



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE
INICIAÇÃO CIENTÍFICA



IMPLEMENTAÇÃO DA NORMA NBR 15568:2008 UTILIZANDO
PASTILHAS DE KBr E MONITORAMENTO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DE
BODIESEL POR ESPECTROSCOPIA IV-FT

GEORGE NOGUEIRA DE OLIVEIRA
PIB-E/0098/2012

MANAUS
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA

RELATÓRIO CIENTÍFICO FINAL
PIB-E/0098/2012

IMPLEMENTAÇÃO DA NORMA NBR 15568:2008 UTILIZANDO
PASTILHAS DE KBr E MONITORAMENTO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DE
BODIESEL POR ESPECTROSCOPIA IV-FT

GEORGE NOGUEIRA DE OLIVEIRA
Bolsista FAPEAM

LARISSA SILVEIRA MOREIRA WIEDEMANN
Orientadora

MANAUS
2013

RESUMO

A obrigatoriedade da adição de 5 % (v / v) de biodiesel à matriz energética brasileira pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), demandam um rigoroso controle de qualidade deste biocombustível comercializado. Para tanto, diversas metodologias analíticas têm sido propostas, dentre elas a que vem recebido destaque é a espectroscopia de infravermelho (IV-FT).

Esta técnica utiliza células de transmissão e acessório ATR. Porém, estes itens acabam agregando custo com manutenção do aparelho e peças de reposição. Uma alternativa é o uso de pastilhas de KBr. Contudo, para que a metodologia proposta possa ser utilizada, é necessário validar o método. Desta forma, foram confeccionadas curvas de calibração que foram submetidas a testes analíticos e comparadas com o método normatizado (ABNT NBR:15568), obtendo-se resultados satisfatórios para a quantificação de biodiesel adicionado ao diesel.

Dependendo das condições ambientais em que o biodiesel é armazenado pode haver absorção de umidade, contato direto com luz e calor, o que acaba promovendo hidrólise e conseqüente formação de ácidos graxos de baixo peso molecular. Por conta disso, o monitoramento da acidez do biodiesel é de extrema importância para garantir sua qualidade diante dos parâmetros da ANP. Assim sendo foi realizado um estudo do monitoramento da acidez de biodiesel por IV-FT e titulação potenciométrica (método reconhecido pela ABNT por meio da NBR 14448:2009), que mostrou fortes absorções da banda de hidroxila atribuída a ácidos carboxílicos, mostrando que elevada temperatura, exposição direta ao ar e umidade podem afetar a qualidade do biodiesel, colocando-o fora dos padrões estabelecidos pelos órgãos responsáveis.

Palavras-chave: biodiesel; espectroscopia IV-FT, índice de acidez.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectros das misturas biodiesel:diesel, com destaque para a banda de C=O.....	11
Figura 2. Curva de calibração para quantificação de teor de biodiesel em diesel utilizando pastilhas de KBr e ao lado acessório ATR.	12
Figura 3. Gráfico de resíduos para curva de calibração com pastilhas de KBr (esquerda) e acessório ATR (direita).	13
Figura 4. Espectros de amostras de biodiesel termicamente degradadas à 60 °C sem adição de água.....	16
Figura 5. Espectros de amostras de biodiesel termicamente degradadas à 60 °C com adição de água.....	17

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. BIODIESEL.....	7
2.1.1. Determinação do teor de biodiesel em diesel	7
2.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE BIODIESEL	8
2.3. ÍNDICE DE ACIDEZ DE BIODIESEL	8
3. OBJETIVOS	9
3.1. Geral.....	9
3.2. Específicos	9
4. MATERIAIS E MÉTODOS	10
4.1. Misturas de biodiesel em óleo diesel	10
4.2. Amostras submetidas à degradação térmica	10
4.3. Obtenção de espectros IV-FT	10
4.4. Determinação do Índice de Acidez	10
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	11
5.1. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE BIODIESEL	11
5.1.1. Testes de seletividade	11
5.1.2. Linearidade.....	11
5.1.3. Faixa de trabalho e Faixa linear.....	13
5.1.4. Limite de detecção	13
5.1.5. Limite de quantificação	14
5.1.6. Teste de comparação de precisão de métodos	14
5.1.7. Teste de t	15
5.1.8. Tendência/Recuperação.....	15
5.2. ÍNDICE DE ACIDEZ DE BIODIESEL	16
6. CONCLUSÕES.....	18
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
8. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	22

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é tipicamente produzido por meio de reações de transesterificação de óleos e gorduras com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Em função de ser biodegradável, emitir poucas ou nenhuma quantidade de enxofre, além de sua elevada miscibilidade, ele tem se apresentado como um potencial substituto do óleo diesel (PIMENTEL, 2006).

