

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA CORREA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PARA
CONTROLE E GARANTIA DA QUALIDADE DA BLENDAS BIODIESEL/DIESEL
USANDO CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA CORREA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PARA
CONTROLE E GARANTIA DA QUALIDADE DA BLEND A BIODIESEL/DIESEL
USANDO CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão
Orientador

Porto Alegre, 2012

AGRADEÇO ao meu orientador pela oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho. Aos meus queridos pais Delci e Catarina pelo amor, dedicação e por valorizarem a importância da educação. Aos meus irmãos Mateus por acreditar sempre em mim e Lucas por seu carinho. Aos meus tios Joessane, Ernani, Adão e Patrícia pelo apoio e companheirismo nas horas mais difíceis. A minha tia Carolina pelo acolhimento. Aos colegas e amigos Monique, Gisele e Fabio.

“Todas as qualidades, corporais e intelectuais, devem progredir para perfeição.”

(Darwin)

RESUMO

Desde 2005 o biodiesel passou a ser adicionado ao diesel mineral, estando o Brasil entre os maiores produtores e consumidores no mundo, com uma produção anual em 2011 de 2.64 bilhões de litro. Sendo um combustível de uso recente, há a necessidade de uma fiscalização e monitoramento da presença e concentração deste na mistura, assim como de possíveis contaminantes devido à transesterificação incompleta, álcool residual, água, glicerol e adulterações com óleos vegetais *in natura*. Neste contexto o presente trabalho aborda o uso de cartas de controle multivariadas associada à espectroscopia no infravermelho médio para o controle de qualidade da blenda biodiesel/diesel. As cartas foram construídas utilizando o Sinal Analítico Líquido (NAS), gerando três cartas de controle, uma correspondente ao analito de interesse na amostra (neste caso o biodiesel), uma dos interferentes que corresponde ao outro constituinte na amostra (neste caso o diesel) e uma dos resíduos corresponde a variações não sistemáticas. Para cada carta de controle foram determinados os limites estatísticos utilizando amostras dentro das especificações de qualidade regulamentada na legislação. Assim foi possível identificar amostras que continham teor de biodiesel fora da especificação na blenda, bem como a presença de adulterações com óleos vegetais. Com base nos resultados alcançados esta metodologia analítica é promissora para o controle de qualidade do biodiesel, tanto em postos de abastecimentos, como na produção industrial da blenda.

Palavras-chave: Biodiesel. Espectroscopia no infravermelho. Cartas de controle multivariadas. Sinal Analítico Líquido.

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ATR – Reflexão Total Atenuada

FIR – Infravermelho distante (do inglês “*Far Infrared*”)

HATR – Reflectância Total Atenuada Horizontal

HLPC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IR – Infravermelho (do inglês “*Infrared*”)

MIR – Infravermelho médio (do inglês “*Medium Infrared*”)

NAS – Sinal Analítico Líquido (do inglês “*Net Analyte Signal*”)

NIR – Infravermelho próximo (do inglês “*Near Infrared*”)

PAC – Química Analítica de Processo (do inglês “*Process Analytical Chemistry*”)

PAT – Tecnologia Analítica de Processos (do inglês “*Process Analytical Technology*”)

PCA – Análise por Componentes Principais (do inglês “*Principal Component Analysis*”)

PC – Componente Principal

PMQC – Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Evolução da participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.....	10
FIGURA 2 - Reação de Transesterificação de Triglicerídeo.	11
FIGURA 3 - Representação das (a) vibrações de estiramento e (b) deformações angular.	14
FIGURA 4 - Representação simplificada da análise por ATR.....	17
FIGURA 5 - Representação gráfica de uma carta de controle.	19
FIGURA 6 - Representação geométrica da decomposição do sinal analítico.....	19
FIGURA 7 - Decomposição do sinal instrumental em vetor NAS (r^*_k), vetor interferente (r_{int}) e vetor resíduo (r_{res}).	20
FIGURA 8 - Ilustração geométrica da determinação dos valores de d_{NOC} que são utilizados para o cálculo do limite da carta de controle dos interferentes.	22
FIGURA 9 - Espectrofotômetro FT-IR Spectrum 400 da Perkin Elmer.....	26
FIGURA 10 - Espectros da amostra de B5 puro (preto), B5 contaminado (vermelho) e diesel puro (azul).	29
FIGURA 11 - Espectro das Amostras: B5 puro (preto), B5 contaminado (vermelho) e B0 (azul).	30
FIGURA 12 - Espectros de todas as amostras do conjunto A e C.	31
FIGURA 13 - Espectros das Amostras do Conjunto A.....	31
FIGURA 14 - Espetros das amostras de diesel puro.	32
FIGURA 15 - Espectros das Amostras com: B5 com teor de biodiesel acima do permitido (vermelho), B5 com teor de biodiesel dentro da faixa de especificação (preto), B5 com teor de biodiesel abaixo da especificação (azul) e B5 adulteradas com óleo de soja (verde).....	32
FIGURA 16 - a. carta NAS para novas amostras, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto C (*).	34
FIGURA 17 - a. carta NAS para novas amostras, b. carta dos interferentes e c. carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto D (*).	36
FIGURA 18 - a. carta NAS para novas amostras, b. carta do interferente e c. carta do resíduo. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto E (*).	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Regiões Espectrais do Infravermelho	13
TABELA 2 - Composição das amostras que estão dentro do controle de qualidade.....	27
TABELA 3 - Composição das amostras sem a presença do analito (biodiesel).	27
TABELA 4 - Composição das amostras que estão fora dos parâmetros de qualidade.	27
TABELA 5 - Composição das amostras contaminadas.....	28
TABELA 6 - Composição das amostras contaminadas.....	28
TABELA 7 - Reagentes para HPLC.....	40
TABELA 8 - Quantidade de Reagentes e Custos.....	40
TABELA 9 - Material e Solventes necessários para análise por Infravermelho.....	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Biodiesel	9
1.2	Processo de Produção do Biodiesel	10
1.3	Consumo de Biodiesel no Brasil	11
1.4	Química Analítica de Processo	12
1.5	Espectroscopia no Infravermelho.....	13
1.5.1	Espectroscopia por Reflexão Total Atenuada (ATR)	16
1.6	Tratamento Quimiométrico.....	17
1.6.1	Análise por Componentes Principais	17
1.6.2	Carta de Controle Multivariadas	18
1.6.3	Sinal Analítico Líquido	19
2	SITUAÇÃO ATUAL	23
3	OBJETIVO.....	24
4	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	25
5	METODOLOGIA	26
5.1	Materiais e Métodos.....	26
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
7	AValiaÇÃO DE CUSTOS	39
7.1	Avaliação da Metodologia proposta pela ANP	39
7.2	Comparação de Técnicas de Análise	39
8	CONCLUSÃO	41
9	PERSPECTIVAS	42
	BIBLIOGRAFIA	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 BIODIESEL

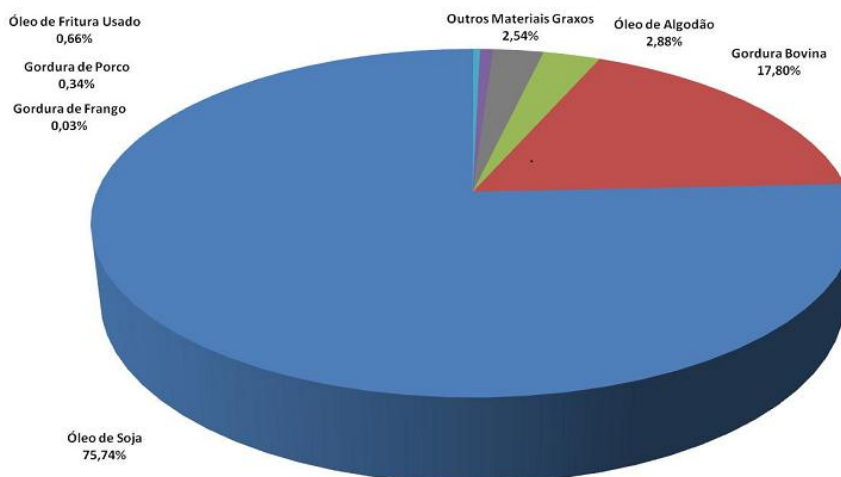
Diante da crescente demanda por combustíveis de fontes renováveis, aliada à preservação do meio ambiente, o uso de biocombustíveis torna-se cada vez mais importante no cenário nacional e internacional. Neste contexto a produção e o consumo de biodiesel vêm tomando grande importância na matriz energética dos países produtores (PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C, 2007). O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2011, de 2,64 bilhões de litros (Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis, Janeiro de 2012).

O biodiesel passou a fazer parte da matriz energética do Brasil, em 2005 pela lei nº 11.097/2005, através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel do Governo Federal. A partir desta lei foi autorizada a adição de biodiesel ao diesel mineral, essa mistura foi denominada B2, ou seja, 2% de biodiesel e 98% de diesel, em volume. Em 2008 essa mistura tornou-se obrigatória e em 2010 o limite de biodiesel passou para 5% (B5).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a definição de biodiesel é “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivadas de óleos vegetais e ou de gorduras animais”. É um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis (biomassa), que pode ser usado em diferentes proporções com óleo diesel mineral nos motores diesel atuais, com pouca ou nenhuma modificação (Resolução ANP nº 14, de 11/05/12).

As principais fontes de biodiesel são: óleo de soja, mamona, milho, algodão, dendê e gordura animal (sebo bovino). No Brasil 75% do biodiesel, é produzido a partir do óleo de soja, como pode ser observado na Figura 1, pois a soja é produzida em larga escala nas regiões centro-oeste, sul e norte. Esta é a oleaginosa de maior importância no agronegócio nacional, sendo que o Brasil é segundo maior exportador mundial de soja (Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis, Abril de 2012)..

Figura 1 - Evolução da participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.



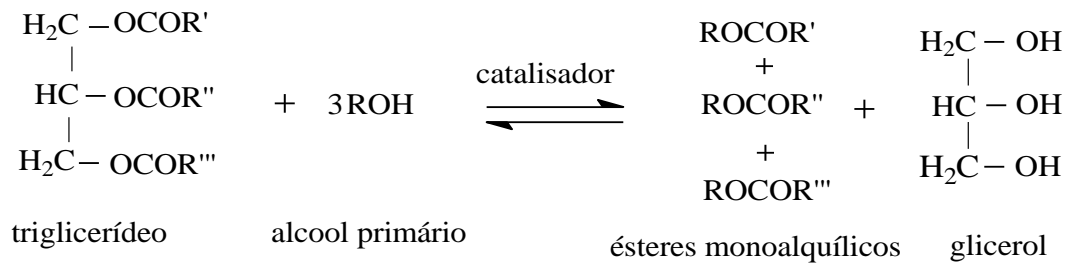
Fonte: Boletim Mensal ANP, Abril de 2012.

