

## PROSPECÇÃO DO USO DE CLOROFILA COMO PARÂMETRO DE DIFERENCIAÇÃO DA ADIÇÃO DE ÓLEO VEGETAL AO DIESEL EM VEZ DE BIODIESEL

Giancarlo Tomazzoni\*<sup>1</sup>; Cristina M. Quintella<sup>2</sup>; Iuri M. Pepe<sup>3</sup>; Marilena Meira<sup>2</sup>; Layssa Aline Okamura<sup>1</sup>; Pedro Ramos da Costa Neto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Curitiba, Av. Sete de setembro, 3165, CEP 80.230-901, Curitiba, PR, Brasil  
(gian\_tomazzoni@hotmail.com)*

<sup>2</sup>*Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, CEP 40.170-290, Salvador, BA, Brasil*

<sup>3</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, CEP: 40210-340, Salvador, BA, Brasil*

### RESUMO

A adulteração de combustíveis causa problemas relacionados ao desempenho dos motores de veículos, à emissão de poluentes atmosféricos, sonegação de impostos e cria no mercado uma competição desleal, caracterizando um quadro negativo para a economia do país. Este trabalho apresenta uma prospecção tecnológica com foco na determinação da clorofila ou seus derivados presentes em óleos vegetais, biodiesel e produtos similares, pela técnica de espectrofluorimetria, visando usar a clorofila como parâmetro para detectar a presença de óleo vegetal em óleo diesel, em vez de biodiesel. Foi realizado um levantamento de patentes no ESPACENET e de artigos na SCOPUS, sendo encontrados 386 patentes e 136 artigos. Foi observada a falta de artigos e patentes citando métodos de diferenciação entre óleo vegetal e biodiesel, utilizando a fluorescência de pigmentos de clorofila como parâmetro.

Palavras Chave: clorofila; diesel; fluorescência; óleo vegetal.

### ABSTRACT

Tampering of biofuels and its mixtures causes problems concerning motor performance, emission of atmospheric pollutants, tax evasion, and creates unfair competition in the market, impacting negatively on the economy. This paper presents a technologic assessment with focus on the determination of chlorophyll or its derivative presents in vegetable oils, biodiesel and similar products by spectrofluorimetry aiming to use chlorophyll as a parameter to detect the presence of vegetable oil in diesel fuel instead of biodiesel. Searches of patents in SPACENET and of articles in SCOPUS identified 386 patents and 136 articles, respectively. It was possible to observe the lack of articles and patents citing methods of differentiation between vegetable oil and biodiesel, using the chlorophyll fluorescence as a parameter.

Key words: chlorophyll; diesel; fluorescence; vegetable oil.

Área tecnológica: Biocombustíveis.

## INTRODUÇÃO

Em 2010, a produção brasileira de derivados de petróleo foi de 110,1 milhões m<sup>3</sup>, 0,6% a mais que em 2009. Os derivados energéticos corresponderam a 84,3% do total produzido, com 92,9 milhões m<sup>3</sup>, após um aumento de volume de 0,8% em relação a 2009. Do volume total de derivados produzido no Brasil, o óleo diesel teve participação de 37,6% ou 41,4 milhões m<sup>3</sup> (ANP, 2011).

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta exigência foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (BRASIL, 2009a).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros.

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal e diversas espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do mesmo, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Entretanto, o óleo vegetal in natura, apresenta característica bem diferente dos monoésteres e não deve ser adicionado ao diesel, logicamente por não atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 7/2008 (ANP, 2009).

A determinação da qualidade do óleo diesel é realizada mediante o emprego de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da American Society for Testing and Materials (ASTM), do Comité Européen de Normalisation (CEN) e do International Organization for Standardization (ISO), conforme Resolução ANP Nº 42, DE 16.12.2009, e os limites estabelecidos devem ser respeitados para que o combustível seja considerado conforme, ou seja, adequado para consumo (BRASIL, 2009b).

Porém, nem toda adulteração gera uma alteração significativa nos parâmetros físico-químicos, a ponto de tornar a amostra não conforme. Neste caso ela é dita atípica, ou seja, possui perfil diferente da maioria das amostras. Tanto para as amostras não conformes quanto para as atípicas é difícil provar se houve uma adulteração e em que etapa ela ocorreu (CORGOZINHO, 2009a).

