

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA PARA CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE FAMES EM DIESEL B S10 E S500

A. C. M. Trindade¹, G. A. Ugalde, N. P. G. Salau

Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (RS), Brasil
¹(alitrindade@gmail.com)

A Lei dos Combustíveis do Futuro estabeleceu um aumento gradual do teor de biodiesel no óleo diesel B, cuja tolerância permitida é de apenas 0,5 % v/v. Embora a espectroscopia no infravermelho seja o método oficial de quantificação, a cromatografia gasosa (GC) se destaca como uma alternativa de elevada precisão. Este trabalho apresenta uma análise semiquantitativa de amostras de óleo diesel B empregando GC-MS. Foi possível identificar o perfil de FAMES nas amostras de diesel B S10 e S500.

Palavras-chave: Biodiesel; diesel B; cromatografia gasosa; FAMES

INTRODUÇÃO

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira a partir da criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em dezembro de 2004, quando foi proposta a adição desse biocombustível ao óleo diesel fóssil, inicialmente com teor de 2% na mistura (B2). A obrigatoriedade do teor B2 entrou em vigor a partir de janeiro de 2008, uma vez que a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 estabeleceu um prazo de 3 anos para que o mercado se adaptasse (BRASIL, 2005). Esse percentual foi sendo incrementado ao longo dos anos através da edição de atos normativos específicos, sejam leis ou resoluções do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).

Mais recentemente, foi promulgada a Lei nº 14.993, de 8 de outubro de 2024, conhecida como Lei dos Combustíveis do Futuro, que estabelece diretrizes para a adição de biodiesel ao óleo diesel B (mistura de diesel fóssil com biodiesel), visando à redução das emissões de gases de efeito estufa e à promoção de uma matriz energética mais sustentável. A legislação determina um aumento gradual no percentual obrigatório de biodiesel adicionado ao diesel fóssil, conforme o cronograma exibido na Tabela 1. O CNPE poderá ajustar esses percentuais dentro de um intervalo de 13% a 25%, considerando fatores como disponibilidade de matéria-prima, capacidade de produção e impacto nos preços ao consumidor (BRASIL, 2024). Atualmente, o diesel comercializado nos postos brasileiros contém 15% de biodiesel (B15), embora o aumento para 16% estivesse inicialmente previsto para março de 2026 (BRASIL, 2025).

Tabela 1. Aumento no percentual obrigatório de biodiesel adicionado ao diesel fóssil determinado pela Lei dos Combustíveis do Futuro.

Vigência	% Biodiesel (v/v)
1º de março de 2025	15%
1º de março de 2026	16%
1º de março de 2027	17%
1º de março de 2028	18%
1º de março de 2029	19%
1º de março de 2030	20%

A garantia da qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil está diretamente vinculada ao atendimento das normas técnicas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador responsável por definir as especificações e os procedimentos obrigatórios para produção, distribuição e comercialização desses produtos. Nesse contexto, análises químicas desempenham um papel fundamental na verificação da conformidade dos combustíveis em relação aos parâmetros estabelecidos pelas seguintes resoluções:

- Resolução ANP nº 968/2024: Define as especificações do óleo diesel, incluindo parâmetros como teor de enxofre, índice de cetano e estabilidade oxidativa (BRASIL, 2024).
- Resolução ANP nº 920/2023: Estabelece os requisitos para o biodiesel, abordando aspectos como pureza, teor de ésteres e perfil de ácidos graxos (BRASIL, 2023).
- Resolução ANP nº 909/2022: Regulamenta as especificações das misturas de diesel BX a B30,

assegurando a proporção adequada entre diesel mineral e biodiesel (BRASIL, 2022).

A Resolução ANP nº 968/24 exige que o óleo diesel B comercializado no país contenha biodiesel em teor estipulado pela legislação vigente, sendo admitida uma variação de $\pm 0,5\%$ v/v (BRASIL, 2024). A técnica de espectroscopia no infravermelho médio (MIR) aliada à calibração multivariada foi estabelecida como método oficial para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel B, conforme a ABNT NBR 15568 (ABNT, 2008). No entanto, a cromatografia gasosa é um método alternativo ainda mais preciso, uma vez que permite identificar os ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel, bem como quantificar o teor BX.

Este trabalho tem como objetivo realizar a análise cromatográfica de duas amostras comerciais de óleo diesel B (S10 e S500), com foco na identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos constituintes do biodiesel. Esse estudo visa estabelecer a base metodológica para futuramente desenvolver e validar uma curva de calibração que permita a quantificação exata e rotineira do teor de biodiesel (BX) em conformidade com as exigências de tolerância da ANP.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção das amostras de combustíveis

As amostras comerciais de diesel B (com teores máximos de enxofre de 10 ppm e 500 ppm, designadas como diesel B S10 e diesel B S500, respectivamente) foram adquiridas em dois postos de combustíveis localizados no município de Santa Maria (RS, Brasil).

