

Desenvolvimento e validação de método pra quantificação de biodiesel em diesel na presença de óleo vegetal utilizando o infravermelho médio

Itânia P. Soares¹ (PQ)*, Camila N. C. Corgozinho² (PQ), Gabriela F. Silva² (PG)

* *itania.soares@embrapa.br*

¹ Embrapa Agroenergia – Laboratório de Química de Biomassa e Biocombustíveis – Parque Estação Biológica S/N, Av. W3 norte (final), 70770-901, Brasília, DF.

² Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química/ICEx – Av. Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-901 – Belo Horizonte, MG.

Palavras-chave: biodiesel, quantificação, adulteração, PLS.

O óleo diesel comercializado no Brasil recebe compulsoriamente a adição de biodiesel, cujo teor passou para 8% (v/v) a partir de março de 2017. A resolução ANP 30/2016 estabelece que a quantificação de biodiesel no diesel seja realizada seguindo-se normas técnicas que utilizam a espectrometria na região do infravermelho (IV), seja de forma univariada ou multivariada. Paralelamente, diferentes métodos analíticos baseados nesta técnica têm sido apresentados na literatura. Entretanto, estudos realizados por nosso grupo¹ demonstram que tanto os métodos normatizados quanto métodos quimiométricos utilizando espectros de IV podem produzir resultados falseados, em que o teor de biodiesel reportado corresponde à soma de biodiesel e de óleo vegetal. A presença deste último representa uma não conformidade.

O trabalho teve como objetivos avaliar a possibilidade de segregação de misturas contaminadas com óleo vegetal, através de Análise de Componentes Principais (PCA) e, ainda, propor e validar um modelo Partial Least Squares (PLS) seletivo para a quantificação de biodiesel nas misturas contendo óleo vegetal.

Misturas binárias biodiesel/diesel e ternárias biodiesel/diesel/óleo de soja (dopadas) foram preparadas utilizando-se amostras de biodiesel de soja, sebo e sebo com algodão e óleo diesel tipo S10 e S500. Os espectros foram obtidos na região do IV médio, de 4000 a 650 cm^{-1} , utilizando-se um espectrômetro da marca Nicolet, modelo iS5, com acessório de ATR e célula de seleneto de zinco. Os dados foram tratados utilizando-se o Software MATLAB versão 7.9.0 com pacote PLS Toolbox.

Espectros de 170 amostras foram utilizados para PCA, sendo 100 misturas e 70 amostras comerciais, obtendo-se 3 modelos (Figura 1). O número de componentes principais (CPs) foi igual a 4 CP para o modelo 1 e 5 CP para os modelos 2 e 3. As variâncias explicadas acumuladas foram de 97,74%, 96,18% e 95,99% para os três modelos, respectivamente.

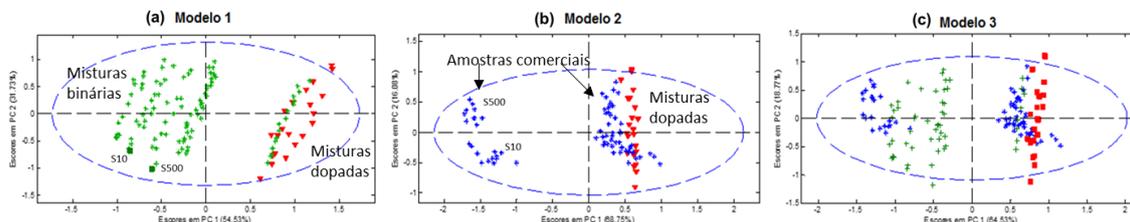


Figura 1 : Gráficos de escores de PC1xPC2 para os modelo de PCA. (a) Modelo PCA1. (b) Modelo PCA2. (c) Modelo PCA3. Fonte: Software MATLAB versão 7.9.0 com pacote PLS Toolbox.

