydric C2-C18 alcohols and carboxylic acids with C3-C45 acyls; the product of the reaction of aromatic triazole (tolyltriazole) and a C10-C40 fatty acid; and so forth. The studies showed the weak effect of the additive compounds containing carbonyl, ether, and ester groups on the antiwear properties of the fuel. The following compounds are in ascending order with respect to antiwear effectiveness: ethers,

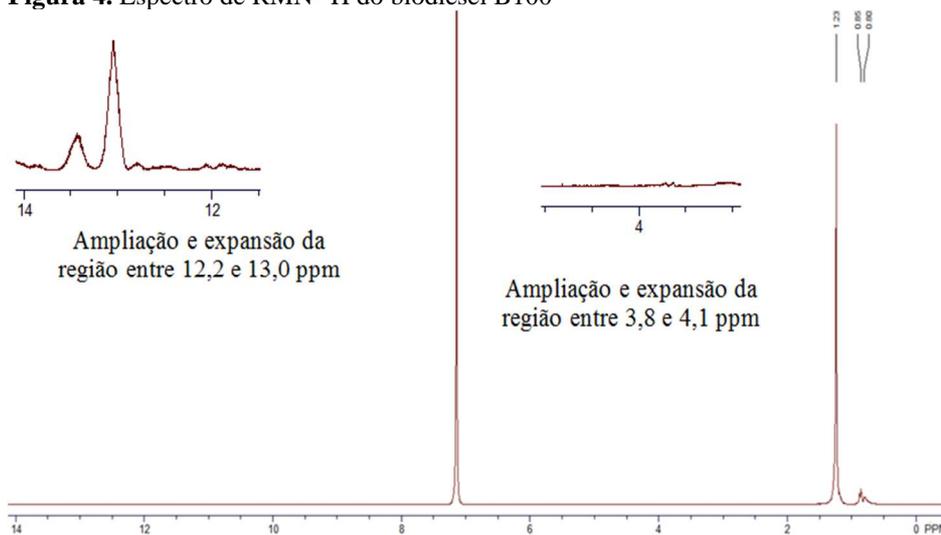
aldehydes and ketones, esters, alcohols, and acids. (Ribeiro et al., 2007, p. 2433).

Para construir a curva analítica, as soluções padrões de diesel contendo diferentes concentrações de biodiesel (diesel BX) foram lidas no equipamento de RMN. Os espectros obtidos continham, portanto, sinais relevantes na região de 12,4 a 13,0 ppm oriundos dos aditivos do diesel e sinal na região 4,0-3,5 ppm,

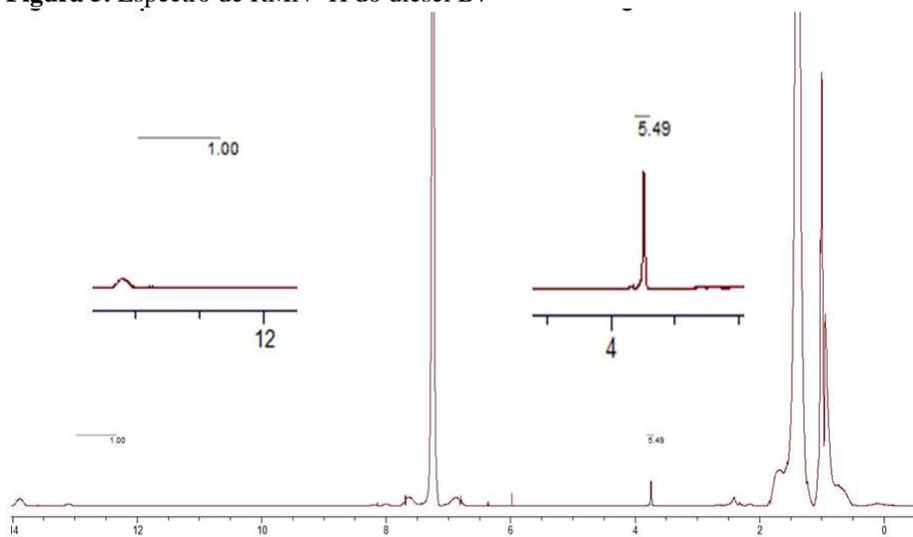
correspondente aos hidrogênios metoxilícos do biodiesel.

