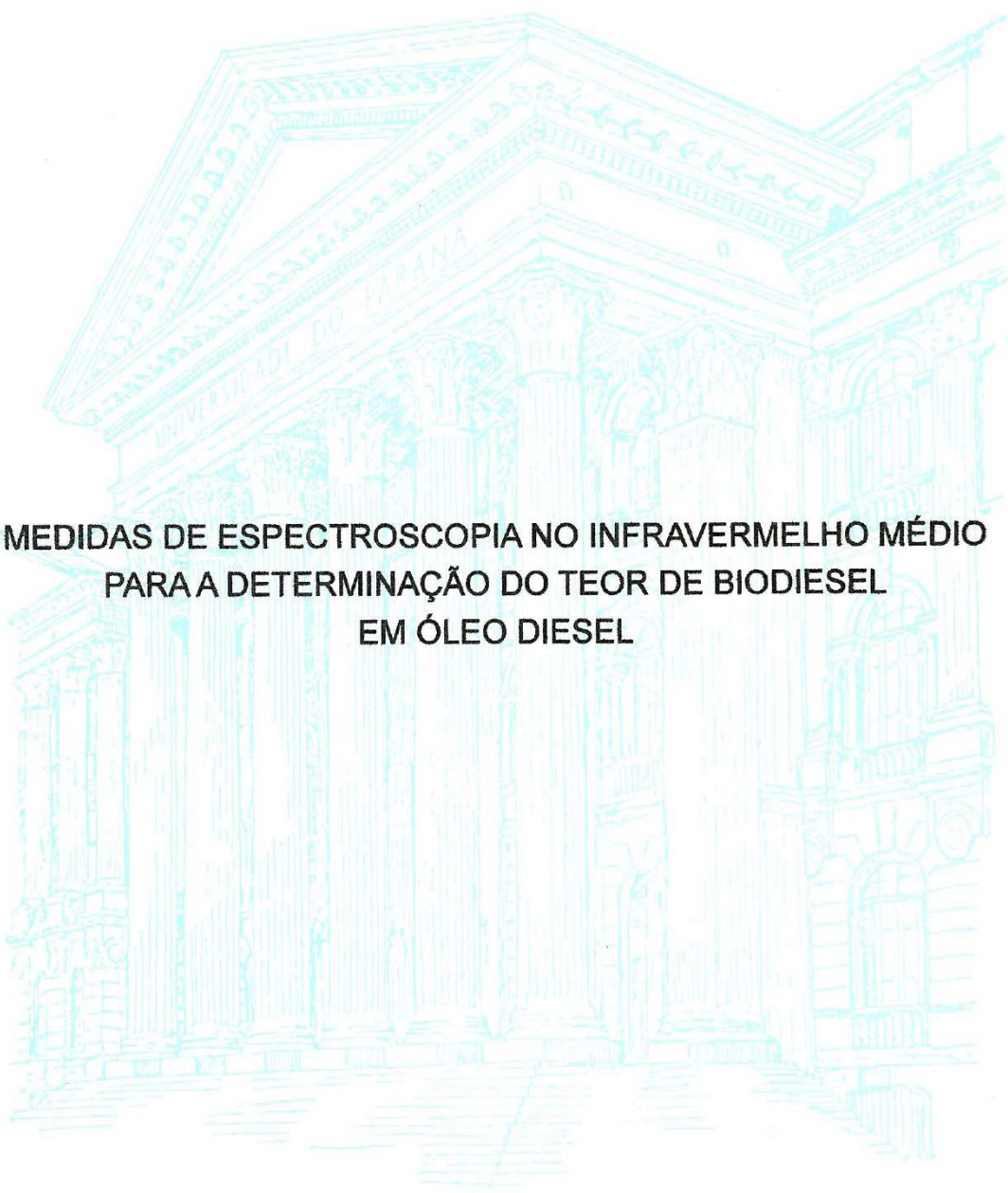


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELO ADRIANO ALISKE



MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO
PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL
EM ÓLEO DIESEL

CURITIBA

2010

MARCELO ADRIANO ALISKE

**MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA A
DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul

**Curitiba
2010**



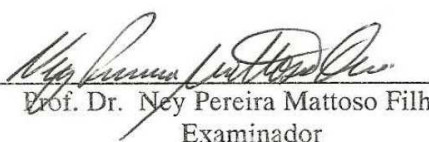
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE
Setor de Tecnologia

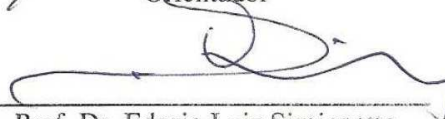
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezessete dias do mês de agosto de 2010, no auditório do CESEC – no Centro Politécnico –, UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a centésima octogésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Cyro Ketzer Saul (UFPR), Ney Pereira Mattoso Filho (UFPR), Edesio Luiz Simionatto (FURB). Às 14 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **MARCELO ADRIANO ALISKE** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 17 de agosto de 2010.


Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul
Orientador


Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho
Examinador


Prof. Dr. Edesio Luiz Simionatto
Examinador

AGRADECIMENTOS

Sou grato aos dedicados professores do PIPE, pelas contribuições valiosas que prestaram no exercício de suas funções. Aproveito a oportunidade para agradecer aos professores e funcionários da UFPR como um todo, por motivos de variada ordem.

Desejo agradecer especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul, pela maneira incisiva com que contribuiu em todas as etapas deste trabalho – ensinando, encorajando, incentivando, aconselhando...

Expresso meus sinceros agradecimentos aos colegas do PIPE e da Pós-Graduação em Física, pelo convívio harmonioso e enriquecedor.

Agradeço ao TECPAR pela disponibilização da infraestrutura laboratorial do CERBIO, que foi uma das condições imprescindíveis para o presente estudo.

Quero registrar aqui minha gratidão para com os profissionais do CERBIO e, principalmente, para com Giuliano Fernandes Zagonel.

Agradeço ao suporte financeiro propiciado pelo Programa de Bolsas Reuni de Assistência ao Ensino durante os dois anos do mestrado.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro através do projeto “Desenvolvimento de um sensor de baixo custo para determinação de percentual de misturas de biodiesel em óleo diesel” – Processo 575940/2008-5.

Agradeço aos integrantes da banca examinadora pela atenção e contribuição dedicadas a este estudo.

O reconhecimento é extensivo a todos que de alguma forma me ajudaram durante a realização deste trabalho.

*Os ideais que iluminaram o meu caminho
são a bondade, a beleza e a verdade.*

– Albert Einstein

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Ésteres metílicos prevalentes no biodiesel obtido de oleaginosas como soja, girassol e palma. (b) Éster metílico abundante no biodiesel proveniente de óleo de mamona. (c) Componente nobre do óleo diesel.	9
Figura 2. Materiais graxos usados para a produção de biodiesel no Brasil.	11
Figura 3. Transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais.	12
Figura 4. Efeito do biodiesel sobre as emissões associadas ao óleo diesel.	19
Figura 5. Participação, em volume e dispêndio, dos principais derivados de petróleo importados – 2008.	28
Figura 6. Ilustração esquemática de espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	32
Figura 7. Esquema de um sistema de reflectância total atenuada (ATR) com múltiplas reflexões.	34
Figura 8. Aspectos do analisador de infravermelho usado na obtenção dos espectros FTIR-ATR.	36
Figura 9. Amostras de misturas formuladas com óleo diesel e biodiesel. Em primeiro plano estão misturas contendo até 10% de biodiesel, em volume. Ao fundo, aparecem misturas que têm percentuais superiores de biodiesel.	36
Figura 10. Espectro no infravermelho de célula de ATR vazia.	39
Figura 11. Espectros no infravermelho para amostras de óleo diesel e de ésteres metílicos de óleo de soja.	40
Figura 12. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres etílicos e metílicos oriundos do óleo de soja.	41
Figura 13. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres etílicos provenientes de óleos diversos.	42
Figura 14. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres metílicos provenientes de óleos diversos.	43
Figura 15. Faixa do espectro no infravermelho para misturas de biodiesel em óleo diesel apresentando picos relevantes das regiões da “impressão digital” e dos grupamentos funcionais, que podem ser úteis em análises quantitativas. A faixa do pico da carbonila, selecionada para análise, aparece no detalhe.	44

Figura 16. Determinação de parâmetros relativos à banda de absorção da carbonila no B20, com o ajuste da função lorentziana, após criação e remoção da linha de base sobre os dados espectrais.	45
Figura 17. Gráficos da altura, da área, da posição e da largura de meia altura do pico da carbonila, em função do teor de biodiesel, obtidos por ajuste de função lorentziana.	46
Figura 18. Gráfico do ajuste não-linear realizado sobre dados da altura do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.	48
Figura 19. Gráfico do ajuste não-linear realizado sobre dados da área do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.	48
Figura 20. Gráfico do ajuste linear realizado sobre dados da altura do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.	49
Figura 21. Gráfico do ajuste linear realizado sobre dados da área do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.	49
Figura 22. Espectros obtidos numa mesma data para duas misturas B5, uma nova e outra envelhecida.	50
Figura 23. Comparação dos espectros de infravermelho na região do pico da carbonila para a mesma amostra de B5, registrados em três momentos diferentes.	51
Figura 24. Comparação dos espectros de infravermelho na região do pico da carbonila, registrados em dois momentos para um mesmo conjunto de misturas.	51
Figura 25. Banda da carbonila no espectro do B5, obtido em triplicata. (a) Sem correção de linha de base. (b) Com correção de linha de base.	52
Figura 26. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos em diferentes datas com a mesma amostra.	53
Figura 27. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos em diferentes datas com a mesma amostra e submetidos à correção de linha de base no intervalo de 1.700 a 1.800 cm^{-1}	53
Figura 28. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos na mesma data com uma amostra preparada recentemente e com uma amostra preparada há 16 meses.	54
Figura 29. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos na mesma data com uma amostra preparada recentemente e com uma amostra preparada há 16 meses. Os dados apresentam correção de linha de base no intervalo de 1.700 a 1.800 cm^{-1}	54
Figura 30. Espectros do óleo de soja e de seus ésteres etílicos e metílicos, na região de 900 a 1.900 cm^{-1}	56
Figura 31. Banda da carbonila de misturas de óleo de soja em óleo diesel e de misturas de ésteres metílicos de óleo de soja em óleo diesel.	57

