

Emprego da Espectroscopia no Infravermelho para Controle e Garantia da Qualidade da Blenda Biodiesel/Diesel Usando Cartas de Controle Multivariadas

Flôres Ferrão, M. (UFRGS) ; Correa, C. (UFRGS) ; Vacaro, B., B. (UFRGS)

RESUMO

O biodiesel é um combustível de uso recente, sendo assim necessária a fiscalização e o monitoramento da presença e concentração deste na mistura com o diesel. 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. 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. Com base nos resultados alcançados esta metodologia analítica é promissora para o controle de qualidade da blenda, tanto em postos de abastecimentos, como na produção industrial.

PALAVRAS CHAVES

Biodiesel; Espectroscopia no IV; Cartas de Controle

INTRODUÇÃO

Segundo a legislação brasileira é obrigatório à adição de 5% de biodiesel ao diesel, com variação máxima de $\pm 0,5\%$ em volume. A mistura de biodiesel/diesel comercializada no Brasil deve 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 biodiesel/diesel 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. Este trabalho teve por objetivo aplicar cartas de controle multivariadas, associado à espectroscopia no infravermelho médio, no 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. Com a utilização das cartas de controle, foi possível construir um método multivariado para o controle de qualidade do combustível B5 (5% biodiesel e 95% diesel), que pode ser usado para garantir que o 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, evitando prejuízos ao consumidor.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram preparadas 19 amostras em balões volumétricos de 25 mL, a partir da adição de percentuais de biodiesel e diesel. Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 400, acoplado num acessório de reflectância total atenuada horizontal (HATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram obtidos em duplicatas na faixa de 4000-650 cm^{-1} , a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Os dados espectrais passaram por pré-processamento usando o software MATLAB 7.12 (The Mathworks). As amostras foram divididas em conjuntos: Conjunto A: 10 amostras dentro do controle, com percentual de 5% de biodiesel e 95% de diesel. Conjunto B: 3 amostras com diesel puro (100%). Conjunto C: 6 amostras fora de controle, com percentual de biodiesel variando de 4% a 6% e diesel 94% a 96%. As amostras dentro do controle (conjunto A e B) foram utilizadas para determinar e testar os limites das cartas NAS, dos interferentes e dos resíduos. As amostras que estão fora de controle (conjunto C) foram utilizadas para avaliar o conjunto de cartas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A região de 1100 a 1300 cm^{-1} do espectro foi escolhida para desenvolver as cartas, pois mostrou a maior diferenciação entre as amostras. A Figura 1 mostra as três cartas de controle desenvolvidas com os espectros das amostras dos conjuntos A e B, utilizadas para determinar os limites de cada carta, e do Conjunto C, utilizadas para avaliar as cartas. Foi considerado um limite de confiança 95%. O eixo da abcissa corresponde ao número de amostras e o eixo da ordenada representa os valores escalares de NAS para cada amostra. 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. Nas amostras do conjunto A 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 1, ou seja, dentro das especificações estabelecidas na legislação. As amostras do conjunto C 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). A carta dos interferentes, não revela nenhuma informação acerca do teor de biodiesel nas amostras, 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. Na carta dos resíduos todas amostras ficaram abaixo do limite, visto que contém somente biodiesel e diesel nas amostras.

Cartas de Controle

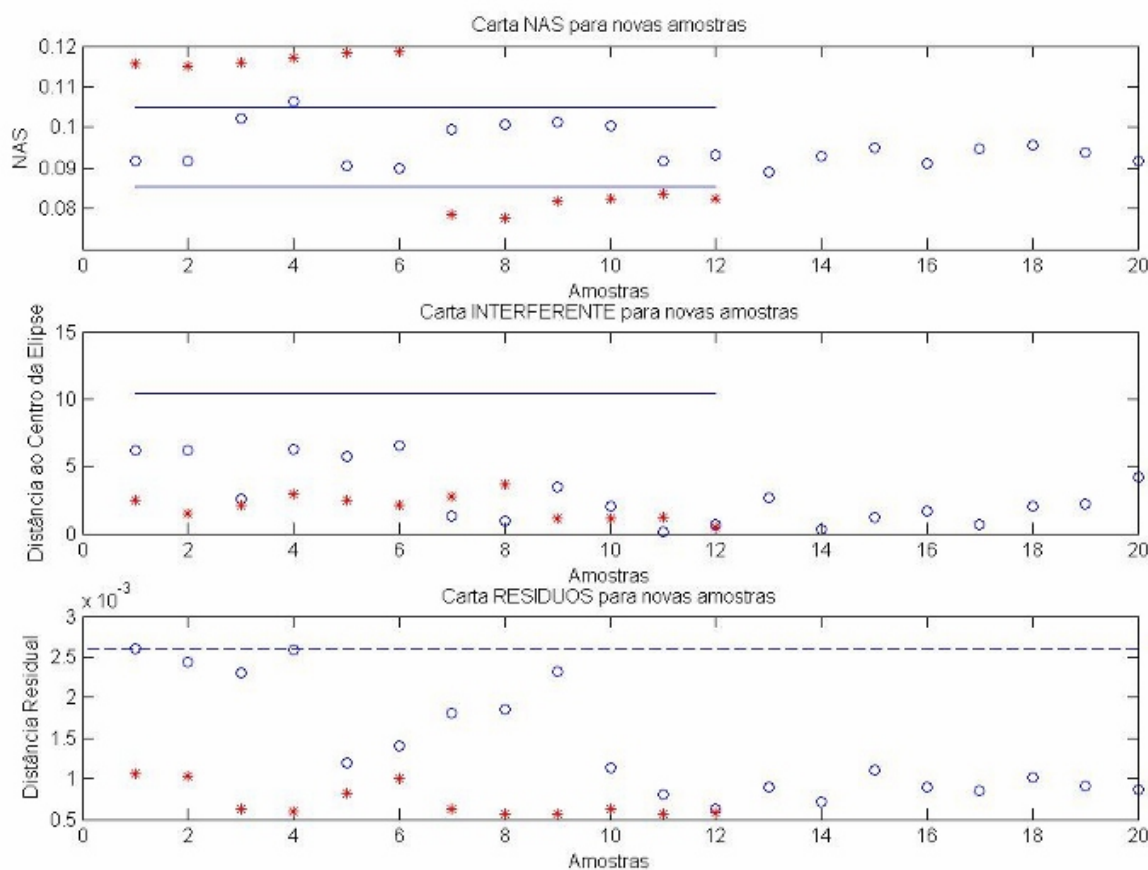


Figura 1 - Carta NAS, Carta dos interferentes e Carta dos resíduos. Amostras conjunto A (o) e Amostras conjunto C (*).

CONCLUSÕES

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. 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

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

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.