Como todas as soluções padrão foram obtidas com a mesma quantidade de diesel A S10 (10,00 mL), em todos os espectros obtidos foi atribuído o valor 1,0 para a integral do sinal do diesel (12,4 a 13,0 ppm). Uma vez atribuído valor da integral de uma região do espectro, foi possível calcular a integral referente ao sinal do biodiesel (4,0-3,5 ppm), cujo valor variava a depender da concentração da solução, conforme Figuras 5 e 6.

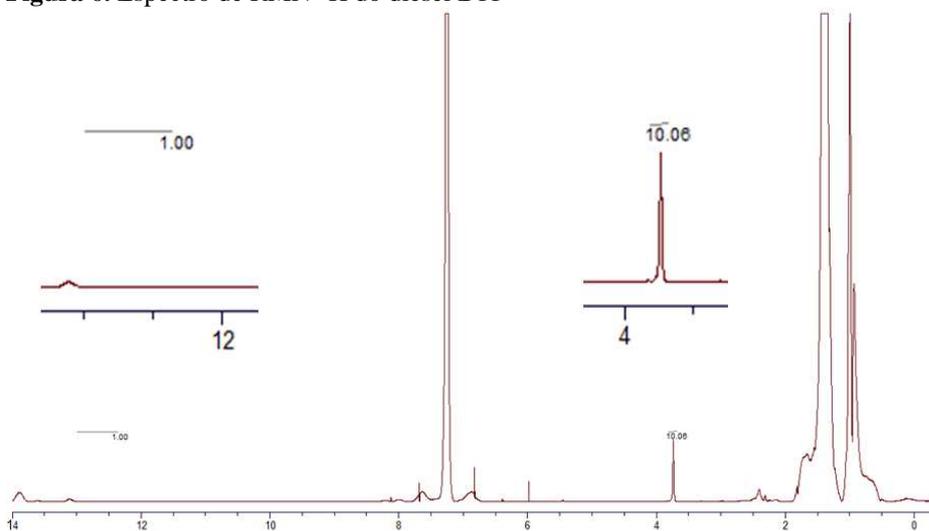
Figura 4. Espectro de RMN-¹H do biodiesel B100



Fonte: obtenção própria

Figura 5. Espectro de RMN-¹H do diesel B7

Fonte: obtenção própria

Figura 6. Espectro de RMN-¹H do diesel B11

Fonte: obtenção própria

As leituras das amostras foram feitas em triplicata. Com os valores das integrais do sinal do biodiesel e suas respectivas concentrações (Tabela 1), foi possível construir a curva analítica de cada uma das replicatas (Figura 7), utilizando o Excel para calcular os parâmetros da Equação 1.

Observa-se que as regressões lineares resultaram no coeficiente de determinação médio $r^2 = 0,9712$, dentro dos limites estabelecidos pelo Inmetro (r^2 acima de 0,90) (Inmetro, 2008). Desse modo, pode-se reescrever a curva analítica da seguinte forma (Equação 7):

$$\text{Integral biodiesel} = 1,698 \cdot \text{concentração de biodiesel} - 4,7318 \quad (7)$$

Uma vez definida a região de trabalho e obtida a curva analítica com seus parâmetros, podem-se extrair dela os parâmetros necessários

para calcular o limite de detecção e o limite de quantificação, de acordo com as Equações 5 e 6, respectivamente. Os resultados encontrados foram LD=0,06% e LQ=0,18%. Desse modo, o LQ do método aqui proposto está abaixo do valor preestabelecido pela ANP (7%).

Com relação à precisão, ela foi calculada de acordo com a Equação 3. Os resultados estão na Tabela 2.