Figura 32. Bandas relevantes na região da “impressão digital” de misturas de óleo de soja em óleo diesel e de misturas de ésteres metílicos de óleo de soja em óleo diesel.....57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Anfavea	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated Total Reflectance
BTL	Biomass-to-Liquid
CERBIO	Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CTL	Coal-to-Liquid
DTGS	Deuterated Triglycine Sulfate
EN	Européen de Normalisation
FOB	Free on Board
FTIR	Fourier Transform Infrared
GC	Gas Chromatography
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GPC	Gel Permeation Chromatography
GTL	Gas-to-Liquid
^1H NMR	^1H Nuclear Magnetic Resonance
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MCT	Mercury Cadmium Telluride
Mtep	Megatonelada Equivalente de Petróleo

NBR	Norma Brasileira
NC	Número de Cetano
NIR	Near Infrared
nPAH	Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PIPE	Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
PMQC	Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
QAV	Querosene de Aviação
Repar	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
u.a.	Unidade Arbitrária
UFPR	Universidade Federal do Paraná

RESUMO

No atual cenário internacional cresce o interesse em consolidar a participação do biodiesel na estrutura da matriz energética. Assim, o biodiesel vem sendo misturado ao óleo diesel em proporções autorizadas, tornando-se crucial o controle analítico do teor de biodiesel na mistura por razões de ordem técnica e legal. Isso gera a necessidade de desenvolvimento de metodologias e equipamentos adequados, que possibilitem a quantificação do biodiesel no instante requerido. De acordo com essa perspectiva, o presente trabalho apresenta estudos adicionais referentes ao método desenvolvido para determinação do teor de biodiesel em óleo diesel, utilizando espectros de absorção no infravermelho médio, obtidos empregando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Amostras dos combustíveis puros e das misturas binárias contendo teores volumétricos de biodiesel na faixa de 0 a 100% foram investigadas, sem pré-tratamento. Uma análise qualitativa é apresentada, mediante confrontação de espectros gerados para amostras de biodiesel de diversas origens. Verificou-se a existência de diferenças úteis em várias regiões do espectro, que podem servir para análises quantitativas. Nosso estudo quantitativo centrou-se na região do espectro situada entre 1.700 e 1.800 cm^{-1} , onde ocorre um pico de absorção do grupo carbonila (C=O), encontrado nos espectros de biodiesel, mas não nos de óleo diesel. Parâmetros mensuráveis do pico da carbonila foram avaliados para as misturas binárias. Observou-se uma relação do tipo lei de potência entre a altura ou a área do pico e a concentração de biodiesel, para a faixa completa de misturas, do B0 ao B100. Uma relação linear foi verificada entre a altura ou a área do pico e a concentração de biodiesel, para uma faixa restrita de misturas, do B0 ao B10. Medidas espectrais foram realizadas para um conjunto de misturas de biodiesel em óleo diesel com amostras novas e envelhecidas em até 16 meses. Disso, ficou evidenciado que as diferenças encontradas correspondem apenas a variações de linha de base. O presente trabalho também apresenta os espectros do óleo de soja e de suas misturas em óleo diesel, numa proporção de até 10%, em base volumétrica. Nesse caso específico, existem diferenças relevantes em relação aos espectros das misturas de biodiesel metílico de óleo de soja em óleo diesel e das misturas de óleo de soja em óleo diesel, que podem ser usadas para a detecção de adulterações.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo diesel. Pico da carbonila. Infravermelho médio. FTIR.

ABSTRACT

In the actual international scene there is a growing interest to consolidate the biodiesel share in the energetic matrix. Therefore, as biodiesel is being regularly added to diesel oil in previously authorized proportions, it became crucial to analytically control the biodiesel proportion in the mixture by either technical or legal reasons. Such demands require the development of methods and equipments that allow the biodiesel quantification at any time. In accordance with this perspective this work presents additional studies regarding a previously developed method to determine the amount of biodiesel in diesel oil, using mid infrared absorption spectra with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The samples of pure fuel and of different binary mixtures within the range from 0 to 100% (v/v) were investigated without any pre-treatment. A qualitative analysis from comparison of spectra taken from different origin biodiesel samples is presented. The existence of many appreciable differences within spectrum regions was verified to be useful for quantitative analysis. Our quantitative study focused in the range from 1,700 to 1,800 cm^{-1} , which corresponds to the carbonyl group (C=O) absorption, found only for biodiesel but not diesel oil. Carbonyl group measurable parameters were evaluated from binary mixtures. A power law correlation was found between biodiesel concentration and both peak height and peak area for the whole range of mixtures, from B0 to B100. For low concentrations, from B0 to B10, a linear correlation was found between biodiesel concentration and both peak height and peak area. Spectral measurements were taken from different proportion mixture group samples after preparation and after 16 months of ageing. The only verified discrepancies were connected to the baseline fluctuation. This work also presents spectra from soy oil with diesel oil mixtures up to 10% (v/v). In this case there are relevant differences between the spectra of soy methyl biodiesel with diesel oil mixtures and soy oil with diesel oil mixtures, which can be used to detect counterfeit.

