

APLICAÇÃO DE CARTAS DE CONTROLE MULTIVARIADAS PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DE BLENDA BIODIESEL/DIESEL

Marco Flôres Ferrão¹, Camila Correa^{1*}, Bernardo Vacaro¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS – Brasil

*E-mail: camila.correa@ufrgs.br

ÁREA

Conhecimento como aliado às novas Tecnologias para otimização de processos.

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 litros. 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 que 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 para a fiscalização de postos de abastecimento, bem como na produção industrial da blenda.

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

1 INTRODUÇÃO

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 produtores¹. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2011, de 2,64 bilhões de litros².

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”³. É produzido em escala industrial através da reação de transesterificação, onde um triglicerídeo, 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, obtendo assim uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel, e o subproduto glicerol⁴.

Segundo a legislação é obrigatório à adição de 5% de biodiesel ao diesel, com variação máxima de $\pm 0,5\%$ em volume. A mistura de biodiesel/ diesel 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)³. 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*.

Atualmente diferentes técnicas analíticas tem sido proposta para quantificar o teor de biodiesel na blenda biodiesel/ diesel. Podemos citar cromatografia gasosa⁵, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)^{6,7} e espectroscopia no infravermelho^{8,9}. A espectroscopia no infravermelho destaca-se por ser uma técnica rápida, não envolver processos laboriosos de preparo de amostras e não gerar resíduos¹⁰, que aliada a ferramentas quimiométricas tem uma larga aplicação nos processos industriais.

Sendo assim, 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.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Química Analítica de Processos

A Química Analítica de Processos faz parte da Tecnologia Analítica de Processos (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 produto¹¹.

O método se baseia na introdução de analisadores distribuídos ao longo da linha de produção, assim é possível fazer análises em tempo real. Essas medições podem ser¹²:

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.

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 a cartas de controle 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 infravermelho¹³.

2.2 Cartas 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.

As cartas de controle são gráficos, que apresentam no eixo da abscissa as amostras e no eixo das ordenadas 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”¹⁴.

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).

2.2.1 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 1. O vetor NAS é diretamente proporcional à concentração do analito de interesse, neste caso o biodiesel¹⁵.

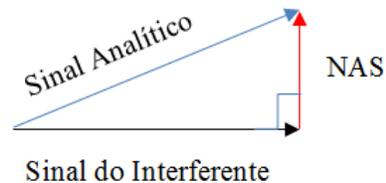


Figura 1 - Representação geométrica da decomposição do sinal analítico¹⁶

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)¹⁵, conforme mostrado na Figura 2.

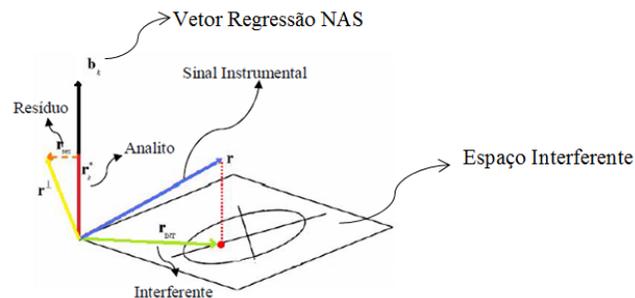


Figura 2 - Decomposição do sinal instrumental em vetor NAS (r^*_k), vetor interferente (r_{int}) e vetor resíduo (r_{res})¹⁵

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 Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês “*Principal Component Analysis*”), 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 (\mathbf{b}_k)¹⁶.

3 METODOLOGIA

3.1 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 5 conjuntos conforme está descrito na Tabela 1. 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 e triplicata na faixa de 4000-650 cm^{-1} , a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

Tabela 1: Composição dos conjuntos de amostras

Conjunto de Amostras	Biodiesel (%)	Óleo (%)	Diesel (%)	Nº de Amostras
A	5		95	10
B			100	3
C	4-6		94-96	6
D		5	95	6
E	2,5	2,5	95	9

Os dados espectrais foram normalizados usando o *software MATLAB 7.12 (The Mathworks)*.