Adulterações de combustíveis ocorrem pela adição de produtos de baixo valor agregado, visando enriquecimento ilícito. Essa prática é recorrente no Brasil e causa problemas relacionados ao desempenho dos motores dos veículos e à emissão de poluentes atmosféricos. Isto gera sonegação de impostos e cria no mercado uma competição desleal, caracterizando um quadro negativo para a economia do país.

Especificamente no caso do óleo diesel, uma possível forma de adulteração é a adição de óleo vegetal não submetido à transesterificação ou, ainda, a adição de óleos residuais como o óleo vegetal usado para fritura de alimentos (CORGOZINHO, 2009b).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) associada à regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) tem sido utilizado para determinação da adulteração de B2 (diesel com adição de 2% de biodiesel) com óleo residual de 0,5 a 25% (SOARES et al., 2009).

A adulteração de misturas diesel/biodiesel (B2 e B5) por óleo vegetal tem sido determinada por espectroscopia do infravermelho próximo e espectroscopia Raman, ambas com transformada de

Fourier, associadas à regressão por quadrados mínimos parciais (PLS), regressão dos componentes principais (PCR) e rede neural artificial (RNA) (OLIVEIRA et al., 2007). Segundo Soares (2011), utilizam espectrometria de infravermelho médio (MIR) associada à análise de componentes principais (PCA) para determinar a adulteração de biodiesel (algodão, mamona e palma), por óleo de soja cru, em concentrações variando de 1 a 40% (m/m).

O uso simultâneo de espectroscopia do infravermelho próximo e médio associados à regressão por quadrados mínimos parciais (PLS) tem sido empregada para a quantificação de óleo vegetal na mistura de diesel em biodiesel (GAYDOU et al., 2011).

Recentemente diversos trabalhos com espectrofluorimetria no visível associada a análise multivariada com PCA, HCA e PLS permitiram identificar padrões e modelos para detectar e quantificar adulteração de biodiesel com diversos produtos, caracterizar diversos óleos e medir propriedades físicas como viscosidade e densidade (QUINTELLA, 2009; 2010a; 2010b; 2010c; 2011a).

Para isso foi construído um espectrofluorímetro a LED de alto desempenho e baixo custo (QUINTELLA, 2009; 2011b).

Este trabalho apresenta uma prospecção tecnológica com foco na determinação do composto clorofila ou seus derivados presentes nos óleos vegetais, biodiesel e produtos similares, pela técnica de espectrofluorimetria, com o intuito de utilizar a clorofila como parâmetro para detectar a adulteração de óleo diesel.

## DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

As clorofilas são os pigmentos naturais mais abundantes presentes nas plantas e ocorrem nos cloroplastos das folhas e em outros tecidos vegetais (VON ELBE, 2000). Pela presença da clorofila é possível demonstrar a diferença da adição de óleos e/ou de biodiesel ao diesel, utilizando a intensidade da fluorescência da clorofila, partindo do pressuposto que no biodiesel a concentração de clorofila seja menor que no óleo vegetal, pois o biodiesel é submetido a etapas e processos de purificação para remoção de impurezas. Com esta metodologia é possível detectar a adulteração do óleo diesel por substâncias como óleos vegetais de maneira simples, rápida e de baixo custo (QUINTELLA, 2011b).

## METODOLOGIA

A busca por artigos científicos pertinentes ao assunto foi realizada utilizando a base de dados SCOPUS. As palavras chaves escolhidas para a busca do material necessário para a pesquisa foram as seguintes: Chlorophyll, Fluorescence, Vegetable oil, Diesel e Biodiesel.

Outras bases de dados foram consultadas como ISI WEB OF KNOWLEDGE e SCIENCE DIRECT, porém apresentaram menor número de artigos e a maioria repetidos, sendo esses periódicos excluídos dos resultados.

O levantamento bibliográfico não foi limitado a certo período de tempo, ou seja, qualquer artigo pertinente ao tema que foi encontrado, não importando data de publicação, foi levado em consideração.