As aplicações no setor energético das misturas deste biocombustível adicionado ao óleo diesel, têm sido cada vez mais empregadas por diversos países. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabeleceu por meio da resolução nº. 14 de 2005, que o teor de biodiesel adicionado ao óleo diesel seja de 5 % em volume (BRASIL, 2012).

Desta forma, diversas técnicas analíticas têm sido propostas para quantificar e garantir que o percentual de biodiesel em diesel encontre-se conforme o que foi regulamentado. Dentre estas técnicas a que vem recebendo destaque é a espectroscopia de infravermelho (IV-FT), por ser uma técnica de análise não destrutiva, direta e de rápida determinação de diversas propriedades sem pré-tratamento da amostra. Em 2008, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabeleceu um método de ensaio padrão para determinar ésteres (composição química do biodiesel) em misturas com diesel, usando infravermelho médio e ferramentas quimiométricas, que por sua vez utiliza acessórios e peças de reposição de alto custo. Uma alternativa seria o uso de pastilhas de KBr, em função do baixo custo deste material, transparência e capacidade de cobrir todo o infravermelho médio (ABNT NBR:2008; LIRA, 2010; ROCHA, 2008; HOOLER, 2009).

Outro aspecto do biodiesel que deve ser monitorado é a sua acidez, uma vez que a absorção de umidade e processos de degradação oxidativa durante armazenamento e transporte, bem como mudanças de temperatura e das condições em que o mesmo é armazenado, podem contribuir para a presença de água, peróxidos e formação de ácidos carboxílicos, alterando sua qualidade e tornando-o um produto fora dos padrões estabelecidos pela ANP (LÔBO 2009, LEUNG, 2006).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BIODIESEL

O biodiesel é constituído por ésteres alquílicos obtidos, principalmente, a partir da transesterificação de óleos e gorduras, por meio de reações conduzidas na presença de um álcool de cadeia curta e um catalisador adequado (FARIA, 2007).

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento de motores. Aliado à isso, o fato deste biocombustível apresentar perfeita miscibilidade, além de ser renovável e biodegradável, tem sido comum o emprego do mesmo em misturas com diesel óleo diesel (RAMOS, 2003; ROCHA, 2008).

No Brasil, o uso de biodiesel como combustível é legalizado desde 2005, pela lei 11.097, que obriga sua adição em $5 \pm 0,5$ % (v / v) no óleo diesel comercial. Diante disso, faz-se necessário o controle da qualidade deste biocombustível, para monitorar a degradação do produto, bem como detectar a presença de contaminantes. Por conta disso, diferentes métodos têm sido propostos para determinar a concentração de biodiesel em misturas com diesel. Uma das técnicas que tem se destacado é a espectroscopia IV-FT (BRASIL, 2012, ALISKE, 2007).

2.1.1. Determinação do teor de biodiesel em diesel

Relatos sobre o uso de espectroscopia IV-FT para monitorar reações de transesterificação de óleo vegetais e também determinar alguns parâmetros de qualidade do biodiesel, são amplamente relatados. Como o biodiesel e diesel possuem funções químicas distintas, os espectros de infravermelhos desses dois combustíveis, pode ser utilizado para identificar as espécies de interesse, pelo exame da banda de absorção característica de uma molécula: enquanto em diesel é predominante a presença de hidrocarbonetos, em biodiesel destaca-se a banda de carbonila C=O (GUARIEIRO, 2008; OLIVEIRA, 2006)

A ABNT, por meio da Norma NBR 15568:2008, recomenda que essas análises feitas por IV-FT, sejam feitas utilizando acessório ATR ou células de transmissão (ABNT NBR 15568:2008). Porém, o primeiro por se tratar de um acessório frágil e que requer cuidado em seu manuseio, acabam agregando custo

em peças de reposição e manutenção do aparelho (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2006). Um tipo de porta-amostra alternativo é por meio do uso de pastilhas de KBr, que são amplamente empregadas nas análises de sólidos, tendo com vantagens: fluidez a frio, transparência em todo o IV-FT médio e utilizar pequenas quantidades de amostra (HOOLER, 2009).

Logo, torna-se fundamental verificar o desempenho desta técnica, bem como a qualidade de suas medidas, por meio da estimativa de figuras de método nas etapas do processo de validação (RIBEIRO, 2008).

2.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE BIODIESEL

A de um método consiste em demonstrar que ele possui as características necessárias para obtenção de resultados com a qualidade exigida nas condições em que é praticado. Para isso utilizam-se alguns parâmetros: seletividade, linearidade, faixa linear e faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, tendência/recuperação, precisão e robustez (INMETRO, 2010; LEITE, 2008).