A Resolução ANP N° 50 (2013) e a Lei N° 13.033 (Brasil, 2014) afirmam que o diesel B, para estar especificado, deve apresentar $7\% \pm 0,5\%$ em biodiesel. O método proposto apresentou intervalo de confiança para o diesel B7 de $\pm 0,34\%$ e para o diesel B10 de $\pm 0,61\%$, próximos do estabelecido pela Agência.

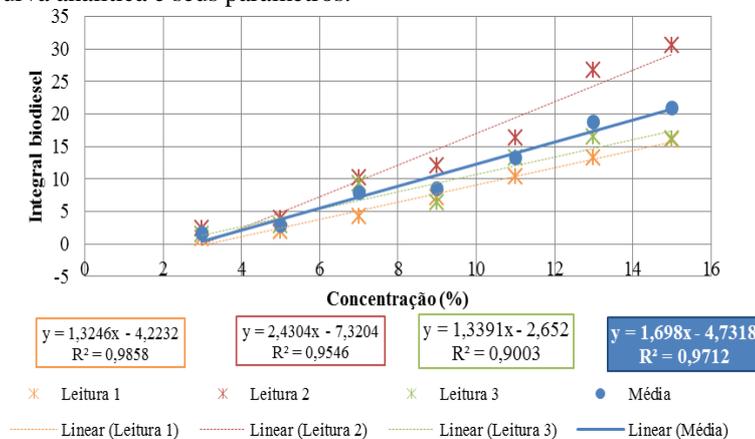
A exatidão foi calculada através de ensaios de recuperação (Equação 4), cujos resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 1. Dados da elaboração da curva analítica

n	Concentração (% v/v)						
	3	5	7	9	11	13	15
1	0,93	1,89	4,27	7,11	10,42	13,21	16,06
2	2,41	3,88	10,13	11,97	16,26	26,7	30,52
3	1,52	2,85	9,22	6,43	13,23	16,41	16,14
Média	1,62	2,87	7,87	8,50	13,30	18,77	20,91
s	0,75	1,00	3,15	3,02	2,92	7,05	8,33

Fonte: obtenção própria

Figura 7. Curva analítica e seus parâmetros.



Fonte: obtenção própria

Tabela 2. Ensaio de repetitividade

Leitura	B7		B10	
	Integ.	Conc. (%)	Integ.	Conc. (%)
1	7,12	6,98	13,09	10,50
2	8,78	7,96	11,18	9,37
3	7,25	7,06	11,33	9,46
4	6,68	6,72	14,83	11,52
5	7,54	7,23	13,36	10,65
6	8,4	7,73	13,59	10,79
7	6,93	6,87	14,37	11,25
Média	7,53	7,28	13,11	10,38
s	0,78	0,46	1,40	0,82
Inter. Conf.	0,58	0,34	1,04	0,61

Fonte: obtenção própria

Tabela 3. Ensaio de recuperação

n	C ₃ (%) = 7			C ₃ (%) = 10			C ₃ (%) = 13		
	Sinal	C ₁ (%)	Recup. (%)	Sinal	C ₁ (%)	Recup. (%)	Sinal	C ₁ (%)	Recup. (%)
1	7,12	6,98	99,71	13,59	10,79	107,90	18,49	13,68	105,20
2	7,25	7,06	100,81	13,36	10,65	106,55	17,97	13,37	102,84
3	7,54	7,23	103,25	13,09	10,50	104,96	18,14	13,47	103,61
Média	7,30	7,09	101,25	13,35	10,65	106,47	18,20	13,51	103,89
s	0,21	0,13	1,81	0,25	0,15	1,47	0,27	0,16	1,20
Inter. Conf.	0,53	0,31	4,49	0,62	0,37	3,66	0,66	0,39	2,98

Fonte: obtenção própria

O método pode ser considerado exato, pois apresentou ensaios de recuperação para o diesel B7 = 101,25% ± 4,49%, o diesel B10 = 106,47% ± 3,66% e diesel B13 = 103,89 ± 2,98. Segundo Collins et al. (2004), métodos precisos apresentam ensaios de recuperação entre intervalos de 70 e 120%, com precisão de até ± 20%.