Na comparação com o diesel mineral, o biodiesel além de ser renovável também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 adicionado ao diesel mineral, no B5 essas reduções ocorrem de modo proporcional (ANP- www.anp.gov.br Acesso 07/05/2012).

1.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel é produzido em escala industrial através da reação de transesterificação (ou alcoólise), onde um triglicerídeo, como ilustrado na Figura 2, que é um composto de tri-ésteres da glicerina com ácidos graxos, reage com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser alcalino ou ácido, a catálise alcalina homogênea é a mais empregada, obtendo assim uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel, e o subproduto glicerol (SUAREZ et al., 2009).

Figura 2 - Reação de Transesterificação de Triglicerídeo.



Fonte: ALISKE, M. A., 2010.

A reação global é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diglicerídeos são formados como intermediários. Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P, 2007).

1.3 CONSUMO DE BIODIESEL NO BRASIL

O biodiesel é comercializado no Brasil através de leilões organizados pela ANP, onde as distribuidoras e refinarias adquirem o combustível para misturá-lo ao diesel mineral, dando origem a blenda biodiesel/diesel. Desde janeiro de 2010, todo o óleo diesel veicular comercializado ao consumidor final no território brasileiro passou ter 5% de biodiesel, essa mistura é denominada óleo diesel B5.

O biodiesel é um combustível de uso recente, e apesar de termos uma legislação com um rígido controle de fiscalização e monitoramento, são necessárias práticas que promovam a eficiência no controle de qualidade, do produtor de biodiesel até o revendedor da mistura B5, a fim de se ter um combustível de qualidade.

Sendo assim, a verificação do atendimento às especificações, monitoramento da qualidade do produto (combustíveis) são extremamente importantes para garantir que não haja nenhum problema ao consumidor final. Uma maneira de manter o controle de qualidade e evitar perdas de produto, é a adoção de práticas como as descritas na Química Analítica de Processo (PAC do inglês "*Process Analytical Chemistry*"), assim é possível ter um controle rigoroso sobre o processo de produção.

1.4 QUÍMICA ANALÍTICA DE PROCESSO

A Química Analítica de Processo faz parte da Tecnologia Analítica de Processo (PAT do inglês “*Process Analytical Technology*”), que foi definida como um “sistema para planejar, analisar e controlar o processo de produção em tempo real (isto é, durante o processo) de parâmetros críticos de qualidade e desempenho, de matéria-prima e de produtos intermediários e finais, para assegurar a qualidade do produto final”.

O objetivo da PAT é possibilitar a obtenção de informações quantitativas e qualitativas sobre os processos, que podem ser químicos, físicos e biológicos. Estas informações podem ser utilizadas não apenas para monitorar e controlar o processo, mas também para otimizar sua eficiência no uso de energia, tempo e matéria-prima, contribuindo para a sustentabilidade e menor impacto ambiental.

A metodologia baseia-se em princípios já estabelecidos em outras áreas científicas (quimiometria, controle estatístico multivariado de processos, sistemas de gestão da qualidade, etc), mas utilizados de forma integrada ao longo de ciclo de vida de um produto (WORKMAN et al., 2011).

O método se baseia na introdução de analisadores distribuídos ao longo da linha de produção, assim é possível fazer análises em tempo real. De acordo com o sistema de medição podem ser classificados em 4 tipos (TREVISAN, M.G.; POPPI, R.J., 2006):

a) “At- line”: Estes analisadores empregam a amostragem manual através de válvulas de amostragem e com um instrumento de medição posicionado próximo aos pontos de amostragem. Mas devido ao consumo de tempo, estes analisadores são mais utilizados para medidas de controle de qualidade do produto final.

b) “On- line”: Neste tipo de analisador, um sistema automatizado é empregado para extrair parte da amostra através de um duto, condicionar e medir, coletar os dados e processá-los. É possível subdividir esta classe em duas categorias: Sistemas intermitentes, onde ocorre a transferência de uma porção do fluxo do processo para um instrumento analisador e sistemas contínuos, em que a amostra passa continuamente através de uma cela de medição retornando ou sendo descartada do processo. A desvantagem é necessidade de separar uma linha analítica do processo e o preparo da amostra para análise.

c) “In- line”: O sensor analítico fica diretamente na linha de processo (in situ), em contato com a amostra. Este sistema apresenta uma extrema vantagem de evitar etapas de

amostragem, com medidas mais representativas e, devido à ausência de linhas de amostragem, medições em menor tempo.

d) “Non-invasive”: Esta é a classe mais recente de analisadores, eles não entram em contato direto com amostra, evitando assim mudanças na composição da amostra ou gerando contaminação.

As técnicas espectroscópicas associadas à quimiometria podem ter uma larga aplicação nos processos industriais, tanto em sistema “on-line”, “in-line”, como em “non-invasive”. É uma técnica de análise rápida, na qual em poucos segundos obtém-se o espectro de caracterização de uma amostra. Já existem disponíveis no mercado equipamentos capazes de realizar amostragem on-line de processos industriais, baseados na espectroscopia no infravermelho (http://br.mt.com/br/pt/home/products/L1_AutochemProducts/L2_in_situSpectroscopy.html Acesso em 01/06/ 2012).

1.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma ferramenta versátil aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas (HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., 2009).

O espectro na região do infravermelho é usualmente dividido em infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR). A Tabela 1 mostra o intervalo correspondente a cada região.

Tabela 1 - Regiões Espectrais do Infravermelho

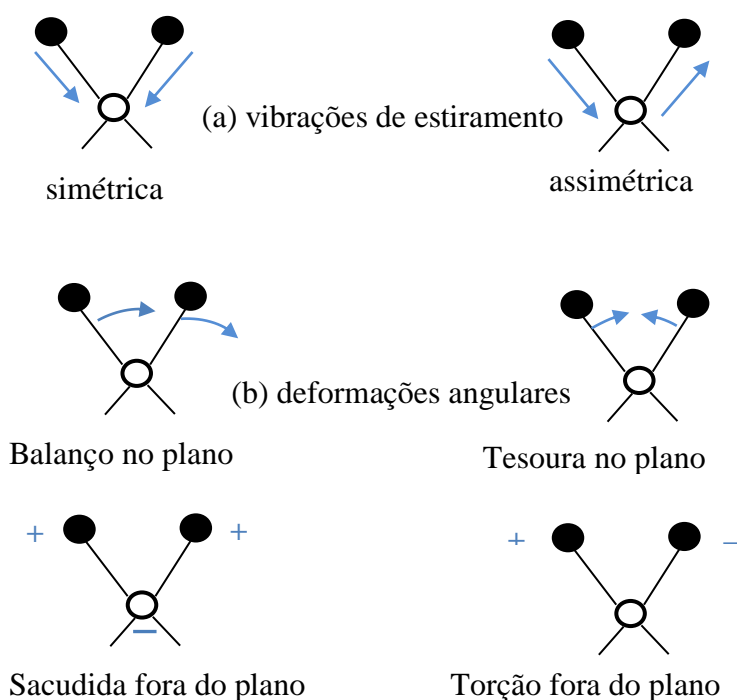
Região	Número de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)
NIR	12.800 - 4000	780 - 2500
MIR	4000 - 400	2500 - 5000
FIR	200 - 10	5000 - 100.000

Fonte: HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., 2009

Para que as moléculas absorvam a radiação infravermelho capazes de variar a amplitude de um seus movimentos vibracional ou rotacional, é necessário que ocorra variações no momento de dipolo, que pode ser ocasionado pelo movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas situações o campo elétrico alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula (HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., 2009).

Em uma molécula, as posições relativas dos átomos não estão fixadas exatamente, estas variam continuamente em função de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e deformação. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos (HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., 2009). As vibrações de deformação são caracterizadas por variações no ângulo entre duas ligações e podem ser de quatro tipos: balanço no plano, tesoura no plano, sacudida fora do plano e torção fora do plano, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação das (a) vibrações de estiramento e (b) deformações angulares^a.



Fonte: HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., 2009

Os espectros obtidos na região do MIR apresentam picos bem definidos, as bandas são intensas e os picos possuem altas absorbâncias facilitando a interpretação dos espectros. A faixa espectral do MIR conhecida como região de impressão digital (1200- 900 cm^{-1}) é bastante útil para identificação de compostos, visto que pequenas diferenças na estrutura e na constituição das moléculas resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição

^a Nota: (+) indica um movimento saindo do plano da página em direção ao leitor; (-) indica um movimento entrando no plano da página se afastando do leitor.

dos picos de absorção. Deste modo é possível identificar, por exemplo, um composto orgânico comparando-se seu espectro com banco de dados pré-existentes.

As principais técnicas de reflexão no infravermelho são: reflexão difusa, reflexão especular (ou externa) e reflexão total atenuada (ATR), sendo esta última a que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

1.5.1 Espectroscopia por Reflexão Total Atenuada (ATR)

A espectroscopia por reflexão total atenuada é uma técnica extremamente robusta e segura para estudos quantitativos e qualitativos envolvendo líquidos. Destaca-se por não envolver processos laboriosos de preparo de amostras (BARBOSA, L.C., 2007).

O princípio da espectroscopia por ATR está nas múltiplas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais, de materiais com alto índice de refração como, por exemplo, o seleneto de zinco (ZnSe), interagindo apenas com a amostra que estiver superficialmente no cristal.

Um acessório de reflexão total atenuada opera medindo as mudanças que ocorrem em um feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com a amostra. Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra) ocorre reflexão. Este feixe antes de ser refletido, penetra uma pequena distância no meio menos denso (ALISKE, M. A., 2010; FERRÃO, M. F., 2000).