Após a exclusão dos artigos repetidos e a triagem com base nos resumos, foi obtido um total de 136 artigos na busca realizada na base de dados SCOPUS. Estes foram analisados por nacionalidade, ano de publicação, publicações ao longo do tempo e autores com maior número de artigos.

A busca por patentes envolvendo a determinação de clorofila ou seus derivados em óleos vegetais e biodiesel por espectrofluorimetria foi realizada no SPACENET.

A base de patentes do INPI apresentou poucas patentes nesse tema sendo que as patentes que foram apenas depositadas no escritório brasileiro não foram incluídas neste levantamento.

A pesquisa das patentes foi realizada utilizando as mesmas palavras-chave descritas anteriormente. Após a exclusão das patentes repetidas e a triagem com base nos resumos, foi obtido um total de 386 patentes. Estas foram analisadas por nacionalidade, ano de publicação, publicações ao longo do tempo, maiores depositantes de patentes e autores com maior número de patentes.

A maior quantidade de patentes em relação a artigos é explicada pelo fato de a busca por palavras-chave conduzir a um maior número de artigos que estavam totalmente fora da área de pesquisa, os quais foram excluídos da pesquisa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a prospecção tecnológica realizada foi possível observar que em 2004 houve um aumento significativo nos depósitos de patentes (Figura 1) relacionados principalmente com óleos vegetais e em 2006 alcançou um pico máximo de depósitos. A partir de 2006 os depósitos passaram a diminuir bruscamente, sendo 2010 e 2011 anos com poucos depósitos, mas que ainda estão no período de sigilo.

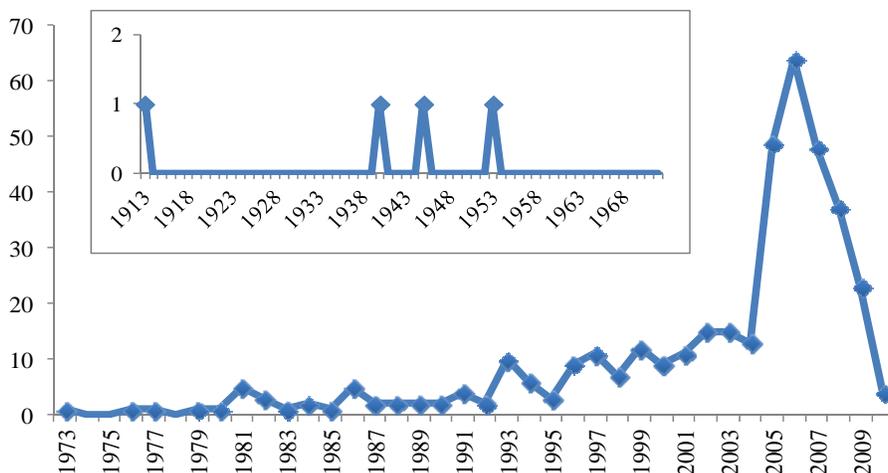


Figura 1: Evolução anual do número de pedidos de patentes (referentes a óleos vegetais e derivados, diesel, clorofila e fluorescência) depositadas por ano. Fonte: Autoria própria, 2012.

Em relação à publicação de artigos (Figura 2), identifica-se um crescimento a partir do ano de 2007, sendo 2011 o ano de maior publicações, demonstrando que essa área ainda é competitiva em termos de pesquisa científica.

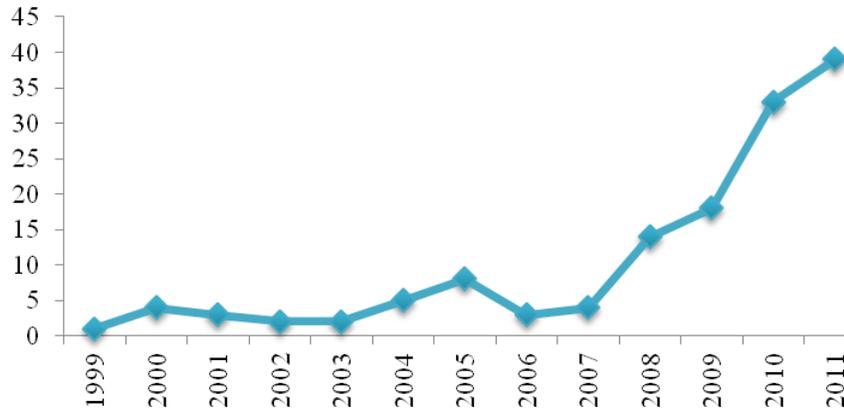


Figura 2: Evolução anual do número de artigos (referentes a óleos vegetais e derivados, diesel, clorofila e fluorescência) publicados por ano. Fonte: Autoria própria, 2012.