No intuito de garantir a qualidade do biodiesel, diversos outros métodos foram padronizados e normatizados, objetivando fixar teores limites de contaminantes neste produto. É de extrema importância também monitorar possíveis degradações do biodiesel durante o processo de estocagem e armazenagem. O índice de acidez é um dos métodos utilizado para este monitoramento (LÔBO, 2009).

2.3. ÍNDICE DE ACIDEZ DE BIODIESEL

A estabilidade e estocagem de um combustível líquido, pode ser definida pela sua relativa resistência a mudanças físicas e químicas ocorridas devido à interação com o meio ambiente. O biodiesel pode absorver certa quantidade de água durante seu armazenamento, o que acaba tornando-o suscetível à formação de ácidos graxos (CORREIA, 2009; KNOTHE, 2006)

O Índice de Acidez é definido como a massa em mg de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar 1 g da amostra. No Brasil, este tipo de ensaio é feito segundo as orientações da NBR 14448:2009 (BOTTON, 2012; ABNT NBR 14448:2009). Existem formas de correlacionar valores de acidez com a espectroscopia IV-FT próximo, quando por exemplo há absorção da banda de C=O, relativa aos ácidos carboxílicos formadas pelo processo de degradação do biodiesel (PEREIRA, 2008).

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

- Implementação da Norma NBR 15568:2008 e monitoramento do Índice de Acidez de Biodiesel por IV-FT.

3.2. Específicos

- Validar o método proposto na quantificação de biodiesel em diesel utilizando pastilha de KBr como porta amostra.
- Monitorar o índice de acidez de biodiesel por espectroscopia IV-FT.
- Comparar o Índice de Acidez por IV-FT com o método regulamentado pela NBR 14448.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Misturas de biodiesel em óleo diesel

As misturas com diferentes concentrações (v / v) de biodiesel adicionado ao óleo diesel, foram preparadas segundo a norma NBR 15568, por meio de diluição de uma alíquota de biodiesel, cuja massa foi pesada e por meio de densidade convertida em volume, em balões volumétricos de 25,00 mL e posterior homogeneização em óleo diesel. Foram preparadas soluções que variam de 1,0 % a 10 % (v / v), com intervalos de 1%.

4.2. Amostras submetidas à degradação térmica

Todas as amostras foram mantidas à temperatura de 60 ± 3 °C. O biodiesel puro foi dividido em 3 grandes grupos de amostras e armazenadas em frasco âmbar: uma amostra foi fechada com uma tampa para evitar contato direto com o ar. A segunda amostra foi mantida aberta e em contato direto com o ar. À terceira amostra foi adicionada e bem misturada 5% (v / v) de água e foi fechada com uma tampa. A última amostra recebeu o mesmo tratamento da terceira, porém foi mantida aberta e exposta ao ar ambiente.

4.3. Obtenção de espectros IV-FT

Tanto os espectros das misturas de biodiesel, quanto os de amostras termicamente degradadas, foram obtidos no equipamento IRAffinity-1 da Shimadzu, com 16 varreduras, 4 cm^{-1} de resolução e formato absorbância. Obteve-se primeiro o branco da análise (pastilhas de KBr sem o analito) e depois uma pequena camada da amostra foi depositada sobre a pastilha, formando película de espessura inferior a 1 mm.

4.4. Determinação do Índice de Acidez

A determinação do I.A. por titulação potenciométrica foi feita de acordo com a Norma NBR 14448 no equipamento KEM, modelo AP-500-2, utilizando o eletrodo de referência Ag/AgCl com solução de cloreto de lítio em etanol ($1 \text{ a } 3 \text{ mol.L}^{-1}$). Foram pesadas 2 g de amostras, que foram tituladas com solução de KOH em álcool isopropílico (0,1 M), tendo como solvente de titulação solução de álcool isopropílico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE BIODIESEL

5.1.1. Testes de seletividade

Neste teste, o objetivo foi verificar se a amostra contém componentes que podem interferir no desempenho da medição. Como as correlações feitas com as vibrações do estiramento da ligação C-O são menos confiáveis que aquelas feitas utilizando C=O, pelo fato de hidrocarbonetos também absorverem radiação nesta faixa, foi escolhida a região de absorção do grupo C=O (carbonila), proveniente de ésteres, para a metodologia proposta. Conforme a figura abaixo, observa-se que com um aumento da concentração de biodiesel em diesel, há um aumento proporcional da banda de carbonila (GUARIEIRO, 2008).