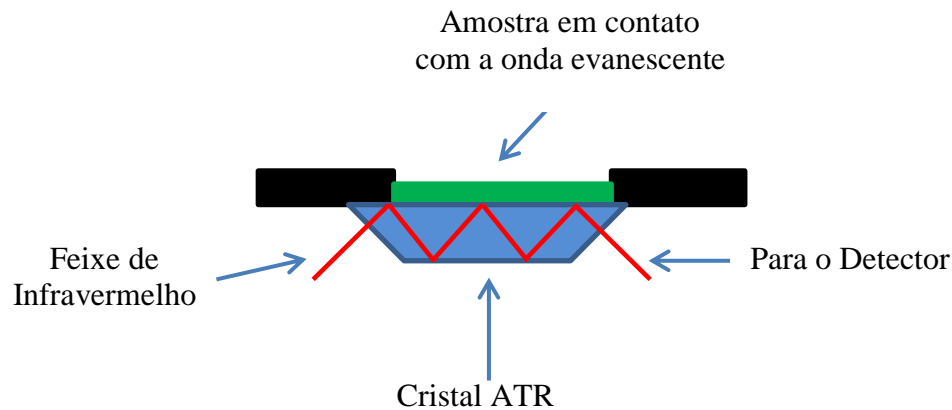
A profundidade de penetração (dp) é dada pela Equação 1:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\text{sen}^2 \theta_1 - \left(\frac{n_3}{n_2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

Onde θ_i é o ângulo de incidência, n_2 é o índice de refração do elemento de ATR e n_3 índice de refração da amostra.

Esta radiação penetrante é chamada de onda evanescente. Se a amostra absorve determinado comprimento de onda evanescente, ocorre uma atenuação do feixe cujo comprimento de onda corresponde às bandas de absorção no infravermelho. É em função deste mecanismo que surge o espectro (ALISKE, M. A., 2010). A seguir na Figura 4, está à representação simplificada da análise por ATR.

Figura 4 - Representação simplificada da análise por ATR.



Fonte: ALISKE, M. A., 2010

A técnica de ATR tem recentemente revolucionado as análises de amostras líquidas e sólidas porque combate os aspectos mais desafiadores da análise no infravermelho, como a preparação das amostras e a reprodutibilidade espectral (BARBOSA, L.C., 2007).

1.6 TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO

A quimiometria é uma ferramenta matemática e estatística frequentemente utilizada para maximizar as informações que podem ser extraídas de um conjunto de dados. Em especial associada à PAT, tem sido de grande importância no monitoramento on-line de processo industriais.

Os métodos quimiométricos podem ser aplicados em dados multivariados com os propósitos qualitativos (análise exploratória e reconhecimento de padrões) e quantitativos (calibração) (TREVISAN, M.G., 2009).

Neste trabalho foram utilizados dois recursos estatísticos, Análise por Componentes Principais (PCA) e Cartas de Controle Multivariadas para avaliar o teor de biodiesel em blendas diesel/biodiesel.

1.6.1 Análise por Componentes Principais

A Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês “*Principal Component Analysis*”) é uma ferramenta quimiométrica de análise exploratória classificada como não supervisionada, visto que nenhuma informação com relação à identidade das amostras é levada em consideração.

A PCA consiste basicamente na transformação de coordenadas da matriz de dados originais com o objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de variáveis, ou seja, é um método que permite a redução da dimensionalidade através da representação do conjunto de dados em novo sistema de eixos, que estabelece novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PC), permitindo a visualização da natureza multivariada dos dados em gráficos bi- ou tridimensionais.

Na PCA a matriz (\mathbf{X}) de dados originais é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas escores (\mathbf{T}) e pesos (\mathbf{P}), mais uma matriz de erros (\mathbf{E}), conforme a Equação 2:

$$X = TP^T + E \quad (2)$$

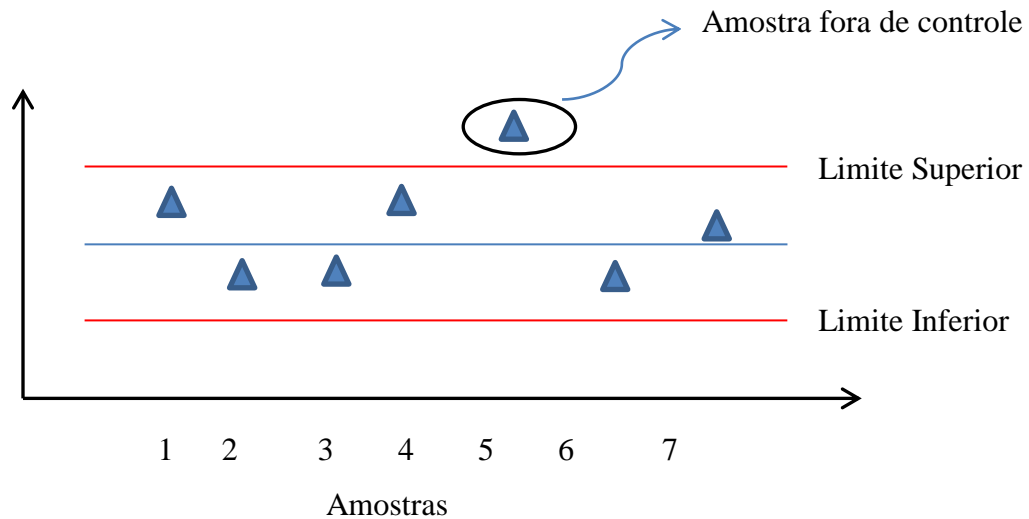
Assim os dados originais são agrupados em função das correlações existentes entre as variáveis através de combinações lineares, gerando um novo conjunto de eixos (componentes principais), onde a primeira componente principal (PC1) representa a maior variação do conjunto de dados e a segunda (PC2) que é ortogonal a primeira, descreve a maior percentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante (SOUZA, A. M.; POPPI, R. J., 2012).

1.6.2 Carta de Controle Multivariadas

Uma carta de controle multivariada é uma ferramenta estatística usada para monitorar a qualidade de um determinado produto, que pode ser diretamente na linha de produção (on-line), ou no laboratório de controle de qualidade (off-line) visando à identificação de não conformidades no produto. Reduzindo assim a quantidade de produtos fora das especificações e os custos de produção (LIMA, A. A. N., 2006).

As cartas de controle são gráficos, que apresentam no eixo da abscissa as amostras e no eixo das coordenadas o parâmetro de qualidade que está sendo monitorado. O gráfico é delimitado por uma linha superior, que é definido como limite superior (faixa de tolerância máxima) e uma linha inferior, que é o limite inferior (faixa de tolerância mínima), ou seja, se uma amostra ficar fora destes limites, o processo é dito “fora do controle” e caso contrario é tido como “dentro do controle”, como representado na Figura 5.

Figura 5 - Representação gráfica de uma carta de controle.



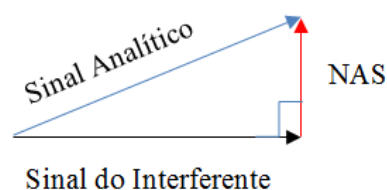
Quando as cartas de controle são utilizadas para monitorar um processo em tempo real, diretamente na linha de produção, elas não identificam as causas especiais que estão atuando em um processo fora de controle estatístico, mas ela processa e dispõe informações que podem ser utilizadas na identificação destas causas (LIMA, A. A. N., 2006).

Neste trabalho as cartas de controle multivariadas foram obtidas através do Sinal Analítico Líquido (NAS, do inglês “*Net Analyte Signal*”) visando identificar a conformidade de blendas B5 (Biodiesel/Diesel).

1.6.3 Sinal Analítico Líquido

O NAS é definido como sendo a parte do sinal analítico que é ortogonal às contribuições de outros possíveis constituintes presentes na amostra como mostrado na Figura 6. O vetor NAS é diretamente proporcional à concentração do analito de interesse, neste caso o biodiesel (DE OLIVEIRA, I. K., 2008).

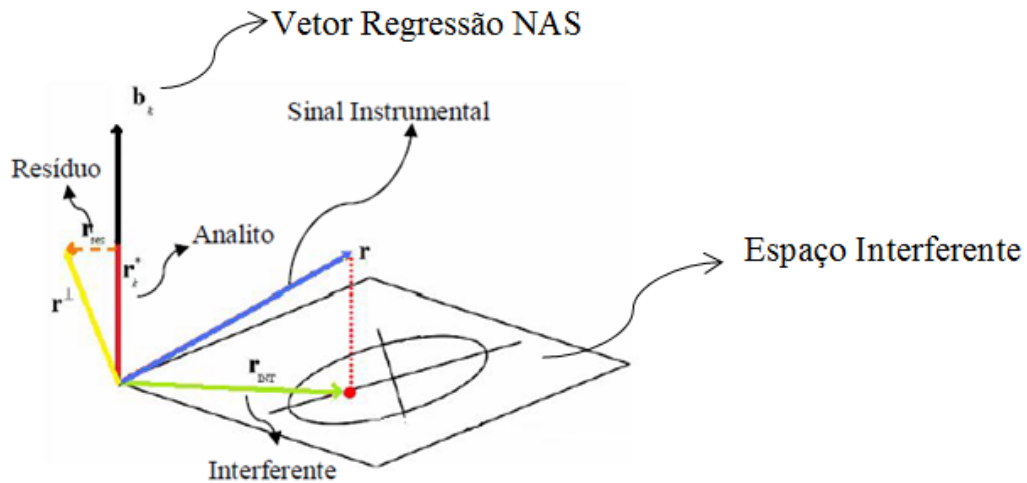
Figura 6 - Representação geométrica da decomposição do sinal analítico.



Fonte: ROCHA, W. F. C., 2007

Este processo quimiométrico consiste na decomposição do sinal instrumental (analítico) em três vetores, um de interferência, descrevendo toda a variação devido aos demais constituintes da amostra que não são o analito, um do analito e um terceiro do resíduo (qualquer dado diferente do sinal instrumental do interferente e do analito) (DE OLIVEIRA, I. K., 2008), conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Decomposição do sinal instrumental em vetor NAS (r^*_k), vetor interferente (r_{int}) e vetor resíduo (r_{res}).



Fonte: DE OLIVEIRA, I. K., 2008

Assim é possível construir três cartas de controle:

- Carta NAS: Que mostra a variação do analito de interesse, neste caso o biodiesel.
- Carta dos Interferentes: Que avalia o interferente, neste caso o diesel.
- Carta dos Resíduos: Qualquer dado diferente do sinal instrumental dos interferentes e do analito, neste caso os contaminantes.

Para construir as três cartas de controle são necessários dois grupos de amostras: Amostras com todos os constituintes sem a presença do analito, que serão utilizadas para a criação do espaço dos interferentes, que é definido através de uma PCA, descrevendo todas as variações dos constituintes da amostra, exceto o analito. E amostras contendo o analito dentro do controle, utilizadas para definir o vetor de regressão NAS (b_k) (ROCHA, W. F. C., 2007).