Em relação à nacionalidade dos depósitos de patentes (Figura 3), se verifica que a China está muito à frente do Japão e dos Estados Unidos, segundo e terceiro lugares, respectivamente.

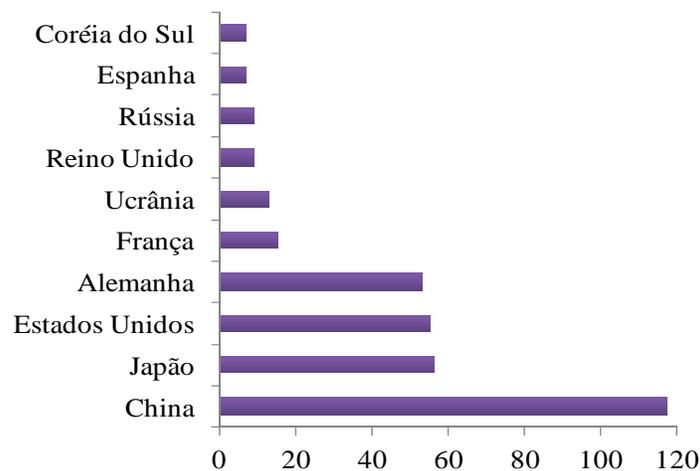


Figura 3: Países que mais depositaram patentes (referentes a óleos vegetais e derivados, diesel, clorofila e fluorescência). Fonte: Autoria própria, 2012.

Já em relação à nacionalidade das publicações de artigos (Figura 4) é observado que os Estados Unidos aparecem em primeiro lugar, seguido da China. É interessante destacar o Japão, que aparece como segundo maior depositante de patentes e em relação à publicação de artigos não está nem entre os 10 primeiros. Isso demonstra que nesta área, o país tem como prioridade a apropriação e não a divulgação ao domínio público do conhecimento.

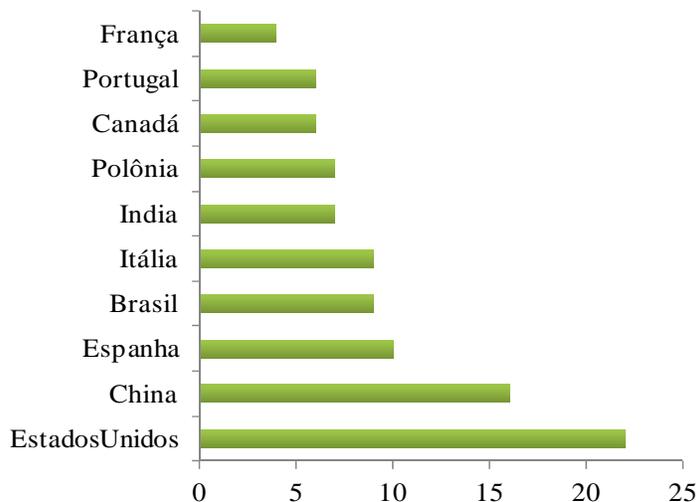


Figura 4: Países que mais publicaram artigos (referentes a óleos vegetais e derivados, diesel, clorofila e fluorescência). Fonte: Autoria própria, 2012.

Entre os maiores depositantes de patentes (Figura 5) encontra-se o Inst. Francais du Petrole (França), seguido de outros três depositantes da China.