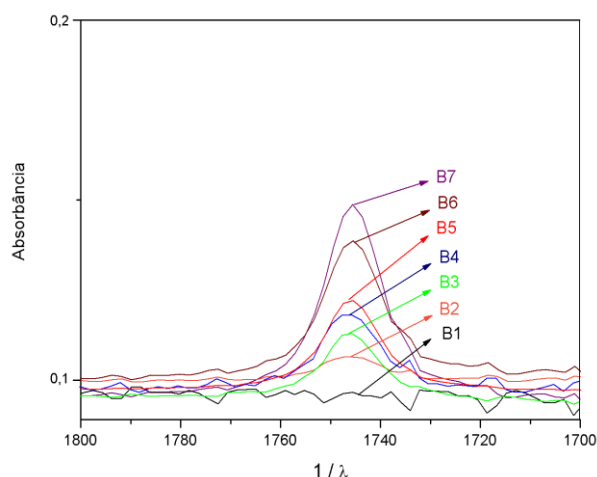


Figura 1. Espectros das misturas biodiesel:diesel, com destaque para a banda de C=O.

5.1.2. Linearidade

Para verificar a linearidade, foram feitas duas curvas de calibração, uma utilizando acessório ATR, a outra pastilhas de KBr, por meio de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

Nesse caso foram utilizadas as variáveis Concentração vs. Absorbância e que foram relacionadas por meio da equação (INMETRO, 2010):

$$y = a + bx$$

y = resposta medida (absorbância);

x = concentração;

a = intersecção com o eixo y, quando x = 0;

b = inclinação da curva analítica = sensibilidade;

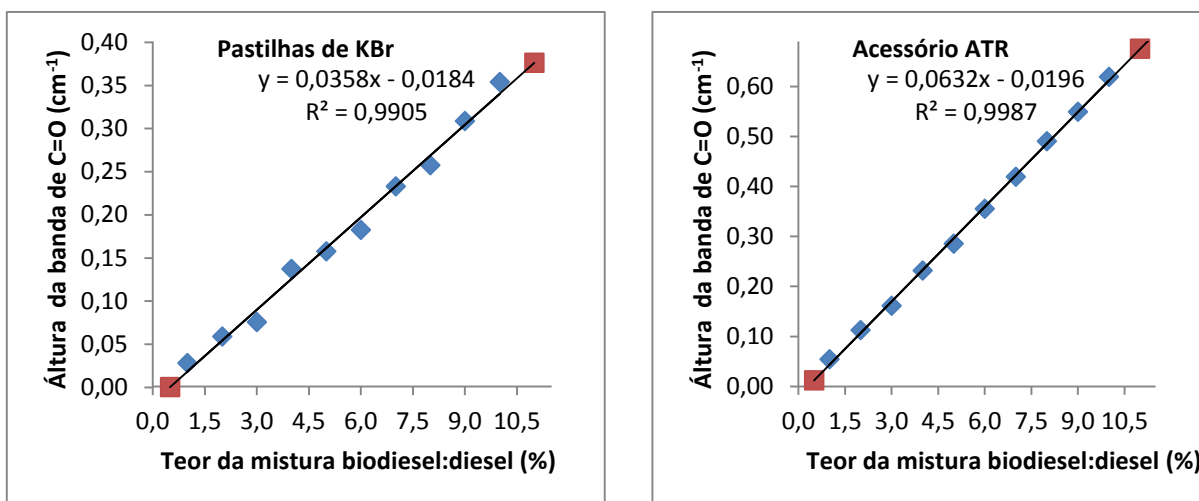


Figura 2. Curva de calibração para quantificação de teor de biodiesel em diesel utilizando pastilhas de KBr e ao lado acessório ATR.

Analisando as duas curvas analíticas, observa-se que a curva que obteve o melhor coeficiente de correlação linear foi a curva obtida com acessório ATR ($R^2 = 0,9987$). Porém, nem sempre obter um bom coeficiente de correlação é um indicativo de que a equação pode ser utilizada para a quantificação. Antes de se utilizar a função estabelecida pelo método dos mínimos quadrado, é necessário testar a linearidade e em seguida, comparar as variâncias (CHUI, 2001).

Para verificar a homocedasticidade, ou homogeneidade da variância dos resíduos, utilizou-se o teste de Cochran tanto para os valores encontrados utilizando pastilha de KBr quanto para o acessório ATR, os quais foram:

Quadro 1. Teste de Cochran para verificar homogeneidade de variâncias.

Acessório ATR		Pastilhas de KBr	
$C_{\text{calculado}} =$	0,169643	$C_{\text{calculado}} =$	0,299333
$C_{\text{tabelado}} =$	0,445	$C_{\text{tabelado}} =$	0,445

Observa-se que o valor de $C_{\text{calculado}}$, tanto para o acessório ATR, quanto para as pastilhas de KBr são menores que os valores C_{tabelado} . Com base nesses valores é possível afirmar que há variâncias homogêneas conforme o aumento da concentração e portanto, as curvas de calibração podem ser utilizadas com um limite de confiança aceitável (FARIA, 2007).