A fim de se verificar o teor de biodiesel nos dieséis B S10 vendidos em postos de

combustíveis de Salvador, bem como testar a aplicabilidade da metodologia proposta por este trabalho, analisaram-se as amostras adquiridas nos Postos A e B.

Os resultados encontrados indicam que: no Posto A, o teor de biodiesel no diesel B foi igual a 6,54% ± 0,34%; no Posto B, 6,37 ± 0,34%. Para o posto A, o valor médio, 6,54%, está dentro do limite mínimo de especificação da ANP; e para o posto B, tomando o limite máximo do intervalo de confiança do método aqui proposto, teria

6,71% em biodiesel. Com base nestes parâmetros, os dieséis comercializados nos referidos postos estão em concordância com ANP (2013) e a Lei N° 13.033 (Brasil, 2014).

Com o intuito de verificar se os valores supracitados para os postos A e B do teor de biodiesel no diesel são exatos, foram feitos ensaios de recuperação e os resultados obtidos pela Equação 4 estão nas Tabelas 4 e 5.

O método pode ser considerado exato para o Posto A, pois apresentou recuperação para o diesel B9 = 99,74% \pm 5,37%, e o diesel B11 = 93,12% \pm 4,58, atendendo à recomendação que indica intervalos de 70 e 120%, com precisão de até \pm 20% (Collins et al., 2004).

O método também pode ser considerado exato para o Posto B, pois apresentou recuperação para o diesel B9 = 101,57% \pm 7,31% e o diesel B11 = 98,23% \pm 9,50.

Tabela 4. Ensaio de recuperação da amostra do Posto A

n	Sinal	Posto A			Sinal	C ₁ (%)	Recup. (%)
		C ₃ =2,72%	C ₂ =6,54%	B9			
1	11,15	9,35	103,20	13,25	10,59	90,91	
2	10,74	9,11	94,33	13,23	10,58	90,65	
3	11,08	9,31	101,69	13,77	10,90	97,80	
Média	10,99	9,26	99,74	13,42	10,69	93,12	
s	0,22	0,13	4,75	0,31	0,18	4,05	
Inter. Conf.	0,25	0,15	5,37	0,35	0,20	4,58	

Fonte: obtenção própria

Tabela 5. Ensaio de recuperação da amostra do Posto B

n	Posto B					
	Sinal	C ₁ (%)	Recup. (%)	Sinal	C ₁ (%)	Recup. (%)
1	10,47	8,95	94,59	12,88	10,37	89,69
2	11,06	9,30	107,33	13,55	10,77	98,54
3	10,85	9,18	102,80	14,15	11,12	106,47
Média	10,79	9,14	101,57	13,53	10,75	98,23
s	0,30	0,18	6,46	0,64	0,37	8,39
Inter. Conf.	0,34	0,20	7,31	0,72	0,42	9,50

Fonte: obtenção própria

4. Conclusões

O método aqui apresentado mostrou-se adequado para quantificação de biodiesel em diesel B, tomando como base as diretrizes para validação de métodos indicadas pelo Inmetro (2011) e por Collins e colaboradores (2004).

Em relação aos ensaios com amostras comerciais, os dados relativos às amostras do posto A estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP, tomando o limite mínimo do intervalo de confiança do método da Agência. Em relação à amostra do posto B, pode-se inferir que os dados também atendem à especificação tomando como base o limite máximo do intervalo de confiança do método aqui proposto.

Dito isso, o uso de RMN-¹H pode ser considerado um método alternativo de análise de concentração de biodiesel em diesel B, com a vantagem de ter facilidade operacional da técnica e baixo custo da análise. O método proposto neste trabalho ainda tem a vantagem de utilizar clorofórmio comum para diluição, que é muito mais barato que o clorofórmio deuterado.