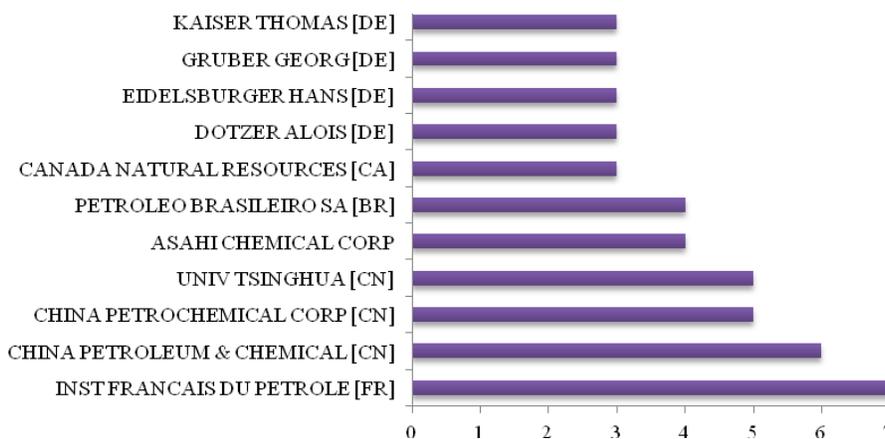


Figura 5: Empresas ou universidades que mais depositaram patentes (referentes a óleos vegetais e derivados, diesel, clorofila e fluorescência). Fonte: Autoria própria, 2012.

O fato de a China possuir mais empresas ou universidades figurando entre os maiores depositantes de patentes explica o primeiro lugar no quadro geral de patentes. A Petróleo Brasileiro SA (Brasil) encontra-se em sexto lugar em número de patentes depositadas, sendo a única empresa brasileira elencada na pesquisa.

As patentes (Figura 6) referem essencialmente técnicas para transformar óleo vegetal em biodiesel, reatores de transesterificação, determinação por fluorescência de compostos presentes no óleo vegetal (clorofila, carotenóides, tocoferóis), determinação da estabilidade oxidativa, purificação de óleos por adsorventes, misturas de diesel e óleo vegetal como sendo um combustível híbrido, e novos sensores espectrofluorimétricos para determinar a qualidade dos óleos e plantas.

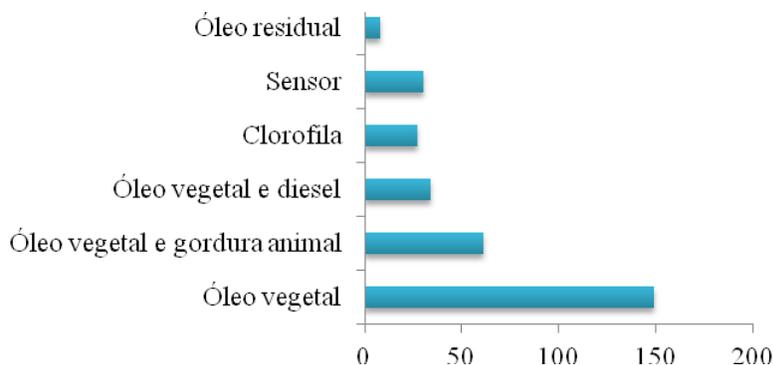


Figura 6: Temas que mais foram referidos nas patentes. Fonte: Autoria própria, 2012.

Em relação aos artigos, o tema principal (Figura 7) não foi o óleo vegetal e sim Algas.

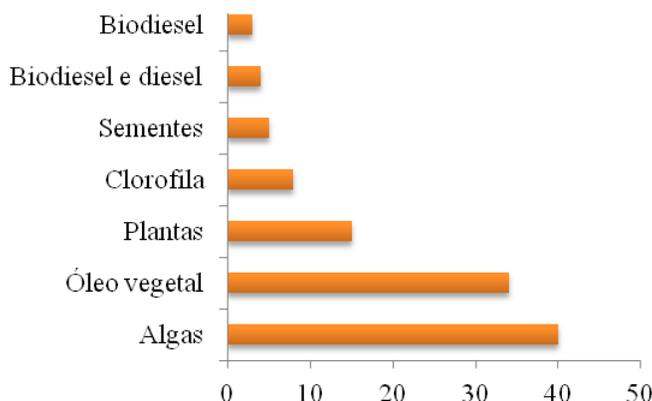


Figura 7: Temas que mais apareceram nos artigos elencados na prospecção tecnológica. Fonte: Autoria própria, 2012.

Isso foi atribuído à maioria estudar produção de biodiesel a partir de algas, formas de melhorar a obtenção de óleo a partir de algas, determinação do conteúdo lipídico das algas utilizando fluorescência, uso de algas para biorremediação de solos e águas contaminadas com diesel, extração de clorofila de algas para usos como antioxidante e antimutagênico.