1.6.3.1 Construção das cartas de controle

Para o cálculo dos limites estatísticos das três cartas citadas anteriormente se utiliza somente amostras que estejam de acordo com as especificações determinadas pela legislação. Estas amostras possuem concentração de analito e interferentes aceitáveis e os resíduos são

apenas variações não sistemáticas. Essas amostras são organizadas em uma matriz denominada (\mathbf{R}_{noc}) e possuem dimensão ($\mathbf{j} \times \mathbf{l}_{noc}$) em que “ \mathbf{l}_{noc} ” é o número de amostras dentro da especificação e “ \mathbf{j} ” o número de variáveis espectrais (ROCHA, W. F. C., 2007).

a) Carta NAS:

Para calcular os limites de tolerância da carta NAS é necessário utilizar amostras que tenham concentração do analito de interesse dentro da faixa de especificação. O espectro da amostra é projetado no vetor regressão NAS, essa projeção denominada NAS é proporcional à concentração do analito (DE OLIVEIRA, I. K., 2008). Os limites são definidos através da Equação 3:

$$\mathbf{nas}_{noc} = \mathbf{R}_{noc}^T \mathbf{b}_k \quad (3)$$

Onde \mathbf{nas}_{noc} é o vetor com os valores do NAS para cada amostra dentro da faixa de especificação (dentro do controle) da matriz \mathbf{R}_{noc} .

Calculando a média e o desvio-padrão do vetor \mathbf{nas}_{noc} , pode-se computar e graficar os limites estatísticos da carta NAS, como mostra a Equação 4:

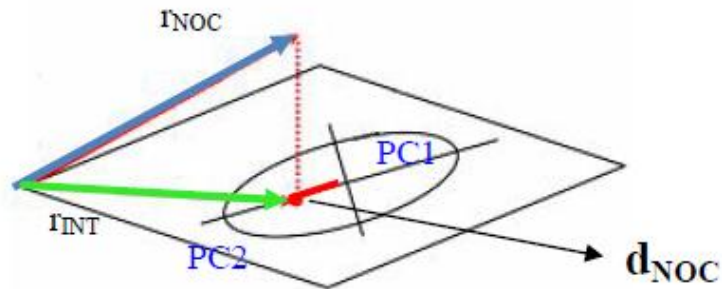
$$\mathit{limite}_{95\%} = \overline{\mathbf{nas}_{noc}} \pm 2S_{noc} \quad (4)$$

Onde $\overline{\mathbf{nas}_{noc}}$ é média do vetor \mathbf{nas}_{noc} e S_{noc} é o desvio-padrão do vetor \mathbf{nas}_{noc}

b) Carta dos Interferentes:

Através do PCA, é construído o espaço dos interferentes como mostrado na Figura 8, onde o interior da elipse é região dentro do controle e os eixos são a representação das duas componentes principais. A distância (d_{noc}) entre o intercepto dos eixos e o ponto de projeção do vetor \mathbf{r}_{INT} , que contém a informação referente ao espectro da amostra, define os valores que serão graficados para a construção da carta de controle dos interferentes (DE OLIVEIRA, I. K., 2008).

Figura 8 - Ilustração geométrica da determinação dos valores de d_{NOC} que são utilizados para o cálculo do limite da carta de controle dos interferentes.



Fonte: DE OLIVEIRA, I. K., 2008.

O limite para carta dos interferentes é calculado através da Equação 5:

$$D_{lim,0,95} = F_{0,95(A, I_{noc}-A)} \left(\frac{A(I_{noc}^2 - I_{noc})}{I_{noc}(I_{noc}-A)} \right) \quad (5)$$

Onde:

$F_{0,95}$: valor da distribuição F com 95% de confiança em que o índice $(I_{NOC}-A)$ refere-se ao número de graus de liberdade.

I_{NOC} : é o número de amostras dentro do controle.

A : Número de componentes principais.

O contorno da elipse define geometricamente o limite para a carta dos interferentes, se o ponto de projeção do espectro estiver localizado fora da elipse esta amostra está “fora de controle”, isto significa que o valor calculado para a amostra (d_{NOC}) é superior ao D_{lim} . Que no caso deste trabalho quer dizer que o diesel não atende os parâmetros de qualidade (DE OLIVEIRA, I. K., 2008).

c) Carta dos Resíduos:

A carta dos resíduos baseia-se na parte do sinal que não é modelada pelo modelo e pelo limite estatístico-Q (JACKSON, J. E.; MUDHOLKAR, G.S., 1979). De acordo com a Figura 7, temos que o resíduo é simplesmente a subtração dos vetores interferente e NAS do vetor espectro.

2 SITUAÇÃO ATUAL

Segundo a legislação é obrigatório a adição de 5% de biodiesel ao diesel, com variação máxima de $\pm 0,5\%$ em volume. A mistura de diesel/biodiesel comercializadas no Brasil devem atender às especificações estabelecidas na Resolução ANP N° 42/2009, qualquer desvio em relação a um dos itens especificados é considerado como uma não conformidade (NC). Por exemplo, a presença de óleo vegetal nas misturas diesel/biodiesel devido à conversão incompleta da reação de transesterificação, um maior ou menor teor de biodiesel contido nas misturas com óleo diesel, ou ainda devido à adição ilegal de alguma substância, como o óleo vegetal *in natura*.

Em março de 2012 a ANP analisou 7.553 amostras da mistura B5 comercializadas no país. O teor de biodiesel fora das especificações representou 17,6% do total de não conformidades identificadas, esse índice chegou a ser de 41,5% em setembro de 2011.

O controle de qualidade dos combustíveis comercializados no país é feito por laboratórios credenciados pela ANP, através do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos (PMQC). Assim a qualidade é acompanhada através de indicadores, que visam detectar não conformidades, ou seja, identificar a existência de produtos que não atendam as especificações determinadas pela ANP.

Atualmente diferentes técnicas analíticas tem sido proposta para quantificar o teor de biodiesel na blenda diesel/biodiesel. Podemos citar cromatografia gasosa (FARIA, R. C. M.; REZENDE, J. C.; PINTO, A. C., 2007) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G., 2005; BRANDÃO, L. F. P.; BRAGAB, J. W. B.; SUAREZ, P. A. Z., 2012). Os métodos oficiais recomendados pela ANP são a norma EN 14078:2009 e a NBR 15568 ambas estão baseadas na espectroscopia da região do infravermelho médio (MIR) e a quantificação é baseada na região do espectro característico da ligação C=O, a diferença está no tipo de calibração adotada pelos métodos, a primeira é calibração univariada e segunda é calibração multivariada (VASCONCELOS, F. V. C., 2011).

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar uma metodologia baseada na utilização da espectroscopia na região do infravermelho médio em conjunto com métodos de estatística multivariada, visando o controle de qualidade da blenda biodiesel/diesel, que pudesse ser aplicada tanto em sistema on - line através de conceitos da Química Analítica de Processos, como em laboratórios que fazem o controle de qualidade dos combustíveis comercializados no país.

4 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Este trabalho apresenta como proposta tecnológica a aplicação de cartas de controle multivariadas, baseada no Sinal Analítico Líquido (NAS), associado à espectroscopia no infravermelho médio, no controle de qualidade da blenda diesel/biodiesel.

Sendo este um método de análise rápido, tanto será possível ter um controle de qualidade durante o processo de mistura do combustível, garantindo que produto que será comercializado nos postos de distribuição esteja em conformidade com a legislação, bem como pelos laboratórios de análises que fiscalizam estas blends comercializadas no território nacional.

Em longo prazo, com expansão da miniaturização dos analisadores, esta pesquisa poderá contribuir com o desenvolvimento de uma metodologia estatística para análise no local de coleta (postos de combustíveis), empregando equipamentos de infravermelho e cartas de controle multivariadas.

5 METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas 31 amostras em balões volumétricos de 25 mL, a partir da adição de percentuais de biodiesel, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de fritura e diesel, divididas em conjuntos conforme está descrito a seguir. Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 400, Figura 9, acoplado num acessório de reflectância total atenuada horizontal (HATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

Figura 9 - Espectrofotômetro FT-IR Spectrum 400 da Perkin Elmer



Fonte: Catálogo do Fabricante.

Os espectros foram obtidos em duplicatas e triplicata na faixa de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

a) Conjunto A: Amostras de combustível B5 puro, com o teor de biodiesel dentro das especificações estabelecidas pela legislação, ou seja, 5% de biodiesel e 95% de diesel. Foram utilizadas para construção dos limites da carta NAS (Tabela 2).

Tabela 2 - Composição das amostras que estão dentro do controle de qualidade.

	Amostras									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% de Biodiesel de Soja	5	5	5	5	5	-	-	-	-	-
% de Biodiesel de Sebo	-	-	-	-	-	5	5	5	5	5
% de Diesel	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95

d) Conjunto B: Amostras de diferentes tipos de diesel A^b (S50, S500 e S1800 que apresentam respectivamente 50, 500 e 1800 mg L⁻¹ de enxofre), para construir o espaço do interferente. Não possuem biodiesel em sua composição (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição das amostras sem a presença do analito (biodiesel).

	Amostras		
	32	33	34
Tipo de Diesel	S50	S500	S1800
% de Diesel	100	100	100

b) Conjunto C: Amostras com teor de biodiesel acima e abaixo do teor especificado na legislação (% de biodiesel acima de 5,5% ou abaixo de 4,5%), para validação dos limites da carta NAS (Tabela 4).

Tabela 4 - Composição das amostras que estão fora dos parâmetros de qualidade.

	Amostras					
	11	12	13	14	15	16
% de Biodiesel de Soja	6	6	6	4	4	4
% de Diesel	94	94	94	96	96	96

c) Conjunto D: Amostras foram contaminadas simulando um combustível B5, em que na proporção de 5% foi adicionado óleo de soja e óleo de girassol (Tabela 5).

^b Nota: Combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem a adição de biodiesel.

Tabela 5 - Composição das amostras contaminadas.

	Amostras					
	17	18	19	20	21	22
%Óleo de Soja	5	5	5	-	-	-
%Óleo de Girassol	-	-	-	5	5	5
% de Diesel	95	95	95	95	95	95

d) Conjunto E: Amostras foram contaminadas com óleo de soja, óleo de girassol e óleo de fritura. Foi variada a concentração de biodiesel na mistura (2,5% de contaminante e 2,5% de biodiesel), permanecendo constante a quantidade de diesel, simulando possíveis contaminações vinda do processo de produção do biodiesel ou adição de adulterantes (Tabela 6).

Tabela 6 - Composição das amostras contaminadas.

	Amostras									
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
% de Biodiesel de Soja	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
% de Óleo de Soja	2,5	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-	
% de Óleo de Girassol	-	-	-	2,5	2,5	2,5	-	-	-	
% de Óleo de Fritura	-	-	-	-	-	-	2,5	2,5	2,5	
% de Diesel	95	95	95	95	95	95	95	95	95	

Os dados espectrais passaram por pré-processamento usando o *software* MATLAB 7.12 (*The Mathworks*).