Condições da análise qualitativa e semiquantitativa por GC-MS

As determinações cromatográficas foram realizadas em um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS-QP2010; Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com um injetor do tipo split/splitless, amostrador automático AOC-20i (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) e uma coluna capilar de sílica fundida ZB-WAXplus (60 m $\times$ 0,32 mm d.i., 0,25 μ m de espessura de filme; Phenomenex, Torrance, CA, EUA). Hélio de alta pureza (grau 5.0; Air Liquide, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de arraste sob velocidade linear constante de 28,3 cm s⁻¹, correspondendo a uma vazão na coluna de 1,20 mL min⁻¹ (pressão na cabeça da coluna de 48,9 kPa; vazão total de 124,2 mL min⁻¹; vazão de purga de 3,0 mL min⁻¹). Antes da injeção, todas as amostras foram diluídas 50 vezes em heptano. Uma alíquota de 1 μ L do produto metilado foi injetada no modo split, com a razão de split de 20:1. As temperaturas do injetor e da linha de transferência (interface) foram mantidas em 240 °C. O programa de

temperatura do forno do GC foi o seguinte: temperatura inicial de 60 °C (mantida por 2,00 min), programada a 10,00 °C min⁻¹ até 240 °C, e mantida isotermicamente por 10,00 min, resultando em um tempo total de corrida de 30,00 min. Foi aplicado um tempo de corte do solvente de 3,5 min. A detecção por espectrometria de massas foi realizada no modo varredura total (full-scan) sob ionização por elétrons (EI) a 70 eV, com aquisição de dados de 4,00 a 29,00 min. A faixa de massa varrida foi definida de m/z 29 a 350 a uma velocidade de varredura de 1666, com um tempo de evento de 0,20 s por varredura. A temperatura da fonte de íons foi ajustada em 240 °C, e a voltagem do detector foi definida em relação ao resultado do ajuste (tuning). A identificação dos compostos foi realizada por meio de comparação com biblioteca de espectros utilizando a NIST Mass Spectral Library (NIST 14, 2014), considerando os padrões de fragmentação característicos, e foi corroborada comparando os tempos de retenção dos analitos com aqueles obtidos a partir da injeção do Supelco 37 Component FAME Mix (Supelco, Bellefonte, PA, EUA). Para dar suporte adicional à atribuição dos picos, uma série homóloga de n-alcenos (C7–C30; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) foi injetada sob as mesmas condições cromatográficas, e os índices de retenção linear (LRI) foram calculados de acordo com a equação de van den Dool e Kratz; os valores experimentais de LRI foram então comparados com aqueles relatados na NIST Mass Spectral Library e na literatura científica disponível. Adotou-se uma abordagem semiquantitativa baseada na normalização relativa da área dos picos, e os resultados foram expressos como porcentagens relativas da área total. As alíquotas foram analisadas em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cromatogramas de íons totais das amostras de diesel B, exibidos na Figura 1, evidenciaram uma separação eficiente entre os hidrocarbonetos do diesel e dos ésteres do biodiesel, que se deve à natureza polar da fase estacionária da coluna cromatográfica utilizada. Por serem apolares, os hidrocarbonetos do diesel apresentam baixa interação com a fase estacionária, eluindo rapidamente nos primeiros minutos da corrida. Em contrapartida, os ésteres do biodiesel possuem maior polaridade e interagem fortemente com a fase estacionária, o que faz com que eluam apenas a partir dos 16 minutos. A confiabilidade na identificação das moléculas foi confirmada pela proximidade entre os índices de retenção linear calculados (LRI_{calc}) e os valores de referência da literatura e da biblioteca NIST 14 (LRI_{ref}).

É possível inferir que o biodiesel presente nas amostras de diesel B foi produzido por rota metílica,

uma vez que os compostos observados correspondem a ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) e não etílicos. Além disso, o perfil dos ésteres fornece indícios sobre a matéria-prima utilizada na produção do biodiesel. A caracterização da amostra de diesel B S10 por GC-MS permitiu a identificação de onze FAMES, conforme apresentado na Tabela 2. Observou-se uma predominância de ésteres insaturados, com destaque para o linoleato de metila e o oleato de metila. Entre os ésteres saturados, os principais foram o palmitato de metila e o estearato de metila. Os demais constituintes apresentaram-se em teores inferiores a 1%. A amostra de diesel B S500 exibiu um comportamento bastante semelhante, mantendo a mesma ordem de relevância entre os compostos majoritários (Tabela 3). Esse perfil de distribuição de FAMES sugere que a amostra contém biodiesel produzido a partir da transesterificação de óleo de soja com metanol (Masjudin e Chang, 2026).