4 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 e testar os limites das 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 (conjuntos C, D e E) foram usadas na avaliação.

A região do espectro de 700 a 1700 cm^{-1} foi escolhida para desenvolver as cartas de controle, pois apresentou a maior diferenciação entre as amostras. Os dados foram manipulados através de uma rotina estabelecida no *software MATLAB 7.12*¹⁴ para construção das cartas de controle. 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

A Figura 3 mostra as três cartas de controle desenvolvidas com os espectros das amostras do conjunto A, utilizadas para determinar e testar os limites de cada carta de controle, e do Conjunto C, utilizadas para avaliar 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 da sequência das 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 3, 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 das especificações equivalentes as amostras de controle. 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, ou ainda outros componentes do diesel que não estavam presentes na construção do espaço dos interferentes.

Os limites da carta NAS indicam se o teor de biodiesel esta dentro dos parâmetros estabelecidos, caso não estejam à carta irá mostrar essa variação. As amostras do conjunto C em destaque na Figura 3a 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.

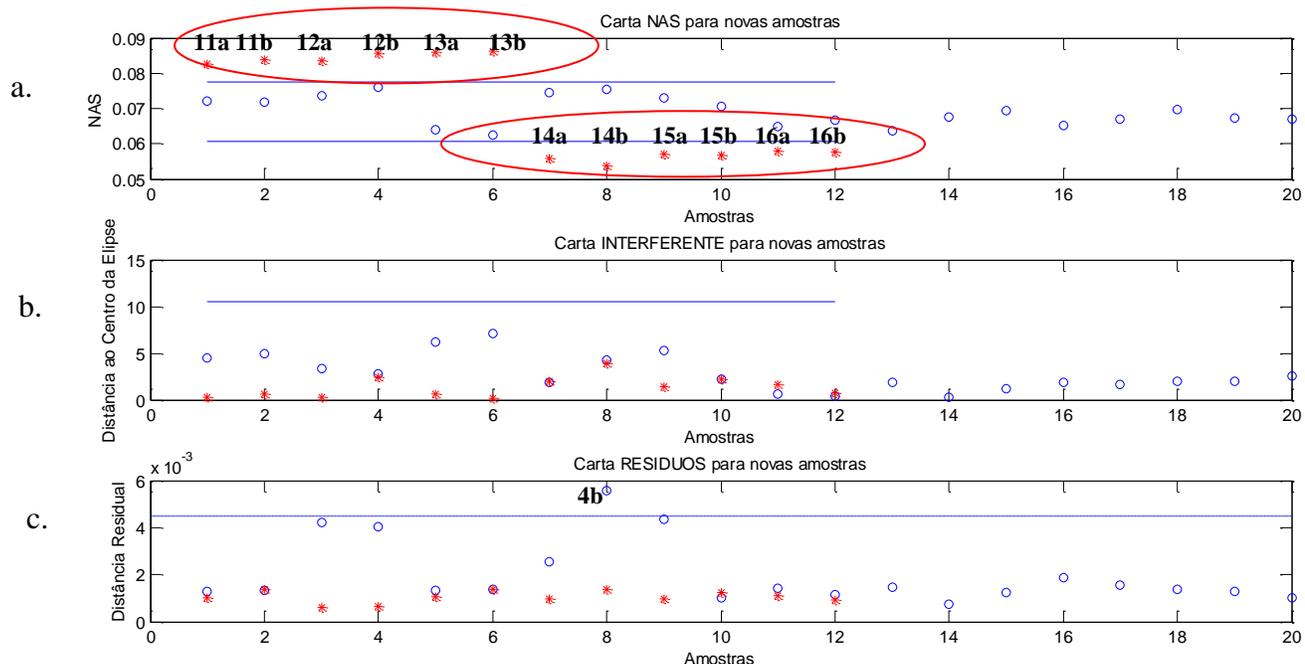


Figura 3 – a. Carta NAS para novas amostras, b. Carta dos interferentes para novas amostras e c. Carta dos resíduos para novas amostras. Amostras do conjunto controle A (o) e Amostras do conjunto teste C (*).