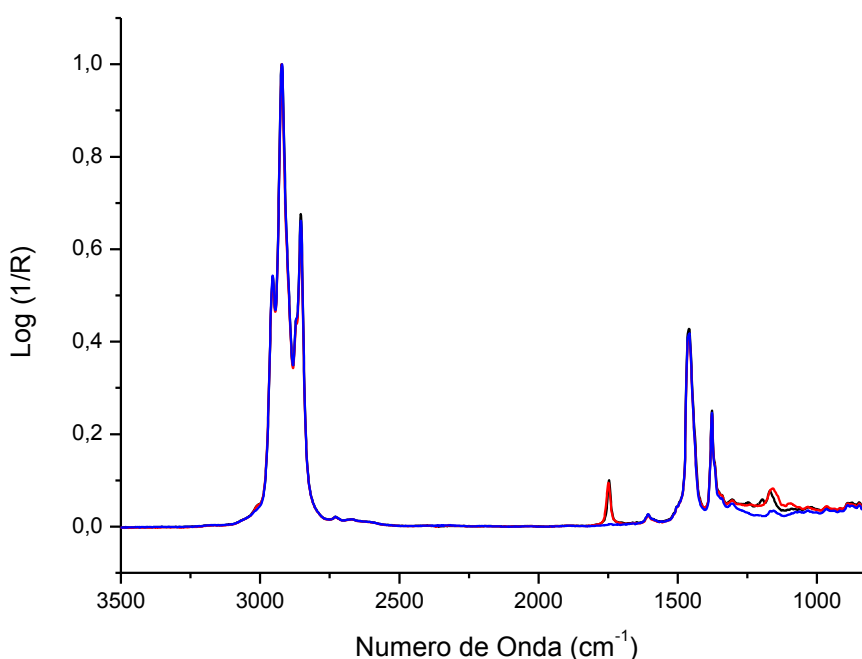
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir das medidas feitas no infravermelho médio foram construídas as cartas de controle multivariadas baseada no sinal analítico líquido. As amostras que estão dentro do controle (conjunto A), foram utilizadas para desenvolver as cartas NAS, dos interferentes e dos resíduos. As amostras de diesel (conjunto B) foram utilizadas para determinar o espaço dos interferentes e as amostras que estão fora de controle (conjunto C, D e E) foram utilizadas para validar o conjunto de cartas.

Devido à similaridade observada nos espectros das amostras do combustível B5 puro e do combustível B5 adulterado com óleo de soja, foi necessário escolher a região do espectro infravermelho médio que mostrasse a maior diferenciação entre as amostras, antes de construir as cartas de controle. Sendo assim o primeiro passo foi escolher uma região no espectro do infravermelho médio.

Na Figura 10 são apresentados os espectros de uma amostra de B5 puro (5% de biodiesel e 95% de diesel) dentro dos padrões de qualidade, uma amostra de B5 contaminada com óleo de soja e uma amostra de B0 (diesel puro).

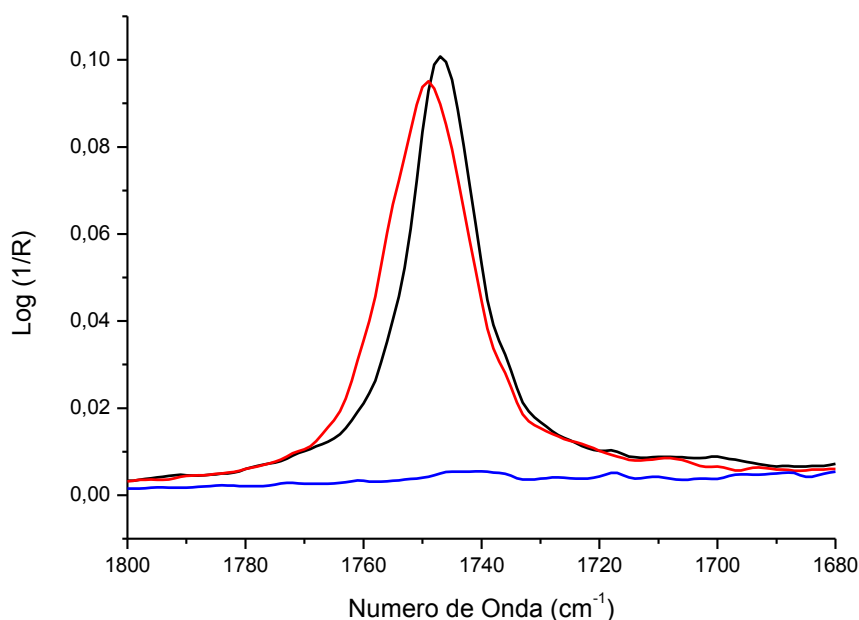
Figura 10 - Espectros da amostra de B5 puro (preto), B5 contaminado (vermelho) e diesel puro (azul).



Ambos os espectros apresentam bandas de absorção de maior intensidade na região de 2800 a 3000 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações de deformação axial das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno. As bandas com intensidade intermediária que aparecem na região de 1300 a 1500 cm^{-1} são originárias das vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno.

A banda que aparece aproximadamente na região de 1750 cm^{-1} é referente às vibrações de deformação axial do grupo carbonila (C=O) presente nos ésteres alifáticos, neste caso referente aos ésteres constituintes do biodiesel. Esta banda não está presente no espectro do diesel, conforme pode ser observado na Figura 11. Na região de 900 a 1300 cm^{-1} que é dita como a região de “impressão digital” dos compostos, encontram-se as bandas de absorção referentes às vibrações de deformação axial da ligação C-O dos ésteres constituintes do biodiesel.

Figura 11 - Espectro das Amostras: B5 puro (preto), B5 contaminado (vermelho) e B0 (azul).



Outra informação importante que pode ser constatada através da Figura 11, é que a região do espectro infravermelho referente à banda da carbonila (C=O), no espectro do B5 puro e B5 contaminado com óleo de soja é muito similar, não sendo apropriada para determinar possíveis contaminações com óleos vegetais *in natura*, pois é passível de erro, principalmente quando são empregados métodos univariados onde a área da

carbonila é utilizada quantitativamente. Região esta utilizada nas normas estabelecidas pela ANP para quantificar o teor de biodiesel na blenda biodiesel/diesel.

Na Figura 12 é mostrada a região do espectro de 700 a 1700 cm^{-1} obtida com as amostras de B5 puro e adulterada (Conjunto A e C, Tabela 2 e 4) escolhida para desenvolver as cartas de controle. A região de 1100 a 1300 cm^{-1} em destaque mostra a diferença encontrada entre as amostras, que pode ser confirmada através da mesma região em destaque na Figura 13 que contém somente os espectros das amostras que estão dentro dos parâmetros qualidade estabelecidos pela legislação, (Conjunto A, Tabela 2) e Figura 14 que são amostras de diesel puro (Conjunto B).

Figura 12 - Espectros de todas as amostras do conjunto A e C.

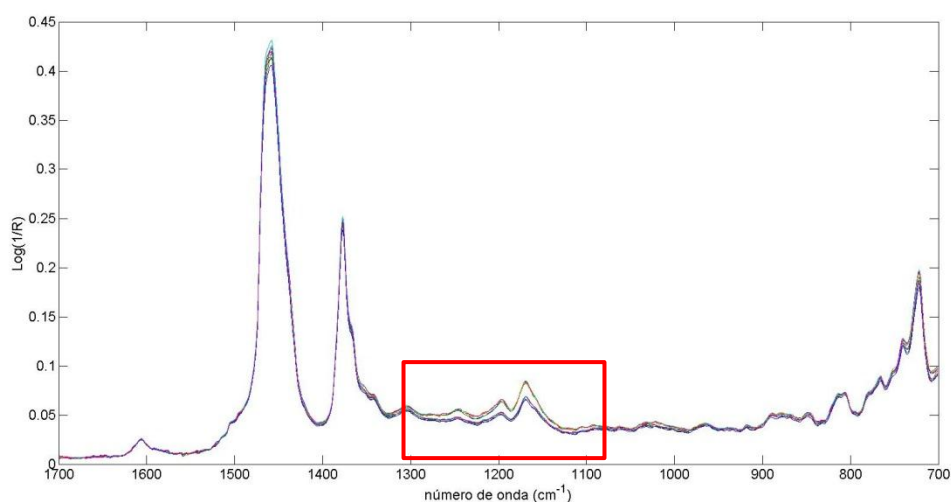


Figura 13 - Espectros das Amostras do Conjunto A.