O somatório das áreas relativas médias dos FAMES identificados na amostras resultou em 21,52% para o diesel B S10 e 26,86% para o diesel B S500. Embora

esses valores sejam superiores ao teor de biodiesel esperado para as misturas, eles não podem ser interpretados diretamente como concentração de biodiesel. As áreas obtidas por GC-MS refletem a resposta dos compostos ionizados e não apresentam relação linear direta com a composição volumétrica da amostra. Dessa forma, os resultados obtidos possuem caráter semiquantitativo, sendo suficientes para caracterizar o perfil dos FAMES, mas não para determinar com exatidão o teor de biodiesel na mistura. A determinação precisa do teor de biodiesel requer o desenvolvimento de um método envolvendo a construção de curvas de calibração para determinar os fatores de resposta dos FAMES e utilizar um padrão interno para quantificá-los por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID). Assim, os resultados obtidos neste trabalho são adequados para a identificação do perfil dos FAMES presentes nas amostras de diesel B, enquanto a quantificação exata do teor de biodiesel será realizada em uma etapa futura.

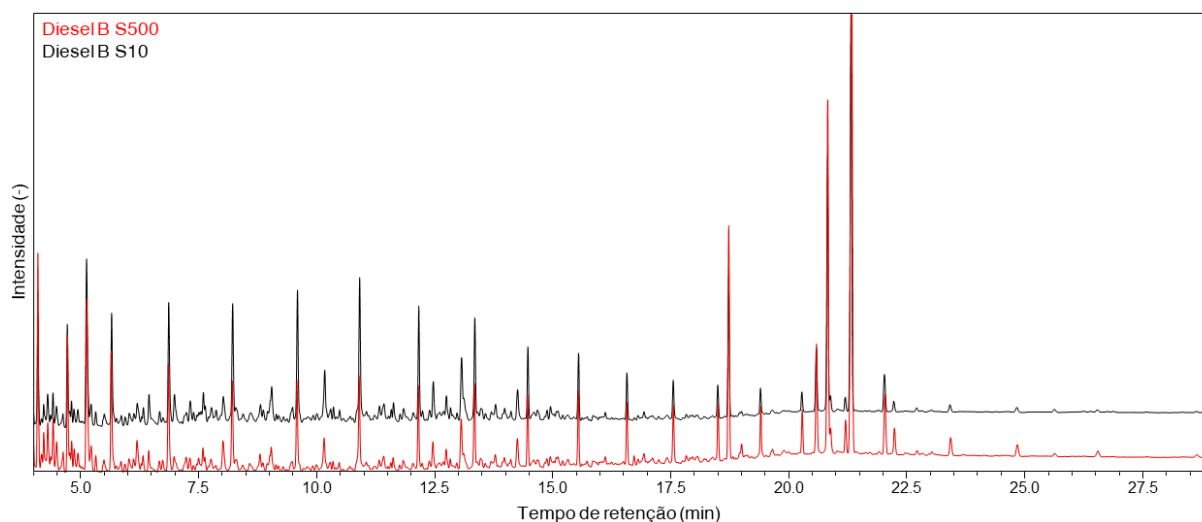


Figura 1. Comparativo entre os cromatogramas das amostras de diesel B S10 e diesel B S500.

Tabela 2. FAMES identificados na amostra de diesel B S10 por GC-MS.

Molécula	% Área média	Desvio padrão relativo (%)	Tempo de retenção (min)	(m/z)	LRI _{calc}	LRI _{ref}	Referência
Tetradecanoato de metila	0,36	9,25	16,73	74-87	2017	2015	NIST 14 (2014)
Palmitato de metila	13,00	4,26	18,72	74-87	2226	2224	NIST 14
Palmitoleato de metila	0,42	10,86	18,99	55-69	2256	2254	(CHUNG et al, 1993).
Estearato de metila	7,05	0,53	20,57	74-87	2433	2428	NIST 14 (2014)
Oleato de metila	27,42	0,89	20,81	55-69	2459	2460	NIST 14 (2014)

Elaidato de metila	1,64	2,98	20,87	55-69	2466	-	-
Linoleato de metila	43,91	1,94	21,30	67-81	2511	2509	NIST 14 (2014)
Linolenato de metila	4,83	1,58	22,02	79-87	2580	2580	NIST 14 (2014)
Araquidato de metila	0,60	8,02	22,70	74-87	2640	2639	NIST 14 (2014)
Gadoleato de metila	0,21	10,91	23,01	55-69	2666	-	-
Behenato de metila	0,55	14,84	25,62	74-87	2847	-	-

Tabela 3. FAMES identificados na amostra de diesel B S500 por GC-MS.