Keywords: Biodiesel. Diesel fuel. Carbonyl absorption band. Middle infrared. FTIR.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO DO TRABALHO	1
1.2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1	ÓLEO DIESEL	3
2.1.1	Composição e obtenção	3
2.1.2	Propriedades e classificação	4
2.2	ÓLEO VEGETAL	6
2.2.1	Composição	6
2.2.2	Implicações do uso direto de óleos vegetais puros em motores diesel.....	6
2.3	BIODIESEL.....	8
2.3.1	Definição e perspectiva histórica do biodiesel	8
2.3.2	Matérias-primas	10
2.3.3	Tecnologia de produção.....	11
2.3.3.1	Processo de transesterificação.....	11
2.3.3.2	Fatores que afetam a transesterificação	13
2.3.3.3	Pós-tratamento	14
2.3.3.4	Controle de qualidade	15
2.3.3.5	Equipamentos de uma planta produtora.....	17
2.3.4	Aspectos ambientais	17
2.3.5	Aspectos socioeconômicos	20
2.3.6	Aspectos técnicos relevantes	21
2.3.7	Técnicas de medida do teor de biodiesel em óleo diesel.....	23
2.3.8	Programas de produção e uso do biodiesel.....	26
2.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO	29

2.4.1	Princípios básicos	29
2.4.2	Técnica de amostragem por reflectância total atenuada (ATR)	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	AMOSTRAS.....	35
3.2	FORMULAÇÃO DE MISTURAS.....	35
3.3	EQUIPAMENTO.....	36
3.4	MODELO DE CALIBRAÇÃO	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	ATRIBUIÇÕES DE BANDAS NOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO ÓLEO DIESEL E DO BIODIESEL	38
4.2	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA BIODIESEL DE VÁRIAS PROCEDÊNCIAS	40
4.3	PROCEDIMENTO DE QUANTIFICAÇÃO BASEADO NOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA MISTURAS DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL.....	43
4.4	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA MISTURAS ENVELHECIDAS DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL	50
4.5	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA MISTURAS DE ÓLEO VEGETAL EM ÓLEO DIESEL	55
5	CONCLUSÃO	59

1 INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho consiste em desenvolver um procedimento analítico capaz de detectar e medir o teor de biodiesel em óleo diesel. A estratégia adotada para esse empreendimento baseia-se no uso da espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio, ou mais especificamente, na utilização da técnica de reflectância total atenuada em espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier. Essa abordagem procura evidenciar diferenças espectrais úteis, necessárias para o propósito de identificação e quantificação do biodiesel em óleo diesel.

1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Os países naturalmente buscam um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. Parte desse esforço se concentra na diversificação das suas matrizes energéticas através de programas como o de produção e consumo do biodiesel. A cadeia produtiva do biodiesel pode ajudar a reduzir a dependência do petróleo estrangeiro, influenciar positivamente no uso dos combustíveis fósseis, mitigar a emissão de gases do efeito estufa, reduzir a poluição do ar e os riscos relacionados à saúde pública e beneficiar a economia doméstica dos países produtores.

A caracterização e o controle de qualidade são fatores extremamente importantes para o sucesso e a plena aceitação de qualquer programa de produção e uso do biodiesel. Quando realizados da forma adequada combatem adulterações, propiciando a redução dos impactos ambientais indesejáveis e contribuindo na manutenção do desempenho e da durabilidade de motores e sistemas de injeção. Um grande desafio enfrentado nessa área é a obtenção de infraestrutura laboratorial para caracterização e controle de qualidade do biodiesel, pois isso requer investimentos elevados em equipamentos e ensaios. Ademais, para satisfazer às variadas exigências atuais, tornam-se necessárias ações como a adoção de metodologias alternativas e a validação de metodologias para diferentes rotas tecnológicas e diferentes matérias-primas.

Uma vez que se costuma adicionar biodiesel ao óleo diesel de base fóssil em diferentes proporções, estabelecidas por lei, faz-se mister o desenvolvimento de metodologias e instrumentos que sirvam de meio efetivo para a fiscalização e monitoramento da presença e da concentração do biocombustível na mistura. Dentre as potenciais alternativas

metodológicas que podem ser exploradas com essa finalidade encontram-se as resultantes de análises espectroscópicas laboratoriais. Para testes em laboratório existem análises qualitativas e quantitativas baseadas em espectrometria de absorção no infravermelho com vários níveis de sofisticação, dependendo de calibração, treinamento do usuário etc. Para avaliações em campo, cujo único objetivo resida em detectar a presença e o teor de biodiesel em óleo diesel, é vantajoso dispor de um procedimento simples, rápido, barato, consistente e que apresente suficiente grau de precisão.