Através da análise das três cartas na Figura 4 é possível identificar as amostras contaminadas com óleo de soja. A carta NAS, considerou a fração de 5% nas amostras como sendo biodiesel e superestimando a fração deste na mistura, isso pode ter ocorrido devido à similaridade dos espectros das amostras de biodiesel e dos óleos que tornou inviável a discriminação das amostras pela carta NAS.

A carta dos interferentes, 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 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.

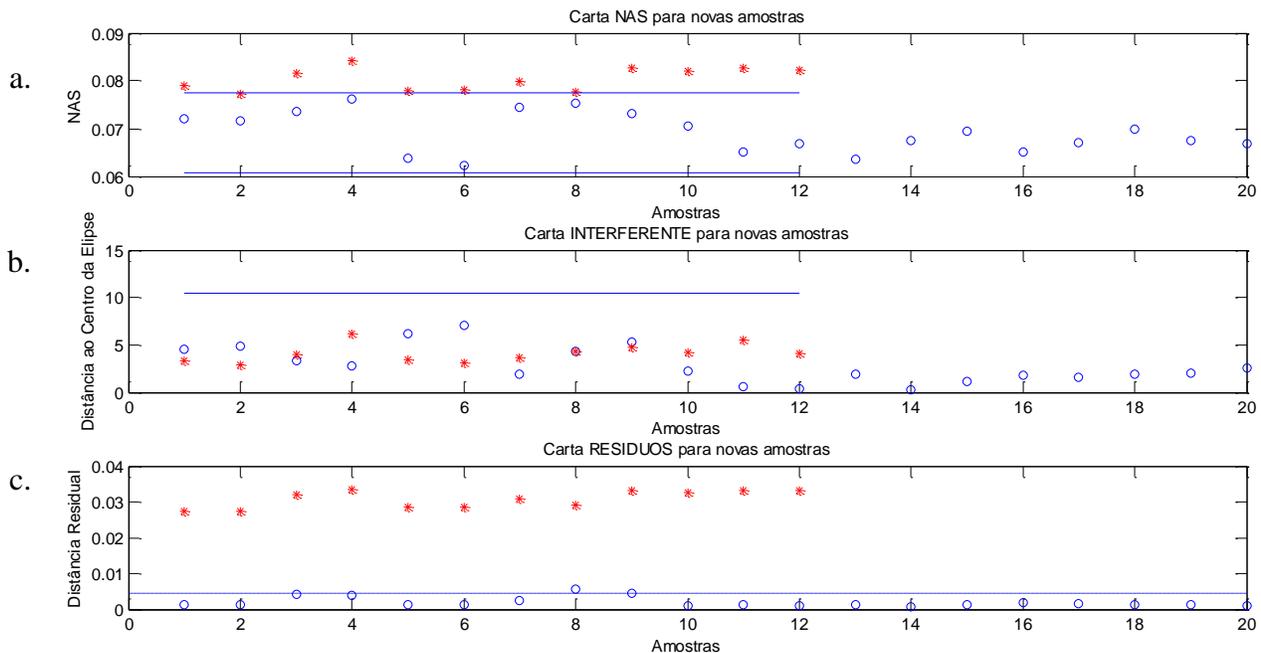


Figura 4 – a. Carta NAS para novas amostras, b. Carta dos interferentes para novas amostras e c. Carta dos resíduos para novas amostras. Amostras do conjunto controle A (o) e Amostras do conjunto teste D (*)

Na Figura 5, 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, não foi capaz de identificar as amostras que estão com baixo teor de biodiesel devido à mistura com os óleos vegetais *in natura* que são completamente miscíveis com o biodiesel, isso pode ter ocorrido em função à 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, onde todas as amostras aparecem fora do limite estabelecido para esta carta de controle. A carta dos interferentes, 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.