Para verificar a eficiência do modelo proposto de regressão linear foi construído e analisado o gráfico de resíduos. O resíduo foi calculado através da diferença entre o valor observado e o valor calculado pela equação da reta de regressão para cada valor de x .

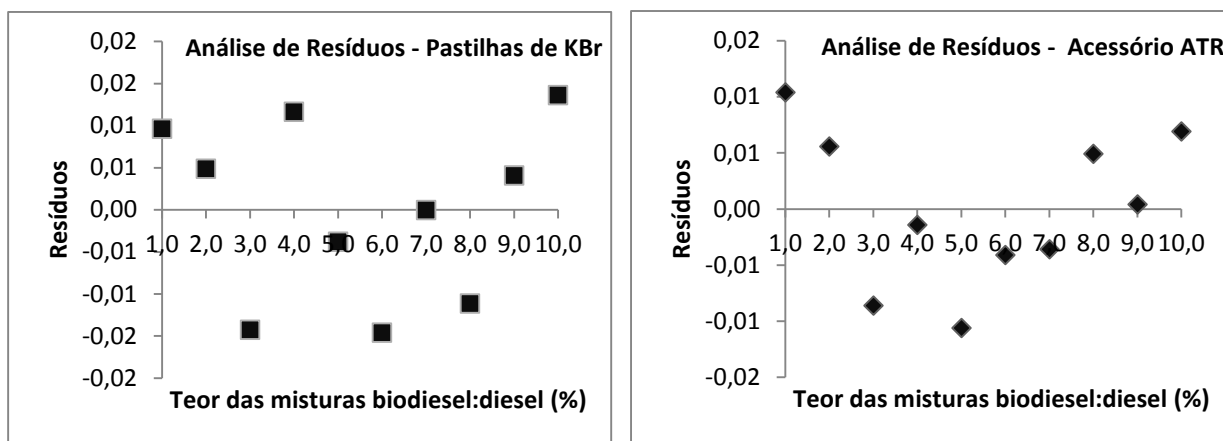


Figura 3. Gráfico de resíduos para curva de calibração com pastilhas de KBr (esquerda) e acessório ATR (direita).

A distribuição aleatória em torno da linha, permite concluir que há homocedasticidade no comportamento das variâncias, conforme previsto pelo teste de Cochran (GUARIEIRO, 2008).

5.1.3. Faixa de trabalho e Faixa linear

Tendo como pressuposto a lei 11.097 de 2005, que determina a obrigatoriedade da adição de biodiesel em $5 \pm 0,5$ % de biodiesel, selecionou-se uma faixa de 1,0 a 10,0%, com intervalos de concentração de 1,0%. No limite inferior, o fator limitante é o valor do limite de quantificação (BRASIL, 2012).

Todos os dados obtidos em triplicata foram submetidos ao teste G (teste de Grubbs) para detectar a presença de possíveis valores aberrantes. Como todos os valores encontrados, tanto utilizando pastilhas de KBr, quanto por meio de acessório ATR foram menores que os valores de G tabelado ($G=1,55$ para um nível de 95% de confiança) nenhum valor foi considerado aberrante, logo, todos os valores foram utilizados para o levantamento da curva de calibração.

5.1.4. Limite de detecção

É definido como a menor quantidade do analito, presente em determinada amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas (INMETRO, 2010).

Tendo em vista que com concentrações abaixo de 0,5% de biodiesel em diesel, a linha de base do espectro IV-FT, utilizando pastilhas de KBr, começa a ser confundida com a banda de C=O, adotou-se esse valor de concentração como o LD. Para o cálculo do limite de detecção, utilizou-se a fórmula:

$$LD = 3.(sinal/ruído)$$

onde, encontrou-se um valor de limite de detecção de 0,05% (v / v) para um nível de confiança de 99%.

Analisou-se 7 alíquotas de branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito, portanto, obteve-se $7-1=6$ graus de liberdade, para os quais o valor de t de Student (unilateral), para 99% de confiança é 3,143, logo: $LD = t \cdot s$ (desvio padrão amostral),

5.1.5. Limite de quantificação

Muitas vezes também é chamado de “Limite de Determinação”. Na prática, o limite de quantificação corresponde ao padrão de calibração de menor concentração, com a exclusão do branco. Também pode referir-se ao valor da média das amostras em branco, mais 5, 6 ou 10 vezes o desvio-padrão (INMETRO, 2010).

Por se tratar de uma análise em nível de traços, foi adotado como LQ, o valor da concentração mais baixa da curva analítica, que neste caso é 1,0%. Considerou-se que não existe área negativa, sendo assim, todo valor medido foi igualado a zero. Desta forma, o limite de quantificação foi calculado pela seguinte fórmula:

$$LQ = X_m + 10s$$

onde, obteve-se um valor de limite de quantificação de 0,8% (v / v), que é valor próximo a menor concentração do analito na curva de calibração.