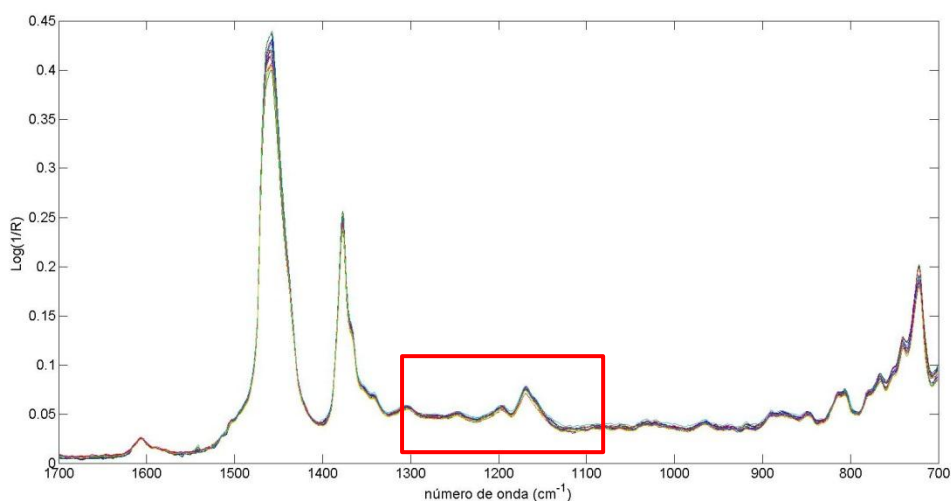
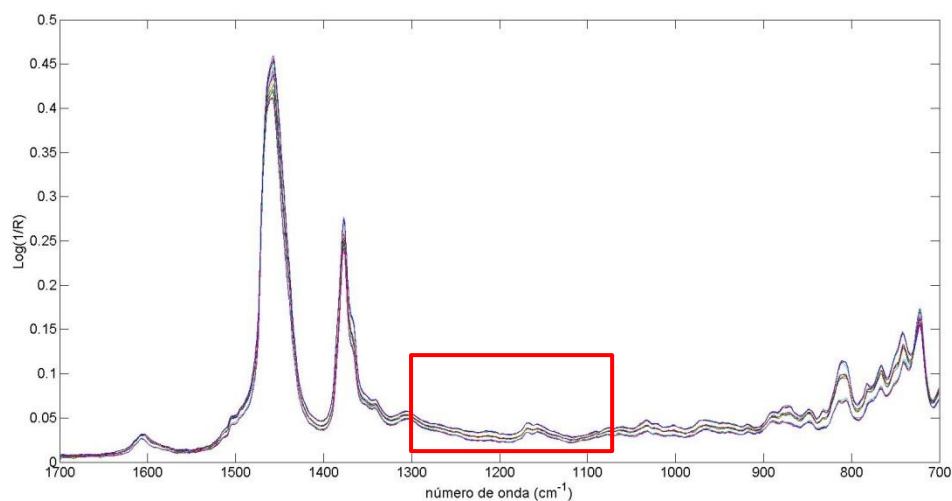
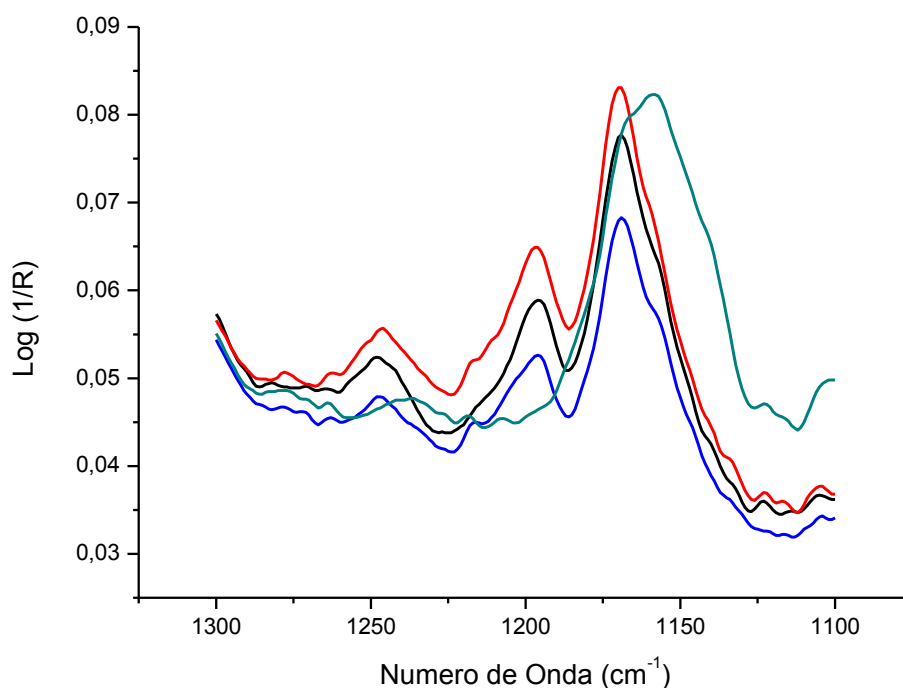


Figura 14 - Espectros das amostras de diesel puro.



Através desta região do espectro do infravermelho médio, além de ser possível determinar as amostras que estão com teor de biodiesel fora de especificação, ou seja, com teor acima ou abaixo do permitido, é possível identificar as amostras contaminadas com óleos vegetais *in natura*, como pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 - Espectros das Amostras com: B5 com teor de biodiesel acima do permitido (vermelho), B5 com teor de biodiesel dentro da faixa de especificação (preto), B5 com teor de biodiesel abaixo da especificação (azul) e B5 adulteradas com óleo de soja (verde).



Determinada a região que continha a maior diferenciação entre as amostras, o próximo passo foi construir as cartas de controle. Os dados foram manipulados através de uma rotina estabelecida no *software MATLAB 7.12* para construção das cartas de controle (ROCHA et al., 2010; DE OLIVEIRA, I. K.; ROCHA, W. F. C.; POPPI, R. J., 2009). As amostras do conjunto B foram utilizadas para construir o espaço dos interferentes, através de uma análise de componentes principais (PCA) que explica 99,98% da variância total dos dados. Para validar as cartas de controle, foram utilizados os dados obtidos dos conjuntos C, D e E.

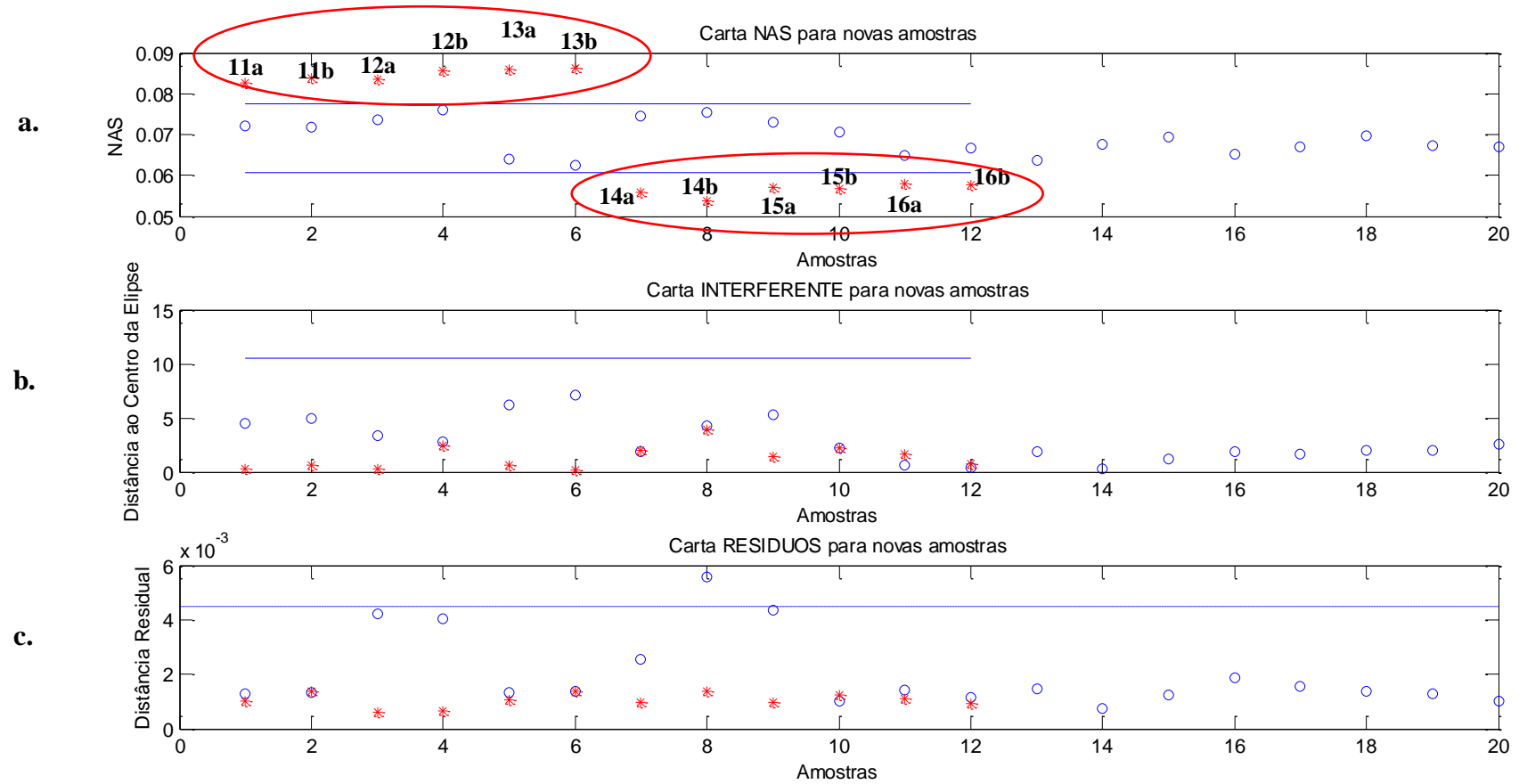
A Figura 16 mostra as três cartas de controle desenvolvidas com os espectros das amostras do conjunto A, utilizadas para determinar os limites de cada carta de controle, e do Conjunto C, utilizadas para validar as cartas. Foi considerado um limite de confiança 95%.

Todas as amostras do conjunto A foram analisadas em duplicata. O eixo da abcissa corresponde ao número de amostras e o eixo da ordenada representa os valores escalares de NAS para cada amostra. Em sua composição contém um percentual de 5% de biodiesel, sendo assim os valores de NAS, interferente e resíduo apresentam-se dentro dos limites de controle nas três cartas conforme pode ser observado na Figura 16, ou seja, dentro das especificações estabelecidas na legislação. Com exceção da amostra 4b que ficou acima do limite superior na carta dos resíduos, porém essa mesma amostra está dentro dos limites na carta dos interferentes e da carta NAS.

A carta dos interferentes mostra a qualidade do diesel presente na mistura de biodiesel/diesel, ou seja, se está dentro do controle de qualidade. A carta dos resíduos mostra todas as informações que não foram modeladas pelas duas cartas de controle anterior, como a possível presença de impurezas oriundas do processo de produção do biodiesel ou adulterante.

Os limites da carta NAS indicam se o teor de biodiesel esta dentro dos parâmetros estabelecidos, caso não estejam a carta irá mostrar essa variação. As amostras do conjunto C em destaque na Figura 16a apresentam-se acima e abaixo dos limites estipulados na Carta NAS o que esta de acordo com a composição dessas amostras, visto que foram preparadas com teor de biodiesel acima e abaixo do especificado (B6 e B4). Podemos observar que as amostras B6 (11,12 e 13 analisadas em duplicata) estão acima do limite superior. O mesmo ocorre com as amostras B4 (14, 15 e 16 analisadas em duplicata), porém essas estão abaixo do limite inferior.

Figura 16 - a. carta NAS para novas amostras, b. carta dos interferentes para novas amostras e c. carta dos resíduos para novas amostras. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto C (*).



A carta dos interferentes indica se o outro constituinte da mistura, neste caso o diesel, está com composição semelhante às amostras de diesel puro. Na Figura 16b podemos observar que todas as amostras estão dentro do limite estabelecido na carta, o que está de acordo para essas amostras, pois foram formuladas com o mesmo diesel das amostras controle. Na carta dos resíduos Figura 16c, as amostras também aparecem dentro do limite estabelecido, indicando que nenhum outro composto distinto daqueles das amostras dentro do controle encontra-se nas amostras analisadas.