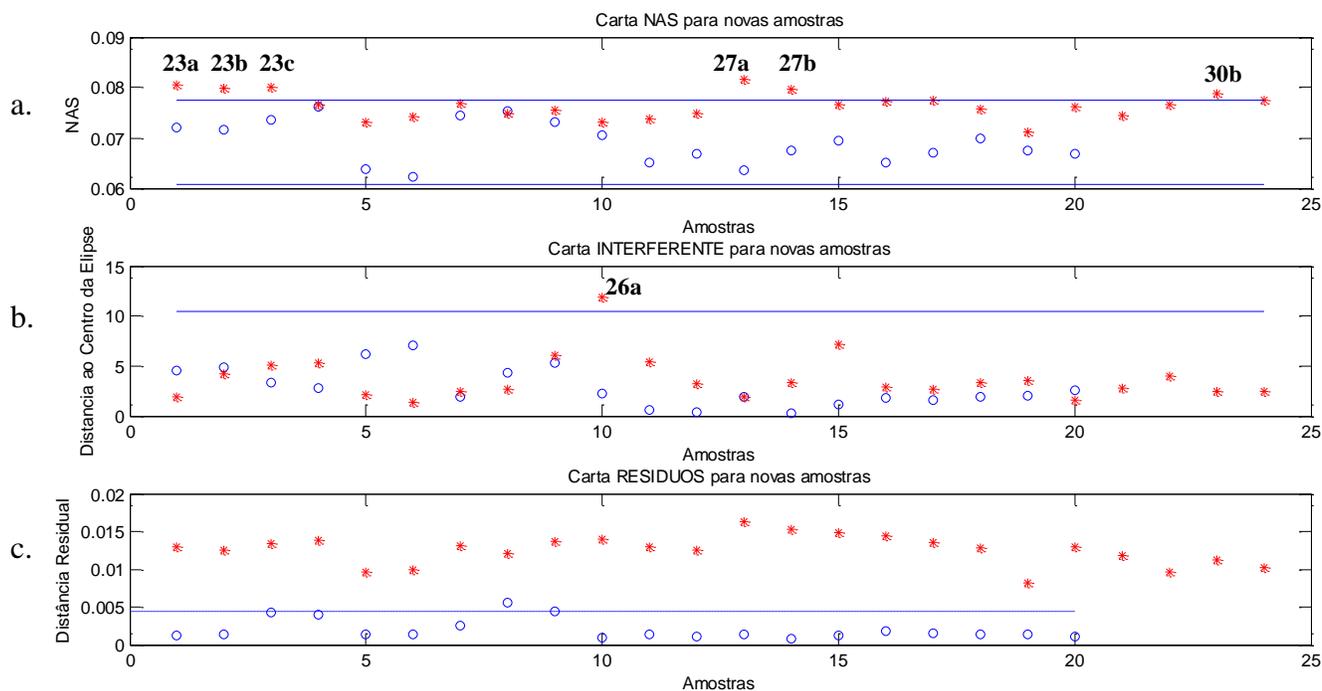


Figura 5 - a. carta NAS para novas amostras, b. carta do interferente para novas amostras e c. carta do resíduo para novas amostras. Amostras do conjunto controle A (o) e Amostras do conjunto teste E (*)

5 CONCLUSÕES

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 ficaram dentro dos limites e do conjunto teste C que ficaram fora dos limites estabelecidos, estando de acordo com o esperado.

Ainda foi possível identificar adulterações com óleos vegetais como o observado com as amostras dos conjuntos teste D e E. Neste caso o resultado 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.

6 REFERÊNCIAS

- 1 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
- 2 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
- 3 Resolução ANP nº 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 M. FERNANDA PIMENTEL et al. Microchemical Journal 82 (2006) 201–206
- 9 F.C.C. OLIVEIRA et al. Analytica Chimica Acta 587 (2007) 194–199
- 10 BARBOSA, L.C. Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos. Ed. Da UFV: Viçosa. 2007.
- 11 WORKMAN, J.J. et al. Process Analytical Chemistry. Analytical Chemistry. American Chemical Society. V.83, p. 4557–4578, Junho de 2011.
- 12 TREVISAN, M.G.; POPPI, R.J. Química Analítica De Processos. Química Nova, V. 29, n. 5, p.1065-1071, 2006.
- 13 Metter 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.
- 13 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.
- 15 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
- 16 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.