Comparada a outras técnicas analíticas convencionais, a espectroscopia de infravermelho é segura, rápida, não-destrutiva e de fácil uso, requerendo diminutas quantidades de amostra e podendo dispensar pré-tratamento da mesma. Métodos de calibração univariada ou multivariada são tipicamente usados para estabelecer a relação entre os dados espectrais e a propriedade de interesse da amostra. Essas condições permitiram o desenvolvimento na última década de métodos padronizados para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel. Tais métodos baseados em espectroscopia de infravermelho diferem entre si principalmente pela amostragem empregada (transmitância ou reflectância total atenuada), pela calibração usada (univariada ou multivariada) e pelo tipo de biodiesel a que se aplicam (ésteres metílicos ou etílicos). Outros métodos de calibração estão sendo produzidos e publicados por grupos de pesquisadores, ou estão presentes em instrumentos portáteis. Em alguns casos, torna-se mais interessante usar metodologias diferentes das padronizadas. Nesse panorama, o presente trabalho faz uso de dados de espectroscopia no infravermelho como subsídio para o desenvolvimento de um sensor devotado à medição do teor de biodiesel em óleo diesel.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ÓLEO DIESEL

2.1.1 Composição e obtenção

Destinado a motores de combustão interna com ignição por compressão, o óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, contendo em sua maioria de 10 a 22 átomos de carbono por molécula. É uma fração do petróleo ligeiramente mais densa do que o querosene e destila na faixa entre 250 e 400°C. Diferentes proporções relativas dessas três classes hidrocarbônicas influenciam nas propriedades do combustível final. Compostos que possuem heteroátomos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, estão presentes em pequena quantidade no óleo diesel, mas têm grande influência em certas propriedades do combustível [1, 2].

A partir da exploração bem-sucedida de 1859 na Pensilvânia, o petróleo cru se tornou disponível em quantidade suficiente para impulsionar o desenvolvimento de refinarias visando seu processamento em larga escala. O refino do petróleo concentrou-se inicialmente na obtenção do óleo iluminante (querosene), cuja aplicação se mostrou mais efetiva em comparação à de gorduras animais [3]. Com o tempo, outras frações provenientes da refinação do petróleo foram empregadas como combustível, solvente etc.

O petróleo cru contém centenas de hidrocarbonetos. A refinaria aquece o petróleo cru, e os vapores entram em uma coluna de destilação onde sobem e, conforme são resfriados abaixo de seu ponto de ebulição, condensam. As cadeias longas e complexas de hidrocarbonetos ou suas frações condensam em altas temperaturas, próximas do fundo; os hidrocarbonetos curtos e mais simples condensam em temperaturas mais baixas, nas partes superiores. Processos como o craqueamento e a reforma refinam ainda mais os produtos [4]. No processo inicial de destilação atmosférica obtêm-se, entre outras, as frações denominadas óleo diesel leve e pesado, essenciais para a produção do óleo diesel, às quais podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo, dependendo da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor [5].

É possível a obtenção de óleo diesel sintético a partir de carvão no processo *coal-to-liquid* (CTL), de gás natural no processo *gas-to-liquid* (GTL) e de biomassa no processo *biomass-to-liquid* (BTL). Para criar o combustível no processo CTL, primeiro o carvão é misturado com oxigênio e vapor d'água sob alta temperatura e alta pressão para produzir monóxido de carbono e hidrogênio. O segundo passo, conhecido como síntese de Fischer-

Tropsch, usa um catalisador para transformar o gás em um óleo bruto sintético, que depois será mais refinado. Concomitantemente, ocorre também geração de outras substâncias que podem ser usadas pela indústria química [6]. De modo análogo, os processos GTL e BTL levam à produção de óleo diesel.

2.1.2 Propriedades e classificação

Existe uma série de propriedades críticas do óleo diesel que precisam ser examinadas e controladas para que haja desempenho adequado do motor diesel. Dentre as características aferidas, têm-se a qualidade de ignição, a volatilidade, a densidade, o teor de enxofre, a viscosidade e o escoamento a baixas temperaturas. Todas elas são listadas nas especificações, estabelecidas conforme os critérios adotados por cada país.

A qualidade de ignição é definida pelo tempo de atraso de ignição do combustível no motor – o tempo decorrido entre o início da injeção do combustível na câmara de combustão e o início da combustão. Para medi-la, é utilizado o número de cetano (NC) ou, de modo alternativo, o índice de cetano, que é função da densidade e do ponto de destilação médio, e guarda boa correlação com o NC. Sabe-se que quanto menor o tempo de atraso de ignição, maior é o NC. O NC apropriado para motores diesel, em geral, situa-se na faixa de 40 a 60, e valores fora desse intervalo podem causar problemas operacionais (*e.g.* combustão incompleta, produzindo fumaça adicional e forte ruído característico, chamado batida diesel) [5].