5.1.6. Teste de comparação de precisão de métodos

Este teste foi utilizado para comparar se a precisão entre os dois métodos (método ATR, recomendado pela ABNT e o método com pastilhas de KBr) possuem variabilidades semelhantes ou variabilidades diferentes. Ele baseia-se na análise das variâncias entre dois conjuntos de dados. Avaliando os resultados obtidos pelo software R, observou-se que o valor de F calculado é de 3,091. Com o auxílio de uma tabela de valores de F teóricos, encontra-se um valor de F teórico de 3,179 para 9 graus de liberdade. Desta forma, pode-se afirmar que não há significância na diferença entre as duas precisões, no nível de 5%, uma vez que o valor de F calculado é menor que o valor da distribuição F (LEITE, 2008).

5.1.7. Teste de t

Esse teste foi utilizado no intuito de comparar a média dos resultados obtidos utilizando pastilhas de KBr, com o método normatizado que utiliza acessório ATR, uma vez que as precisões não apresentaram diferença significativa (LEITE, 2008).

Com base nos resultados obtidos pelo software R, nota-se que o valor de p-value encontra-se dentro do intervalo de confiança 0,0003935 a 0,2985. Portanto, a hipótese de que as médias para o método proposto e o método normatizado são iguais, é aceitável dentro de um intervalo de confiança de 95%.

5.1.8. Tendência/Recuperação

Na ausência de materiais de referência certificados, foram utilizados apenas materiais de referência para avaliar a tendência do método. Neste caso, a tendência foi expressa como recuperação analítica por meio da seguinte fórmula:

$$\frac{\text{valor observado}}{\text{valor esperado}} \times 100$$

Os valores obtidos por meio destes testes encontram-se no quadro abaixo:

Quadro 2. Testes de tendência/recuperação para método que utiliza pastilhas de KBr e outro com acessório ATR.

Pastilhas de KBr				
Equação da Reta:	y = 0,0358x - 0,0184			
	b =	0,0358		
	a =	-0,0184		
Valor Esperado	Área	Valor Encontrado	Recuperação Analítica	Erro Relativo
2,00	0,0710	1,47	73,46	-0,27
5,00	0,1640	4,07	81,34	-0,19
8,00	0,2950	7,73	96,58	-0,03
Acessório ATR				
Equação da Reta:	y = 0,0632x - 0,0196			
	b =	0,0632		
	a =	-0,0196		
Valor Esperado	Área	Valor Encontrado	Recuperação Analítica	Erro Relativo
2,00	0,1290	1,73	86,55	-0,13
5,00	0,3240	4,82	96,33	-0,04
8,00	0,5220	7,95	99,37	-0,01

A exatidão pode ser avaliada numericamente através da tendência. Assim sendo, observa-se que o método mais exato é aquele utilizando acessório ATR, onde há recuperação analítica de até 99,73% em detrimento do método utilizando pastilhas de KBr. Observa-se ainda, que os erros relativos foram maiores no método que utiliza pastilhas de KBr, tais resultados podem decorrer das condições em que o método é utilizado: temperatura, umidade, qualidade das pastilhas (HOOLER, 2009).

5.2. ÍNDICE DE ACIDEZ DE BIODIESEL

Após um período de 25 dias de coletas periódicas de amostras de biodiesel degradadas sob temperatura de 60 °C, obteve-se seus espectros (figura 4), os quais apontaram que tanto as amostras que foram armazenadas em frasco âmbar e fechadas com tampa (A), quanto as amostras que foram submetidas às mesmas condições, porém tiveram contato direto com o ar do ambiente (B), não apresentaram mudanças significativas em seu espectros IV-FT, conforme figura 7, nem em seu valores de acidez, que variaram em torno de 0,03287 e 0,04013 mg de KOH/ g de amostra. Esse resultado é esperado, pois somente o efeito da temperatura e exposição ao ar, têm um pequeno impacto na degradação do biodiesel (LEUNG, 2006).