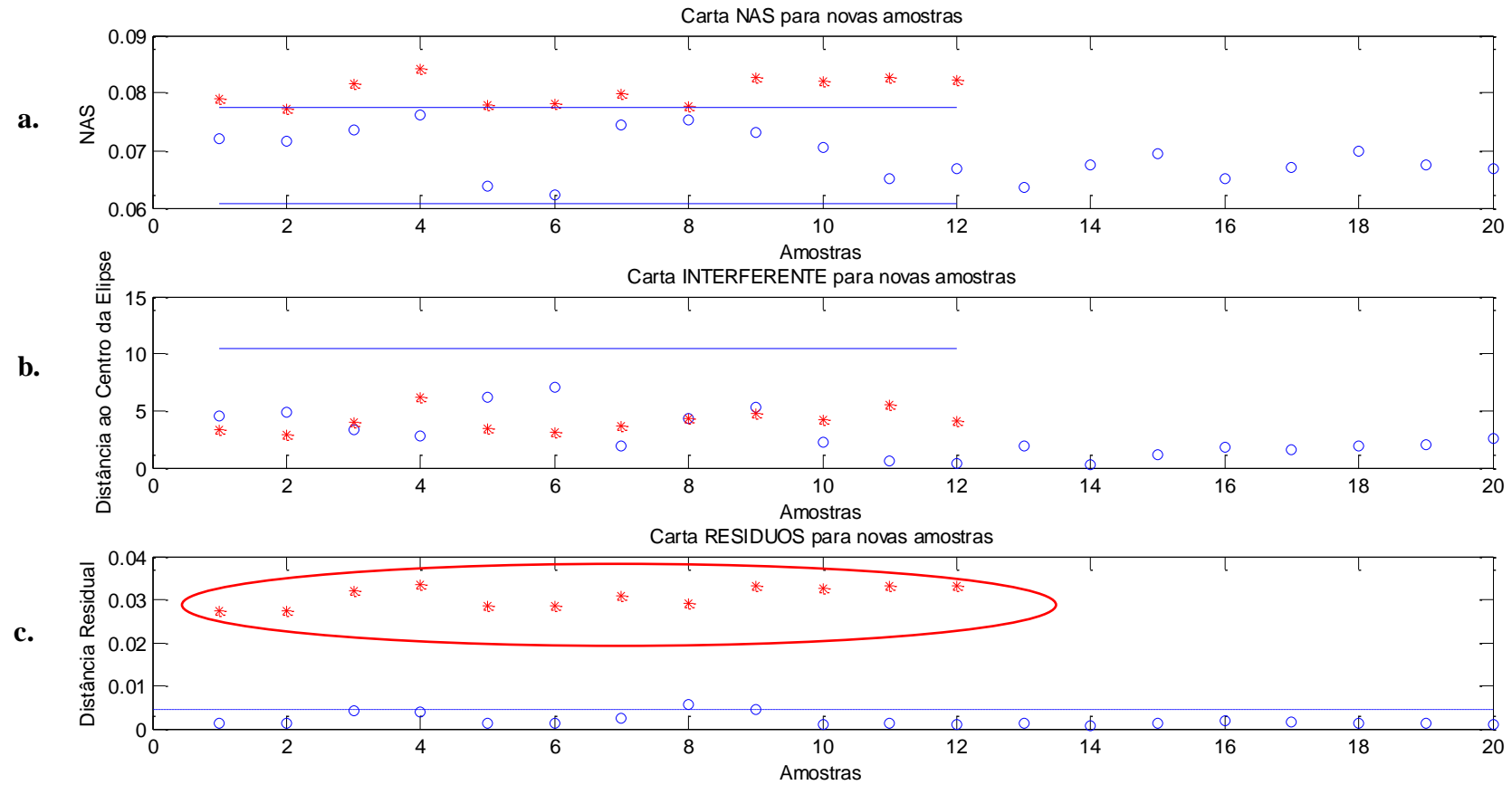
Com base nos espectros gerados pelas amostras do conjunto D e E, foram construídas as cartas de controle mostradas nas Figuras 17 e 18, a fim de identificar possíveis contaminações com óleo de soja, óleo de girassol e óleo de fritura. Estes que podem ser usados como matéria-prima para produção de biodiesel. Na Figura 17, estão as amostras contaminadas com óleo de soja, simulando um combustível B5 (Conjunto D).

Através da análise das três cartas na Figura 17 é possível identificar as amostras contaminadas com óleo de soja. A carta NAS, na Figura 17a, considerou a fração de 5% nas amostra como sendo biodiesel e fora do controle, isso ocorreu devido a similaridade dos espectros das amostras de biodiesel e dos óleos vegetais que tornou inviável a discriminação das amostras pela carta NAS.

A carta dos interferentes, na Figura 17b, não revela nenhuma informação acerca da contaminação, já que esta carta mostra somente se o diesel apresenta ou não composição semelhante às amostras de diesel puro, e como nas amostras o diesel esta de acordo, todas as amostras encontram-se dentro do limite estipulado.

Mas analisando a carta de controle dos resíduos, na Figura 17c, vimos que todas as amostras estão fora do limite, evidenciando a contaminação. Sendo assim é necessário avaliar as três cartas de controle em conjunto para determinar se as amostras estão dentro dos parâmetros de qualidade.

Figura 17 - a. carta NAS para novas amostras, b. carta dos interferentes para novas amostras e c. carta dos resíduos para novas amostras. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto D (*)

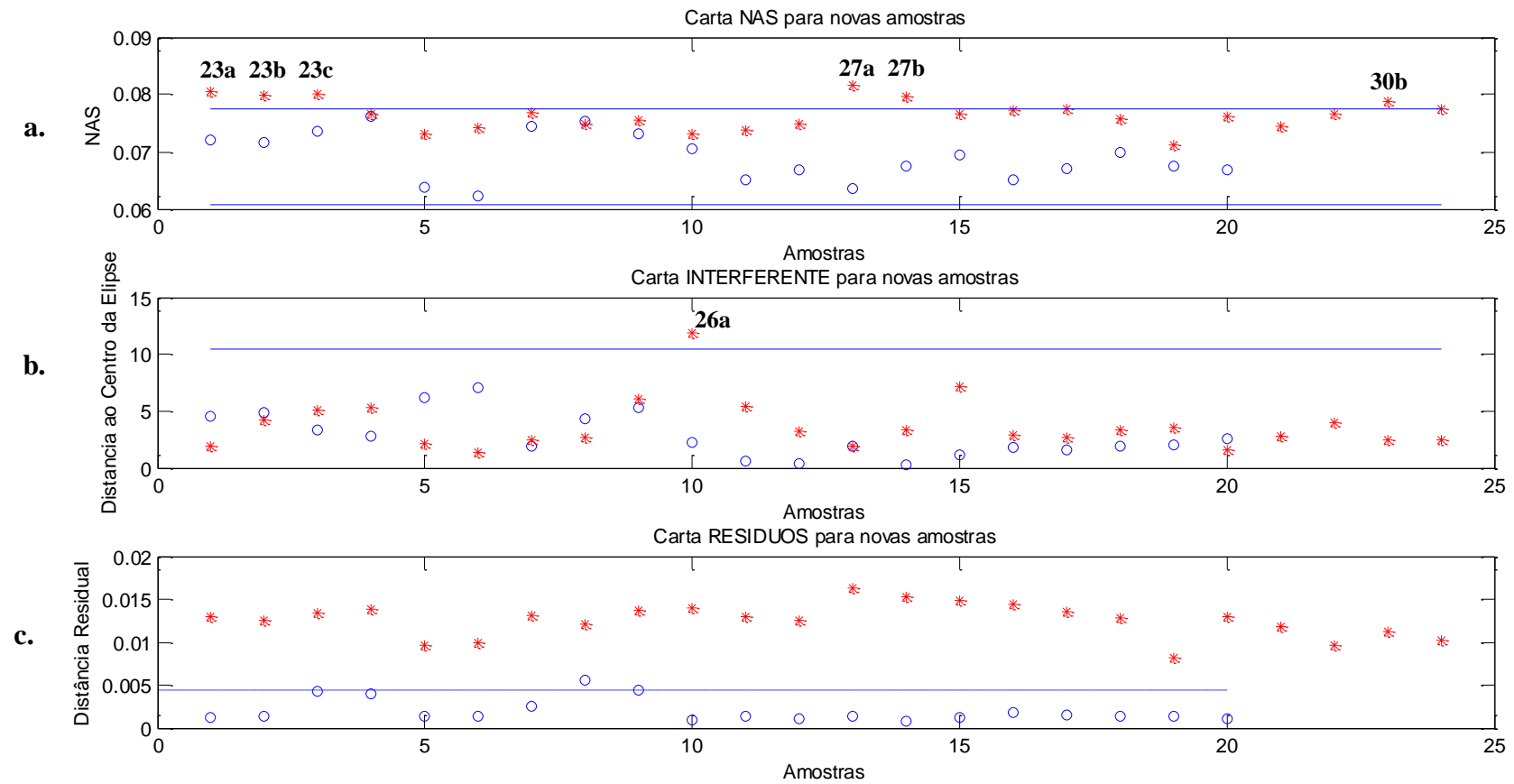


Na Figura 18, são mostradas as cartas de controle construídas com as amostras contaminadas com óleo de soja, óleo de girassol e óleo de fritura (conjunto E). A amostra 31 foi perdida durante a realização das análises. As amostras foram analisadas em triplicata.

A carta NAS Figura 18a, não foi capaz de identificar as amostras que estão com baixo teor de biodiesel devido a mistura com os óleos vegetais *in natura* que são completamente miscíveis com o biodiesel, isso pode ter ocorrido em função a similaridade dos espectros como discutido anteriormente, o que tornou a discriminação das amostras inviável pela carta NAS. Entretanto, as amostras 23a, 23b, 23c, 27a, 27b e 30b, aparecem acima do limite superior, isso pode ter ocorrido por falta de homogeneização na hora do preparo das amostras.

Mas a contaminação nessas amostras fica evidenciada na carta dos resíduos, Figura 18c, onde todas as amostras aparecem fora do limite estabelecido para esta carta de controle. A carta dos interferentes, Figura 18b, a amostra 26a apresentou-se fora do controle, isso pode ter ocorrido devido a uma análise de infravermelho inadequada, pois a limpeza do cristal ATR é feita com hexano. As demais estão de acordo com o esperado, já que todas as amostras possuem o mesmo diesel das amostras dentro do controle.

Figura 18 - a. carta NAS para novas amostras, b. carta do interferente para novas amostras e c. carta do resíduo para novas amostras. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto E (*)



7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Foram realizadas duas avaliações de custos da metodologia proposta neste trabalho, uma em relação à norma proposta pela ANP e outra com uma técnica convencional estabelecida na literatura.