Em termos de volatilidade, as frações mais leves do óleo diesel, isto é, de menor ponto de ebulição, são controladas por questões de segurança, devido ao risco que a inflamabilidade representa para o manuseio, transporte e armazenagem. Já as frações mais pesadas, de maior ponto de ebulição, são controladas pela necessidade de vaporização completa do óleo diesel, quando da injeção na câmara de combustão. Quanto à densidade, se for muito elevada aumenta as emissões indesejáveis, se for baixa demais acarreta perda de potência e problemas de dirigibilidade. Seu valor gira em torno de 850 kg/m^3 , em temperatura ambiente. O teor de enxofre é limitado porque os óxidos de enxofre formados pela combustão do óleo diesel podem ser descarregados na atmosfera ou se transformar em ácidos na câmara de combustão. Viscosidade, ponto de névoa e ponto de entupimento de filtro a frio são propriedades que estão relacionadas ao escoamento em baixas temperaturas e são controladas para permitir bom escoamento, boa lubrificação e boa pulverização [5].

Ao redor do mundo o óleo diesel costuma ser dividido em duas categorias representativas: automotiva e marítima. Ambas com subdivisões para usos específicos, permitindo sua adequação às necessidades ambientais e dos usuários. No Brasil, de acordo com a Resolução ANP nº 42/2009, os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em [7]:

- (a) Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.
- (b) Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

As seguintes nomenclaturas são atribuídas aos óleos diesel A e B, conforme o teor máximo de enxofre:

- (a) Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 50 mg/kg.
- (b) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.
- (c) Óleo diesel A S1800 e B S1800: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 1.800 mg/kg.

Para efeito de discriminação, acrescenta-se corante vermelho ao óleo diesel S1800. Os óleos diesel com menor teor de enxofre são normalmente utilizados nas regiões com as maiores frotas em circulação e condições climáticas adversas à dispersão dos gases resultantes da combustão.

Outros tipos de óleo diesel automotivo podem ser encontrados, como o óleo diesel aditivado e o de referência. O aditivado é um combustível com características otimizadas que contém um pacote multifuncional de aditivos. Os aditivos usados em óleo diesel têm múltiplos propósitos que podem ser agrupados em quatro categorias principais: melhoria do desempenho do motor (melhoram o número de cetano, limpam os bicos injetores, lubrificam peças e suprimem fumaça); melhoria da manipulação do combustível (têm ação antiespumante, inibem o congelamento de água, melhoram as propriedades em baixas temperaturas e reduzem o arraste); melhoria da estabilidade do combustível (antioxidantes, estabilizadores e dispersantes); e controle de contaminantes (biocidas, inibidores de corrosão, e compostos que quebram emulsões). O óleo diesel de referência é destinado especialmente às

companhias montadoras de veículos a óleo diesel, que o utilizam para a homologação de motores nos ensaios de consumo, desempenho e emissões [1, 5].

No caso marítimo, subgrupos de óleo diesel como o marítimo comercial e o especial para a Marinha são disponibilizados. Destes, o primeiro, que tem emprego em motores diesel de embarcações marítimas, difere do óleo diesel automotivo comercial por apresentar especificação do ponto de fulgor julgada mais segura para os propósitos marítimos. O tipo especial é produzido para atender necessidades militares, apresentando características mais rígidas de ignição, volatilidade, escoamento a baixas temperaturas e teor de enxofre, devido às condições adversas de seu uso [5].

2.2 ÓLEO VEGETAL

2.2.1 Composição

Óleos vegetais e gorduras animais constituem-se basicamente de triglicerídios, que são formados por ésteres de glicerol com três ácidos graxos de cadeia longa. Entre os ácidos graxos mais comuns estão o palmítico, o esteárico, o oleico, o linoleico e o linolênico. Ácidos graxos menos comuns podem compor fração apreciável do óleo, como no caso da colza (ácido erúcido) e da mamona (ácido ricinoleico). As diferenças entre os tipos de óleos e gorduras devem-se aos diferentes perfis de ácidos graxos que cada um possui. Dessa maneira, as propriedades físicas e químicas dos óleos, das gorduras e dos ésteres que deles derivam variam com o perfil de ácidos graxos [8].

2.2.2 Implicações do uso direto de óleos vegetais puros em motores diesel

Testes demonstrando o uso de óleos vegetais como combustível em motores diesel ocorreram já nos primeiros anos de aplicação dos mesmos. Contudo, desde o início, o desenvolvimento do motor diesel pautou-se pela disponibilidade do petrodiesel. Durante esse período, reuniu-se grande conhecimento empírico que serviu de base para as especificações modernas do óleo diesel. Apenas em momentos de crise na indústria do petróleo é que o interesse pelo combustível alternativo oriundo de material renovável assumiu maior vulto [9]. Fatores tanto de ordem técnica quanto econômica limitaram a aplicação potencial dos triglicerídios e seus derivados como combustível para motores diesel.