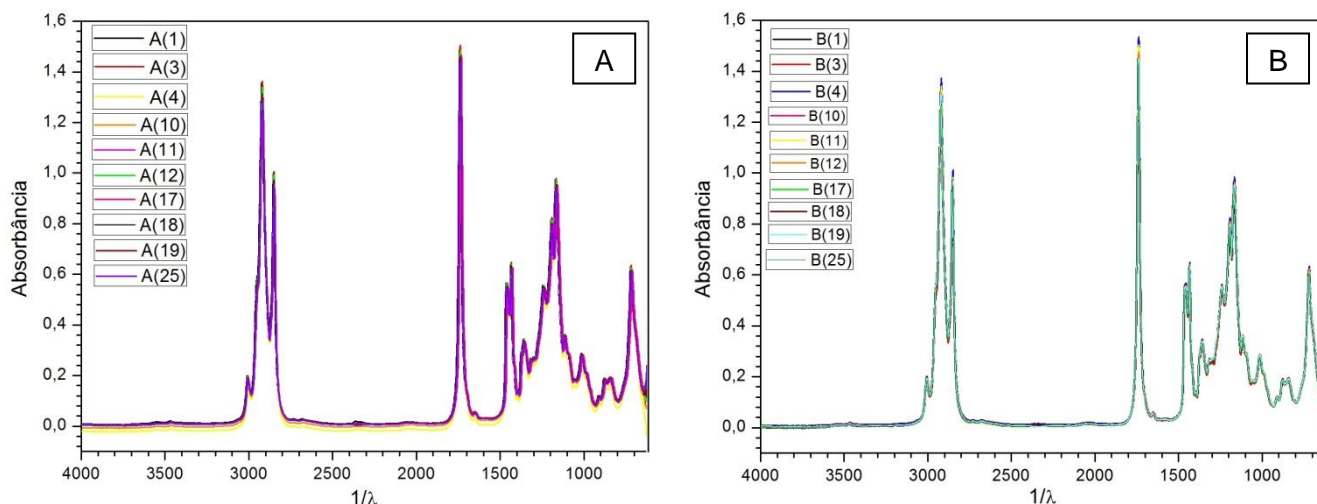


Figura 4. Espectros de amostras de biodiesel termicamente degradadas à 60 °C: (A) Amostras mantidas fechadas; (B) Amostras expostas ao ar ambiente.

Porém, quando foram obtidos espectros IV-FT de amostras de biodiesel às quais foi acrescido um volume de 5 % (v / v) de água, sendo que uma foi mantida fechada (C) e outra exposta ao ar (D), observou-se um aumento gradual da banda de OH, na região de 3120-3600 cm^{-1} (figura 5), que pode ser atribuída à formação de ácidos carboxílicos promovida pela hidrólise e conseqüente aumento do índice de acidez os quais foram 0,04744 e 0,03124 mg / g de KOH, respectivamente. A banda de absorção foi maior na amostra que continha água e que foi mantida fechada, pelo fato de a água evaporar e se liquefazer dentro do frasco âmbar. Como base nisso, pode-se afirmar que as condições em que o biodiesel é armazenado influenciam na sua qualidade, principalmente em aspectos relacionados à temperatura, umidade e exposição ao ar (LEUNG, 2006; WAZILEWSKI, 2012).

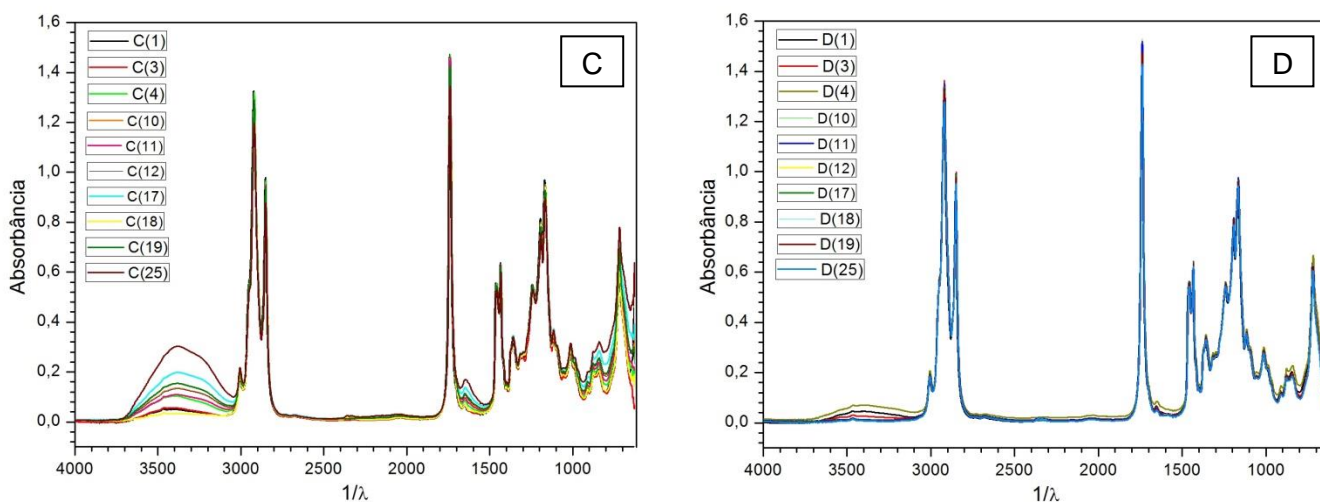


Figura 5. Espectros de amostras de biodiesel termicamente degradadas à 60 °C: (C) Amostras com 5% (v / v) de água, mantidas fechadas; (D) Amostras com 5% (v / v) de água, expostas ao ar ambiente.