Não foi encontrado nenhum artigo ou patente citando o pigmento clorofila como parâmetro na diferenciação entre óleo vegetal e biodiesel.

## CONCLUSÃO

Países como China, Estados Unidos e Japão estão à frente na pesquisa científica e apropriação de conhecimento por patentes no que se refere a óleos vegetais, biodiesel e seus derivados, diesel e uso de fluorescência.

Outro fato importante foi a falta de artigos e patentes citando métodos de diferenciação entre óleo vegetal e biodiesel, utilizando a fluorescência de pigmentos de clorofila.

## REFERÊNCIAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro: ANP, 2011.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 4ª Edição - Rio de Janeiro: ANP, 2009.

BRASIL. Congresso. Senado. Resolução CNPE Nº 6, de 2009. **Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Brasília, DF, DOU 26.10.2009a.

BRASIL. Congresso. Senado. Resolução ANP Nº 42, de 2009. **Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Brasília, DF, DOU 17.12.2009b.

CORGOZINHO, C. N. C. **Utilização de técnicas espectrofluorimétricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel**. 2009. 164 f. Dissertação (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2009a.

CORGOZINHO, C. N. C.; BARBEIRA, P. J. S. Identificação e quantificação da adulteração de óleo diesel por óleo residual utilizando espectrofluorimetria e quimiometria. **In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Fortaleza. Químicos para uma potência emergente, 2009b.

GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 106, p. 190–197, 2011,.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, p. 194–199, 2007.

QUINTELLA, C. M. ; GUIMARÃES, A. K ; MUSSE, A. P. S. **Método para monitorar qualidade em processos de obtenção de combustíveis e dispositivo sensor para sua operação.** 2009.

QUINTELLA, C. M. ; GUIMARÃES, A. K ; MUSSE, A. P. S. **Quality control method and device for fuel production processes,** WO2010BR00016, 2010a.

QUINTELLA, C. M. ; MEIRA, M. ; ARAUJO, E. M. P. **Método de identificação de substâncias, puras ou em formulações, através de análise espectral e quimiometria,** BR PI, 2010b.

QUINTELLA, C. M. ; MEIRA, M. ; COSTA NETO, P. R. ; GONCALVES, H. R. ; TANAJURA, A. S. **Método para prever propriedades químicas e físico-químicas de óleos através de análise multivariada associada com espectrofluorimetria.** BR PI, 2010c.

QUINTELLA, C. M. ; PEPE, I. M. ; MEIRA, M. ; GONCALVES, H. R. ; GUIMARÃES, A. K ; FERRER, T. M. ; SANTOS, M. A. ; COSTA NETO, P. R. . **Método de identificação de amostras de óleos através de análise espectral e quimiometria,** BR PI221106730261, 2011a.

QUINTELLA, C. M. ; MEIRA, M. ; SILVA, HUMBERVÂNIA R. GONÇALVES DA ; GUIMARÃES, A. K ; FERRER, T. M. ; A.SANTOS, M. ; LUNA, S.; CID, A. L. D. ; SIMÕES JR, L. C. ; TANAJURA, A. S. ; FILARDI, V. L. ; SILVA, C. E. T. ; PEPE, I. M. . **PATENTE PI Protótipo de fluorímetro de LED associado a um software estatístico embarcado para classificação de amostras e predição de propriedades químicas e físico-químicas,** BR PI 011110000662, 2011b.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. Study of the Behavior Changes in Physical-Chemistry Properties of Diesel/Biodiesel (B2) Mixtures with Residual Oil and Its Quantification by Partial Least-Squares Attenuated Total Reflection-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (PLS/ATR-FTIR). **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4143–4148, 2009.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; PEREIRA, R. C. C.; SANTOS, C. G.; FORTES, I. C. P. Biodiesel Adulteration with Raw Vegetable Oil from ATR-FTIR Data using Chemometric Tools. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1229-1235, 2011.

VON ELBE J. H. **Colorantes.** In: FENNEMA, O. W. Química de los alimentos. 2.ed. Zaragoza: Wisconsin, Madison, 2000. Cap. 10, p. 782-799.