7.1 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA PELA ANP

A adulteração de combustíveis é uma prática ilegal, que tem o objetivo de manter o produto dentro das especificações vigentes. No caso da blenda B5, uma forma simples de adulteração é a adição de óleo vegetal *in natura* em substituição ao percentual de biodiesel, que pode ser proveniente da transesterificação incompleta na produção do biodiesel ou mesmo adição proposital.

Os problemas causados por adulterações têm grande influência no controle de partida do motor, aquecimento, aceleração, entupimento de filtros e causam aumento de emissões de material particulado e gases de exaustão como CO e NO_x. Além disso, gera sonegação de impostos e cria no mercado uma competição desleal caracterizando um quadro negativo na economia do país. E o prejuízo se estende até o consumidor que pode ter seu automóvel danificado por tais adulterações.

Avaliando a técnica proposta pela ANP, vimos que não é possível identificar possíveis focos de contaminação por óleos vegetais *in natura*, em função da grande semelhança entre os sinais da carbonila dos ésteres do biodiesel e dos triglicerídios (dos óleos e gorduras), sendo assim este trabalho pode contribuir para o estabelecimento de uma metodologia capaz de determinar tais adulterações, evitando que seja comercializado um combustível sem qualidade causando prejuízos para a sociedade.

7.2 COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS DE ANÁLISE

Para avaliar os custos da metodologia proposta foram calculados os gastos necessários para realizar a análise num grupo de 100 amostras. Então comparando a metodologia proposta com um método de análise convencional já estabelecido na literatura que é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), podemos observar que a metodologia proposta apresenta um custo 95% menor, conforme é descrito a seguir.

Na técnica de análise por cromatografia líquida de alta eficiência é preciso reagentes de grau HPLC para fase móvel e para preparar as amostras. Na Tabela 7 estão descritos os reagentes e os custos:

Tabela 7 - Reagentes para HPLC

Reagente	Quantidade	Custo (R\$)
Hexano	1litro	254,00
Éter metil-t-butílico	1litro	286,00

Custo para realizar a análise de 100 amostras por HPLC:

Conforme é descrito na técnica de análise, a amostra leva aproximadamente 5 minutos para ser analisada, como é feito em duplicata são 10 minutos de análise. A separação do analito (biodiesel) e do óleo diesel, é obtida utilizando uma fase móvel composta por 90% de hexano e 10% de Éter metil-t-butílico (MTBE) a uma taxa de 1,0 ml min⁻¹. Na Tabela 8, estão descritas às quantidades necessárias de cada reagente e os custos.

Tabela 8 - Quantidade de Reagentes e Custos.

Nº de Amostras	Hexano		MTBE		Total (R\$)
	Quant.	R\$	Quant.	R\$	
100	1800 mL	457,20	200 mL	57,20	514,40

Custos para realizar a análise de 100 amostras por Infravermelho:

Para realizar as análises, são necessárias pipetas para espalhar as amostras sobre o cristal de ATR, papel macio (papel higiênico ou equivalente) e reagentes para a limpeza do cristal de ATR (Acetona P.A. e Hexano P.A.). Na tabela 9, estão descritos os custos desta análise.

Tabela 9 - Material e Solventes necessários para análise por Infravermelho.

Nº de Amostras	Pipetas		Papel ^c		Hexano		Acetona		Total (R\$)
	Quant.	R\$	Quant.	R\$	Quant.	R\$	Quant.	R\$	
100	100	4,00	4	5,00	500 mL	6,50	500 mL	7,50	23,00

^c Nota: Quantidade referente a 4 rolos de papel higiênico.

8 CONCLUSÃO

A confirmação do teor de biodiesel nas blendas biodiesel/diesel foi realizada através da espectroscopia no infravermelho médio, associada a cartas de controle multivariadas.

Com a utilização das cartas de controle, foi possível construir um método multivariado para o controle de qualidade do combustível B5, onde o espectro das amostras do combustível é dividido em três contribuições independentes: NAS (analito), interferente (diesel) e resíduo. Assim foram desenvolvidas três cartas de controle para cada contribuição e calculados os limites de controle para cada carta.

A carta NAS possibilita identificar a(s) amostra(s) que está (ão) fora do controle, ou seja, com teor de biodiesel acima ou abaixo da faixa regulamentada na legislação para o teor de biodiesel na blenda, como pode ser comprovado com as amostras do conjunto A que ficarão dentro dos limites e do conjunto C que ficarão fora dos limites estabelecidos, estando de acordo com o esperado.

Ainda foi possível identificar adulterações com óleos vegetais como o observado com as amostras do conjunto D e E. Neste caso das cartas de controle geradas com as amostras do conjunto E, fica evidenciada a necessidade de avaliação conjunta das três cartas de controle para constatar a irregularidade das amostras.

Sendo assim, as cartas se mostraram eficientes, pois em uma única análise verifica-se a qualidade do diesel através da carta dos interferentes, a quantidade de biodiesel nas amostras através da carta NAS e a presença de contaminantes através da carta dos resíduos. Podendo ser aplicadas em rotina de análises, devido às vantagens oferecidas pela espectroscopia no infravermelho médio, tais como rapidez de análise, economia e não destruição da amostra.

9 PERSPECTIVAS

Com a crescente informatização e criação de equipamentos portáteis (miniaturização dos analisadores), fica a perspectiva que o uso das cartas de controle desenvolvidas se torne uma ferramenta útil, simples e eficiente no controle de qualidade dos combustíveis direto nos postos de abastecimento para verificar não só a quantidade de biodiesel nas blendas bem como a presença de possíveis adulterações ou falhas na produção do biodiesel.

E através da aplicação Química Analítica de Processos no melhoramento do controle qualidade da produção dos combustíveis, as cartas de controle multivariadas se mostram uma alternativa viável de ser aplicada, podendo se tornar uma referência no controle de processo de produção do próprio biodiesel possibilitando avaliar a presença de impurezas no produto final, bem como auxiliar com o emprego de sensores “in line” as várias etapas da reação de transesterificação e de purificação.

BIBLIOGRAFIA

ALISKE, M. A. **Medidas de espectrometria no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. 2010. 100 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANP - <<http://www.anp.gov.br/?id=470>> Acesso em: 07 de Maio de 2012

BARBOSA, L.C. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Ed. Da UFV: Viçosa. 2007.

Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis . Ministério de Minas e energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Departamento de Renováveis. Ed.48, Janeiro de 2012. Disponível em www.mme.gov.br/spg/menu/publicações.html. Acesso em: 21 de Maio de 2012

Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis . Ministério de Minas e energia, Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. Departamento de Renováveis. Ed.51, Abril de 2012. Disponível em www.mme.gov.br/spg/menu/publicações.html. Acesso em: 21 de Maio de 2012.

BRANDÃO, L. F. P.; BRAGAB, J. W. B.; SUAREZ, P. A. Z. Determination of vegetables oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods. **Journal of Chromatography A**, v.1225, p.150-157, Fevereiro de 2012.

BRASIL Lei N° 11.097, De 13 de Janeiro de 2005, Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Legislação Federal, Ministério de Minas e Energia.

Catálogo do Fabricante. Disponível em:

http://shop.perkinelmer.com/content/relatedmaterials/specificationsheets/spc_spectrum400ft.pdf . Acesso em: 21 de Maio de 2012

DE OLIVEIRA, I. K. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de biodiesel e mistura biodiesel/diesel**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DE OLIVEIRA, I. K.; ROCHA, W. F. C.; POPPI, R. J. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. **Analytica Chimica Acta** v. 642, p.217-221, 2009.

FARIA, R. C. M.; REZENDE, J. C.; PINTO, A. C. Quantificação de Misturas Biodiesel:Diesel: Desenvolvimento, Validação e Aplicação de uma nova Metodologia Empregando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas. 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. 21- 24 de Outubro de 2007, Campinas. **Regulação, Direito, Gestão e Qualidade**. Campinas: ABPG, 2007. 10 f. Disponível em:
<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_8_4_0057-1.pdf>.

Acesso em: 18 de Março de 2012.

FERRÃO, M. F. **Aplicação de técnicas espectroscópica de reflexão no infravermelho no controle de qualidade de farinha de trigo**. 2000. 219 f. Dissertação (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by LC. **Chromatographia**. v.62, p.115-119, Julho de 2005.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

JACKSON, J. E.; MUDHOLKAR, G.S. **Technometrics**. n. 21, p.341- 349, 1979.

LIMA, A. A. N. Aplicação do Controle Estatístico de Processo na Indústria Farmacêutica. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**. Vol. 27, n.3, p.177 – 187, 2006.

Mettler Toledo: Produtos e Soluções. Disponível em:
<http://br.mt.com/br/pt/home/products/L1_AutochemProducts/L2_in_situSpectroscopy.html>. Acesso em: 01 de Junho de 2012.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C.; **FORMAÇÃO DO MERCADO DE BIODIESEL NO BRASIL**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 39-64, março de 2007. Disponível em:

<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Setor/Biocombustiveis/200703_4.html> . Acesso em: 24 de Maio de 2012

Resolução ANP n° 14, de 11/05/12, ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, publicada no Diário Oficial em 18 de Maio de 2012. Disponível em:

<<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> Acesso em: 16 de Junho de 2012.

Resolução ANP n° 42, de 16/12/09, ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu> . Acesso em: 21 de Maio de 2012.

ROCHA, W. F. C. et al. Multivariate control charts based on net analyte signal and near infrared spectroscopy for quality monitoring of Nimesulide in pharmaceutical formulations. **Journal of Molecular Structure**, v.982, p. 73-78, 2010.

ROCHA, W. F. C. **Utilização do Sinal Analítico Líquido para Validação de Modelos de Calibração Multivariada através do Cálculo de Figuras de Méritos e de Cartas de Controle**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimentos didáticos de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte I. **Química Nova**, V. 35, n. 1, p.223-229, 2012.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de Óleos e Gorduras: Desafios para viabilizá-los. **Química Nova**. Vol.32, n.3, p.768 - 775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**. Vol.30, n.8, p.2068 – 2071, 2007.

TREVISAN, M.G. **Monitoramento de Reações Químicas Empregando Espectroscopia no Infravermelho**. 2009. 147 f. Dissertação (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

TREVISAN, M.G.; POPPI, R.J. Química Analítica De Processos. **Química Nova**, V. 29, n. 5, p.1065-1071, 2006.

VASCONCELOS, F. V. C. **Uso da região espectral de sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal**. 2011, 112 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

WORKMAN, J.J. et al. Process Analytical Chemistry. **Analytical Chemistry**. American Chemical Society. V.83, p. 4557–4578, Junho de 2011.