Características desejáveis como boas propriedades ignitoras suscitam o interesse na utilização dos óleos vegetais em motores diesel. Entre as vantagens dos óleos vegetais que

podem ser referidas estão a natureza líquida, o elevado conteúdo energético, a pronta disponibilidade e o caráter renovável. Por outro lado, a alta viscosidade, a baixa volatilidade e a alta reatividade das cadeias hidrocarbônicas insaturadas (sobretudo as poli-insaturadas) constituem problemas que merecem consideração especial [10].

Os problemas primários associados com o uso direto de óleo vegetal como combustível em motores de combustão interna com ignição por compressão são causados pela alta viscosidade do combustível. Tomando por base a mesma temperatura, a viscosidade cinemática de óleos vegetais comuns é uma ordem de grandeza superior à do óleo diesel. Em 40°C, por exemplo, a viscosidade cinemática do óleo diesel situa-se ao redor de 2,7 mm²/s, e de óleos comuns está no intervalo entre 27 e 54 mm²/s, e a do óleo de mamona é cerca de 297 mm²/s. Quando são usados óleos vegetais como combustível em motores de ignição por compressão, o valor demasiado grande da viscosidade altera os padrões e a duração da pulverização do combustível pelo injetor, adiciona sobrecarga aos sistemas de injeção de combustível, resulta em combustão incompleta e produz diluição do óleo lubrificante do motor. Em adição, a polimerização dos glicerídios durante o processo de combustão resulta em depósitos indesejáveis sobre pistões, injetores de combustível, válvulas e outras partes do motor. Os glicerídios, comparativamente ao óleo diesel, também experimentam significativa degradação devida à oxidação, gerando compostos que podem levar à obstrução dos filtros de combustível. A maior viscosidade e a diferente composição química dos óleos vegetais comprometem a sua aplicação em motores diesel a ponto de reduzir o desempenho e a vida útil do motor, e aumentar os custos de manutenção e a quantidade de certas substâncias tóxicas nas emissões de descarga do motor [11]. No que concerne à questão da utilização de óleos vegetais diluídos em óleo diesel, os resultados são confusos e, de maneira geral, evidenciam problemas no motor similares aos encontrados com o uso de óleo vegetal puro.

Por tudo isso, o motor precisa ser mais ou menos modificado, de acordo com o tipo de óleo e as condições de uso envolvidas. Os motores devotados ao emprego de óleos vegetais, construídos por empresas especializadas, mostram bom desempenho quando abastecidos com óleos vegetais de diferentes composições [12]. Muito embora existam motores e queimadores para calefação capazes de empregar óleo vegetal puro, a vasta maioria dos motores diesel existentes requer combustível com menor viscosidade, consoante as especificações do óleo diesel convencional.

Inúmeros estudos sobre modificações físicas ou químicas de óleos vegetais foram produzidos com a finalidade de suplantarem o problema da alta viscosidade. Usando-se óleo vegetal aquecido, verifica-se melhor operação do motor, mas ainda podem existir problemas

decorrentes do caráter poli-insaturado do óleo. Óleos vegetais comuns precisam ser aquecidos até 145°C para terem a viscosidade cinemática com valor próximo ao do óleo diesel em 40°C [13]. A redução da viscosidade dos triglicerídios pode ser obtida através da produção de ésteres monoalquílicos, da formação de microemulsões, das misturas com solventes e por meio da pirólise. O método de redução da viscosidade que tem alcançado maior popularidade atualmente é a conversão dos triglicerídios em ésteres monoalquílicos, que têm cerca de um terço do peso molecular dos triglicerídios de origem.

2.3 BIODIESEL

2.3.1 Definição e perspectiva histórica do biodiesel

Tecnicamente, define-se biodiesel como um combustível, sucedâneo do óleo diesel, formado por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. O biodiesel pode ser usado em qualquer concentração com o óleo diesel de petróleo nos motores diesel atuais, com pouca ou nenhuma modificação [14]. Assim, convencionou-se rotular as misturas de biodiesel em óleo diesel com a letra maiúscula B seguida por um valor numérico no intervalo de 0 a 100 que representa o percentual volumétrico de biodiesel na mistura. As notações B0 e B100 designam respectivamente o óleo diesel e o biodiesel. A expressão B5, por exemplo, refere-se à mistura cujo volume contém 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel.

Demonstrações públicas do emprego de óleos vegetais em motores de ignição por compressão remontam ao início do século XX. Um motor diesel, produzido pela companhia francesa Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado na Exposição de Paris em 1900. A utilização de óleo vegetal no motor diesel foi testada por solicitação do governo francês com a intenção de estimular a autossuficiência energética nas suas colônias do continente africano, minimizando os custos relativos às importações de carvão e combustíveis líquidos. O óleo selecionado para os testes foi o de amendoim, cuja cultura era abundante nos países de clima tropical. Embora o pequeno motor tivesse sido produzido para funcionar com óleo mineral de petróleo, operou sem qualquer modificação com óleo vegetal, apresentando desempenho satisfatório [15].

