

Título da Dissertação: Determinação da presença de óleos e gorduras adulterantes em óleo diesel por cromatografia líquida de alta eficiência e métodos multivariados

Autor: Luiz Filipe Paiva Brandão

Programa de Pós-Graduação em Química

Data da defesa: 29 de julho de 2009

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Resumo

Atualmente a legislação brasileira estabelece a adição compulsória do biodiesel a todo óleo diesel comercializado no país em proporção percentual definida, ficando proibida a adição de qualquer produto que não se enquadre na definição do biodiesel. Em alguns casos, óleos e gorduras (*in natura*) são indevidamente utilizados para tal finalidade, principalmente em razão de seu menor custo em relação ao biodiesel. No Brasil, a situação é ainda mais crítica, já que o país é um dos maiores produtores mundiais de oleaginosas, especialmente a soja, além de possuir uma extensa malha modal rodoviária dependente do diesel. Diante desta realidade, meios de controle da qualidade do óleo diesel têm se tornado cada vez mais necessário. Este estudo propõe uma metodologia de detecção, identificação e quantificação de triacilglicerídeos em óleo diesel (um indicador inequívoco da presença de óleos e gorduras não transesterificados) por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa com detecção UV em 205 nm associada a métodos multivariados. Para tanto, seis diferentes tipos de óleos e gorduras foram testados (soja, fritura, milho, algodão, dendê e babaçu) e dois métodos foram construídos: o primeiro, baseado na análise de componentes principais (PCA), classificação por vizinho mais próximo (KNN) e regressão univariada, foi empregado para amostras adulteradas com um único tipo de óleo ou gordura; o segundo utilizou a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para os casos em que os adulterantes são misturas de até três tipos de óleos ou gorduras. No primeiro método, as técnicas de PCA e KNN permitiram classificar corretamente 17 das 18 amostras de validação quanto ao tipo de óleo ou gordura presente. As concentrações estimadas para os adulterantes apresentaram boa concordância com os valores de referência, com erros médios de previsão (RMSEP) variando entre 0,10 e 0,22 % (v/v). O método PLS mostrou-se eficiente na quantificação de misturas de até três tipos de óleo e gorduras, sendo obtidos RMSEP entre 0,08 e 0,27 % v/v, precisão média entre 0,07 e 0,32 % v/v e concentração mínima detectável entre 0,23 e 0,81 % v/v dependendo do tipo de óleo ou gordura determinada na mistura.

Palavras-chave: CLAE, UV, triacilglicerídeos, óleo diesel, biodiesel, Análise de Componentes Principais, K-ésimo Vizinho mais Próximo, Regressão por Mínimos Quadrados Parciais,

Abstract

Currently, Brazilian law establishes the compulsory addition of biodiesel to all diesel fuel sold in the country in a defined percentage and prohibits the addition of any product that does not fit the definition of biodiesel. In some instances, oils and fats (*in natura*) are being misused for this purpose, mainly due to its lower cost compared to biodiesel. In Brazil, the situation is even more critical seen that the country is one of the largest producers of oleaginous products in the world, especially soybean, and has an extensive road network dependent on diesel. Given this reality, alternatives to control the quality of diesel have become increasingly necessary. This study proposes a methodology for detection, identification and quantification of triacylglycerides on diesel (an unambiguous indicator of the presence of oils and fats non-transesterified) by high performance liquid chromatography in reverse phase with UV detection at 205 nm associated with multivariate methods. For this purpose, six different types of oils and fats were tested (soybean, frying oil, corn, cotton, palm oil and babassu) and two methods were constructed: first, based on principal component analysis (PCA), nearest neighbor classification (KNN) and univariate regression, being used for samples adulterated with a single type of oil or fat; the second, used the partial least square regression (PLS) for cases where the adulterants are mixtures of up to three types of oils or fats. In the first method, the techniques of PCA and KNN correctly classified 17 out of 18 samples for validation on the type of oil or fat present. The concentrations estimated for adulterants showed good agreement with the reference values, with mean errors of prediction (RMSEP) ranging between 0.10 and 0.22 % (v/v). The PLS method was efficient in the quantification of mixtures of up to three types of oils and fats, with RMSEP being obtained between 0.08 and 0.27 % (v/v), mean precision between 0.07 and 0.32 % (v/v) and minimum detectable concentration between 0.23 and 0.81 % (v/v) depending on the type of oil or fat in the mixture determined.

Keywords: HPLC, UV, triacylglycerides, diesel fuel, fatty acid methyl ester, Principal Component Analysis, K^{th} Nearest Neighbor, Partial Least Squares