

Comparação de metodologias para quantificação de biodiesel em óleo diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho médio

Gabriela Fioravante da Silva
Camila Nunes Corgozinho

Introdução

A adulteração de combustíveis tem sido observada no cenário brasileiro, apesar das ações de monitoramento da qualidade por parte da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). A ANP recomenda duas metodologias para a determinação de biodiesel em diesel, a europeia EN 14078 e a ABNT NBR 15568, ambas utilizam a espectroscopia no infravermelho médio. Além destas normas, dados da literatura indicam que diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas com o intuito de quantificar biodiesel em diesel e de identificar adulterantes nas misturas. Por outro lado, nenhum relato foi encontrado a respeito da comparação entre as metodologias normatizadas e das mesmas com novos métodos propostos, o que poderia contribuir no sentido de consolidar o conhecimento a respeito destas metodologias, assim como de fornecer subsídios para a opção por uma ou outra.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia multivariada que permita quantificar biodiesel em misturas biodiesel/diesel e identificar a presença de adulterantes e compará-la com os métodos convencionais recomendados pela ANP.

Metodologia e materiais

Para a construção do modelo de calibração multivariada foram utilizados os óleos diesel S10 e S500 e amostras de biodiesel das matérias-primas mais empregadas no Brasil: óleo de soja, gordura bovina e óleo de algodão na faixa de concentração de 0,2% a 10,0% v/v, com incrementos de 0,2% v/v. Essa faixa abrange o teor vigente que é de 7,0 (\pm 0,5) % v/v. Para avaliar se a metodologia proposta é capaz de quantificar biodiesel na presença de adulterantes foram preparadas misturas de biodiesel/diesel dopadas com óleo de soja comercial. A técnica empregada para a obtenção dos espectros foi a espectroscopia no infravermelho médio com acessório ATR e para tratamento dos dados o software MATLAB versão 2009 com pacote PLS Toolbox.

Resultados e discussões

A Calibração multivariada foi realizada pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais, Partial Least Squares (PLS). Foram desenvolvidos dois modelos: o primeiro sem seleção de variáveis, que apresentou menores erros de calibração e validação; e outro com a região espectral indicada pela Norma ABNT 15568. Amostras com teores de biodiesel conhecidos foram determinados por ambos os métodos e, ainda, pelo univariado. A metodologia multivariada sem seleção de variáveis apresentou menores erros relativos em relação ao teor real de biodiesel, além de menores erros de calibração (RMSEC) e de previsão (RMSEP). Nenhuma das metodologias foi eficiente na determinação de biodiesel na presença de adulterantes. Utilizou-se a técnica de análise exploratória PCA para avaliar a possibilidade de identificar amostras de diesel comercial adulteradas. Os modelos foram construídos com amostras preparadas apenas com biodiesel, dopadas com óleo vegetal e de diesel comercial. Foram observadas separações das amostras em dois conjuntos analisando-se PC1 x PC2. Algumas amostras comerciais se agruparam com as dopadas. Porém para ter certeza que as amostras apresentam óleo vegetal seria necessário analisá-las por outra técnica, por exemplo, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Conclusões

Através da comparação das metodologias normatizadas (ABNT 15568 e EN 14078) e da metodologia proposta neste trabalho, foi possível verificar que os resultados obtidos foram bastante semelhantes, com exatidão e precisão satisfatórias para a quantificação de biodiesel. Entretanto, quando as amostras estavam contaminadas com óleo vegetal, nenhum dos modelos demonstrou eficiência na determinação de biodiesel. A metodologia multivariada proposta apresenta como vantagens a maior praticidade na leitura das amostras com o acessório ATR e da limpeza do mesmo, obtendo-se os espectros com maior agilidade e facilidade em comparação com as células de transmissão.