Ademais, a técnica de RMN tem potencial para indicar adulterações no combustível, pois tem a capacidade de detectar

hidrogênios ligados a diferentes grupos químicos, refletindo no espectro a composição da mistura do combustível. Com isso, esta análise pode ser usada em controle de qualidade de indústrias e laboratórios de certificação e auditoria, como uma opção à técnica de espectrofotometria na região do infravermelho.

5. Referências

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro. 2005.

Anasazi Instruments, Inc. Espectrômetro EFT-NMR com Imã Permanente de 60 MHz. Anasazi. Indianapolis. Folheto informativo do fornecedor.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Produção e fornecimento de biocombustíveis. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis> >. Acesso em: 20 de janeiro 2017. Arquivo no formato .xls (Excel).

_____. Biodiesel: Introdução, 2014. Disponível em:
<<http://www.anp.gov.br/?pg=73292&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&143977576075>>.
Acesso em: 16 Agosto 2015.

_____. Resolução ANP N° 45 de 25 de agosto de 2014, 2014. Disponível em:
<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 01 novembro 2015.

_____. Resolução ANP N° 50, de 23 de dezembro de 2013, 2013. Disponível em:
<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml>. Acesso em: 2015 novembro 2015.

_____. Resolução N° 65, de 9 de dezembro de 2011, 2011. Disponível em:
<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml>. Acesso em: 01 novembro 2015.

BELLO, E. I.; OUT, F.; OSASONA, A. Cetane number of three vegetable oils, their biodiesels and blends with diesel fuel. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, v. 3, n. 5, p. 52-57, Outubro 2012.

BRASIL. Lei N° 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final.

_____. Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.

Confederação Nacional do Transporte (CNT). Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília, p. 28. 2012. (CDU 665.75).

COLLINS, C. H. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 27, p. 771-780, 2004.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro. 2014. (CDU 620.9:553.04)

GUARIEIRO, L. L. N. et al. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, p. 421-426, 2008.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). Orientações sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro. 2008. Documento de caráter orientativo.

KILLNER, M. H. M. et al. Desenvolvimento de métodos simples e rápidos para o controle de qualidade de blendas de combustíveis fósseis e biocombustíveis empregando RMN de baixo campo. *Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária*. São Carlos: Siagro. 2014. p. 225-228.

KOLLAR, S. R. M. Desenvolvimento de metodologias analíticas para análise de biodiesel por RMN - 1H 1,40T. Brasília: Universidade de Brasília, 2012. Dissertação de Mestrado.

KUMAR, V.; KANT, P. Biodiesel: Beneficial for environment and human health. *Petroleum & Coal*, v. 55, p. 207-215, 2013.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, Jul 2009. ISSN 0100-4042.

MONTEIRO, M. R. et al. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by 1H NMR. *Fuel*, v. 88, n. 4, p. 691-696, 2009.

MONTEIRO, M. R. et al. Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using 1H NMR and chemometrics. *Talanta*, v. 78, n. 3, p. 660-664, Maio 2009.

GAMBARRA NETO, F. F. Tratamento metrológico e quimiométrico de dados de ressonância magnética nuclear para amostras de biodiesel em diesel. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2012. Tese de Doutorado.

PETROBÁS. Óleo Diesel. Petrobrás Distribuidora. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel>>. Acesso em: 03 Junho 2015.

RIBEIRO, N. M. et al. The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy & Fuels*, Newark, v. 21, p. 2433-2445, Maio 2007.

ROCHA, G. D. Determinação do teor de biodiesel no petrodiesel através da RMN em baixo campo, aliada a calibração multivariada. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013. Dissertação de Mestrado.

SIVARAMAKRISHNAN, K.; RAVIKUMAR, P. DETERMINATION OF CETANE NUMBER OF BIODIESEL AND ITS INFLUENCE ON PHYSICAL PROPERTIES. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 7, p. 205-211, Fevereiro 2012. ISSN 1819-6608.