Na figura 1a observa-se que PC1 separa as amostras dopadas da maioria das amostras binárias biodiesel/diesel. Entretanto, aquelas preparadas com biodiesel de sebo em diesel S500 permaneceram agrupadas às dopadas. Há, ainda, um indício da formação de subgrupos em função do óleo diesel e do biodiesel utilizado nas misturas (região negativa de PC1). Considerando-se as amostras comerciais (Figura 1b), PC1

separa dois grupos, mas a maioria ficou agrupada às amostras dopadas. PC2 separa as amostras em função do tipo, S10 ou S500. Na Figura 1c observa-se a junção dos dois modelos anteriores. Os números de onda que mais influenciam a PC1 são característicos de ligações C-H de alcanos e grupos alquila. Os maiores pesos em PC2 são atribuídos a ligações C=O de ésteres alifáticos e, no modelo 2, ligações C-S responsáveis pela separação das amostras em função do teor de enxofre (S10 de S500).

Um conjunto composto por 65 amostras, sendo 18 dopadas com óleo vegetal e 47 binárias biodiesel/diesel foi utilizado na construção do modelo PLS para a previsão de biodiesel. O conjunto de calibração foi selecionado utilizando-se o algoritmo Kennard-Stone. Os dados foram centrados na média e a validação cruzada foi a veneziana, com divisão igual a 6. Sete variáveis latentes (VL) descreveram 99,32% da variância em X e 99,81% da variância em Y. O modelo apresentou valores de RMSEC e RMSEP iguais a 0,13 e 0,16 e R^2 igual a 0,998, valores satisfatórios para amostras com matrizes complexas. As regiões espectrais correspondentes às ligações C=O e C-O de ésteres e C-H de alcanos e grupos alquila foram as que mais influenciaram VL1 e VL2. A Tabela 1 apresenta os resultados da quantificação do teor de biodiesel nas misturas de um conjunto de validação externa. Observa-se a eficiência na previsão do teor biodiesel inclusive na presença de óleo de soja (OS), nas 4 primeiras misturas.

Tabela 1: Teor de biodiesel em misturas biodiesel/diesel e biodiesel/diesel/óleo previsto pelo modelo PLS

Identificação	% Real	% Previsto	ER (%)	Identificação	% Real	% Previsto	ER (%)
B 1,6 + 0,8 OS	1,59	1,56	-1,6	B 4,8	4,74	4,83	1,8
B 4,0 + 2,0 OS	3,96	3,89	-1,8	B5,6	5,55	5,58	0,5
B 5,6 + 2,8 OS	5,53	5,57	0,7	B 6,4	6,34	6,36	0,2
B 7,1 + 3,6 OS	7,11	7,25	1,9	B 7,2	7,12	7,18	1,0
B 2,4	2,37	2,26	-4,7	B 8,0	7,93	7,95	0,3
B 3,2	3,16	3,04	-3,9	B 8,8	8,70	8,38	-3,7
B 4,0	3,96	3,94	-0,5	B 9,6	9,51	9,61	1,0

*B - % v/v de biodiesel na mistura com diesel

A linearidade do método foi avaliada pelo coeficiente de correlação ($r=0,997$) e pela aleatoriedade dos resíduos. A veracidade foi estimada através do parâmetro RMSEP (0,16% v/v), que expressa o grau de concordância entre o valor estimado ou medido e o valor tido como referência. Erros relativos individuais de previsão também foram estimados para as amostras do conjunto de validação, com valores entre -8,63% e 9,20 %. A precisão de 0,11% v/v foi avaliada no parâmetro de repetitividade. Os limites de detecção e de quantificação foram determinados como 0,23% v/v e 0,85% v/v.

Considerando-se os resultados obtidos, as análises exploratórias não foram totalmente eficazes para a distinção de amostras contendo óleo vegetal. Entretanto, as informações podem ser relevantes para estudos posteriores. Por outro lado, o modelo PLS proposto neste trabalho, que incorpora o óleo vegetal no próprio conjunto de calibração, permitiu a quantificação seletiva, exata e precisa de biodiesel. Com este método, caso o óleo vegetal esteja presente no BX, não será quantificado como biodiesel, o que é de suma importância em ações de monitoramento e fiscalização da qualidade de combustíveis.

Agradecimentos: Ao PRH-ANP/MCT/FINEP, ao CNPq, pelo financiamento e à Embrapa Agroenergia, projeto BIOBOM.

Referências

Silva, G. F., Corgozinho, C. N. C., 10th International Bioenergy Congress, 15 e 16 de julho de 2015, São Paulo – SP.