6. CONCLUSÕES

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se verificar que a curva analítica que apresentou melhor correlação foi a confeccionada utilizando acessório ATR. Porém, a curva confeccionada utilizando pastilhas de KBr apresentou uma correlação boa para se tornar aplicável na quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel.

Entretanto, pelo fato dessa correlação não mostrar tendência linear em toda a sua extensão, fatores interferentes como umidade, confecção das pastilhas, temperatura devem ser controlados, afim de se minimizar erros associados aos procedimentos operacionais. O método que utiliza pastilha de KBr deve ser otimizado de tal forma que possa se tornar um ensaio de rotina, uma vez que pelos testes comparativos mostrou-se adequado para quantificação de biodiesel em diesel frente ao método normatizado, ainda que este não esteja mais em vigor.

Os espectros de amostras de biodiesel termicamente degradado mostram que há um aumento significativo na banda referente a hidroxila de ácidos carboxílicos, principalmente naquelas em que foi adicionado 5% (v / v) de água e que foram expostas diretamente ao ar ambiente. Desta forma, pode-se concluir que as condições ambientais em que o biodiesel é armazenado podem influenciar na alteração de suas características físico-químicas tornando-o fora dos padrões estabelecidos pela ANP.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 14448:2009. Produtos de Petróleo – Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica.

ABNT NBR 15568:2008. Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio.

ALISKE, M. A.; et al. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. Fuel, Vol. 86, p. 1461–1464, 2007.

BOTTON, V; et. al. Craqueamento termo-catalítico da mistura óleo de fritura usado – lodo de estamparia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. Química Nova, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2012.

BRASIL. Resolução ANP, nº 14, de 11 de maio de 2012. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 maio. 2012.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R., LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Química Nova, Vol. 24, No. 3, p. 374-380, 2001.

CORREIA, B. M. O.; et al. Armazenamento de biodiesel puro e em misturas com diesel. VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, MG – Brasil, 2009.

FARIA, R. C. M.; et al. Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel:diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. Química Nova, Vol. 30, No. 8, 2007.

GUARIEIRO, L. L. N.; et al. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. Química Nova, Vol. 31, nº. 2, p. 421-426, 2008.

HOOLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; Princípios de Análise Instrumental. Tradução da 6ª Ed. Norte-americana – Porto Alegre: Bookman, 2009.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; Orientações sobre validação de métodos e ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, Revisão: fevereiro/2010.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: standards and other methods. Journal of American Oil Chemists Society. V. 83, n. 10, p. 823 – 833, 2006.

LEITE, F. Validação em análise química. 5ª Edição, ampliada e atualizada – Campinas: Editora Átomo, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. Bioresource Technology. Vol. 97, p. 250-256, 2006.

LIRA, F. B. L.; et al. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. Fuel. Vol. 89, p. 405–409, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. Química Nova, Vol. 32, nº. 6, p. 1596-1608, 2009.

OLIVEIRA, J. S. et al. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. Talanta, Vol. 69, p. 1278-1284, 2006.

PEREIRA, A. F. C.; et al. NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using PLS and variable selection. Food Research International, Vol. 41, p. 341–348, 2008.

PIMENTEL, M. F.; et al. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. Microchemical Journal, Vol. 82, p. 201-206, 2006.

RAMOS, L.P.; et al. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Revista Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento, Ed. 31 – julho/dezembro, 2003.

RIBEIRO, F. A. L.; et al. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. Química Nova, Vol. 31, No. 1, 164-171, 2008.

ROCHA, D. Q.; et al. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através do monitoramento seletivo de íons. Química Nova, Vol. 31, nº. 5, p. 1062-1066, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, tradução da 7ª Edição Norte-Americana, LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER F. J.; CROUCH, S. R.; Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª edição Norte-Americana, Thomson Learning, São Paulo, 2006.

WAZILEWSKI, W. T.; Estudo da estabilidade do biodiesel de cambre e soja. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Cascável, PR: 2012.

8. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Nº	Descrição	Ago 2012	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2013	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
	Revisão Bibliográfica												
	Coleta dos espectros das misturas BX												
	Análise estatística dos dados												
	Implementação da Norma NBR												
	Elaboração do Relatório e Apresentação Parcial												
	Coleta dos espectros de biodiesel com diferentes I.A.												
	Análise do espectros obtidos												
	Correlação entre I.A. e perfil espectral												
	Construção de um modelo de previsão teórica entre os espectros IV-FT e I.A.												
	Elaboração do Resumo e Relatório e Apresentação Final												



Atividades realizadas.

Atividades parcialmente realizadas.