Molécula	% Área média	Desvio padrão relativo (%)	Tempo de retenção (min)	(m/z)	LRI _{ca} lc	LRI _r ef	Referência
Tetradecanoato de metila	0,72	4,89	16,73	74-87	2018	2015	NIST 14 (2014)
Palmitato de metila	15,61	1,29	18,73	74-87	2227	2224	NIST 14
Palmitoleato de metila	0,95	6,93	19,01	55-69	2258	2254	(CHUNG et al, 1993).
Estearato de metila	8,16	4,81	20,59	74-87	2435	2428	NIST 14 (2014)
Oleato de metila	26,31	1,13	20,83	55-69	2461	2460	NIST 14 (2014)
Elaidato de metila	1,58	10,88	20,89	55-69	2467	-	-
Linoleato de metila	40,38	3,38	21,33	67-81	2513	2509	NIST 14 (2014)
Linolenato de metila	5,26	4,69	22,03	79-87	2582	2580	NIST 14 (2014)
Araquidato de metila	0,43	11,87	22,71	74-87	2641	2639	NIST 14 (2014)
Gadoleato de metila	0,21	2,76	23,03	55-69	2668	-	-
Behenato de metila	0,39	5,44	25,63	74-87	2848	-	-

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos confirmam que a metodologia por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é altamente eficaz para a caracterização do perfil de FAMES presentes nas amostras de diesel B comerciais. O estabelecimento bem-sucedido desta metodologia é de suma importância frente às novas exigências da Lei dos Combustíveis do Futuro, que estipula o aumento progressivo do teor de biodiesel no diesel B. Como a fiscalização da ANP admite uma variação rigorosa de apenas 0,5% v/v, dispor de um método de elevada precisão torna-se indispensável. Conclui-se, portanto,

que esta etapa inicial cumpre seu propósito ao identificar os FAMES para as etapas subsequentes de validação e construção de uma curva de calibração para a quantificação exata do teor BX.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP nº 909, de 18 de novembro de 2022.** Estabelece a especificação de óleo diesel BX a B30, em caráter autorizativo, nos termos dos incisos I, II e III do art. 1º da Resolução CNPE nº 3, de 21 de setembro de 2015. Diário Oficial da União: seção 1,

Brasília, DF, 23 nov. 2022. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-909-2022-estabelece-a-especificacao-de-oleo-diesel-bx-a-b30-em-carater-autorizativo-nos-termos-dos-incisos-i-ii-e-iii-do-art-1-da-resolucao-cnpe-n-3-de-21-de-setembro-de-2015>. Acesso em: 28 junho 2026.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023.** Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 5 abr. 2023. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional>. Acesso em: 28 jun. 2026.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Resolução ANP nº 968, de 30 de abril de 2024.** Estabelece as especificações dos óleos diesel destinados a veículos ou equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam o produto em território nacional. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 2 maio 2024. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-968-2024-estabelece-as-especificacoes-dos-oleos-diesel-destinados-a-veiculos-ou-equipamentos-dotados-de-motores-do-ciclo-diesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializam-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao>. Acesso em: 28 jun. 2026.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15568: **Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio.** Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999, e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2005. Disponível em:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm. Acesso em: 28 jun. 2026.

BRASIL. **Lei nº 14.993, de 8 de outubro de 2024.** Institui o Programa Nacional de Combustível Sustentável de Aviação (ProBioQAV), o Programa Nacional do Diesel Verde (PNDV) e o Programa Nacional de Descarbonização do Produtor e do Importador de Gás Natural e de Incentivo ao Biometano; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 8.723, de 28 de outubro de 1993, 13.033, de 24 de setembro de 2014, e 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2024. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2024/lei/114993.htm. Acesso em: 28 jun. 2026.

CHUNG, Tae Yung; EISERICH, Jason P.; SHIBAMOTO, Takayuki. Volatile compounds identified in headspace samples of peanut oil heated under temperatures ranging from 50 to 200 °C. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 9, p. 1467-1470, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf00033a022>. Acesso em: 28 jun. 2026.

MASJUDIN; CHANG, W.-C. Comparative study on saturated and unsaturated fatty acid methyl esters (FAME) composition in biodiesel production from waste soybean, sunflower, and canola oils. **Biofuels**, v. 17, n. 5, p. 998–1021, mai. 2026.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library**, version 14. Gaithersburg, MD: NIST, 2014.

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). **Resolução CNPE nº 8, de 25 de junho de 2025.** Estabelece o percentual obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano LX, n. XX, p. XX, 26 jun. 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2025/RetifeResCNPE82025.pdf>. Acesso em: 6 jul. 2026.