O uso de óleos vegetais para prover colônias tropicais pertencentes a países europeus, especialmente as da África, com certo grau de autossuficiência energética, é citado na literatura até a década de 1940. Países como Bélgica, França, Itália, Reino Unido e Alemanha

tinham interesse no tema da independência energética. Óleos vegetais também foram usados como combustíveis emergenciais e para outros propósitos durante a Segunda Guerra Mundial. Cumpre destacar o importante papel exercido pela Bélgica e sua antiga colônia, o Congo Belga. Uma patente belga obtida em 1937 por G. Chavanne, da Universidade de Bruxelas, constitui o primeiro relato sobre o que hoje é considerado biodiesel. Ela descreve o uso de ésteres etílicos de óleo de palma (embora outros óleos e ésteres metílicos sejam mencionados) como combustível para motores diesel. Esses ésteres foram obtidos mediante transesterificação do óleo com catálise ácida. Após isso, publicou-se em 1942 um extenso relatório concernente à produção e uso de éster etílico de óleo de palma como combustível, onde se descreveu provavelmente o primeiro teste de ônibus urbano operando com biodiesel – experiência realizada em linha comercial de passageiros, passando por Bruxelas, no verão de 1938. Na Europa o biodiesel começou a ganhar expressão nos anos 1980, quando a Áustria iniciou a produção de biodiesel por meio de cooperativas agrícolas. Ao longo dos anos 1990, plantas de escala industrial do biodiesel foram abertas em diversos países europeus. O termo “biodiesel” aparece na literatura científica pelo menos desde 1988 quando um artigo chinês, sumariado na publicação *Chemical Abstracts*, abordou as propriedades de um “bio-diesel” produzido com óleo de algodão [15, 16].

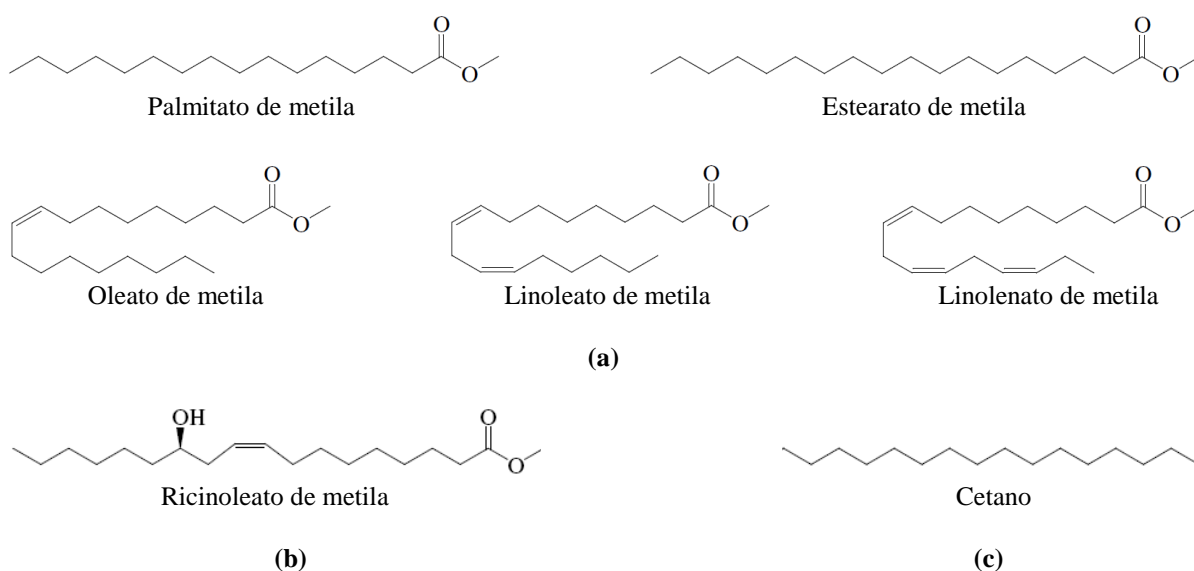


Figura 1. (a) Ésteres metílicos prevalentes no biodiesel obtido de oleaginosas como soja, girassol e palma. (b) Éster metílico abundante no biodiesel proveniente de óleo de mamona. (c) Componente nobre do óleo diesel.

Em se considerando a composição química, convém mencionar o fato de o biodiesel ser formado preponderantemente por menos de uma dezena moléculas diferentes, que seguem

o perfil de ácidos graxos dos triglicerídios de origem. Com efeito, uma mistura de até cinco moléculas distintas pode representar a quase totalidade da massa do biodiesel que vem sendo disponibilizado comercialmente (Figura 1a). Há situações em que o biodiesel contém fração substancial de ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos raros, como se observa no caso do biodiesel procedente do óleo de mamona, onde abundam ésteres monoalquílicos resultantes do ácido ricinoleico (Figura 1b). O óleo diesel, por outro lado, é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que pode conter centenas de moléculas diferentes, uma das quais aparece na Figura 1c.

2.3.2 Matérias-primas

Há uma extensa lista de fontes renováveis de ácidos graxos que podem ser, no momento oportuno, aproveitadas na cadeia produtiva do biodiesel. De modo geral, é possível agrupá-las em óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais. Óleos vegetais são provenientes da exploração de culturas oleaginosas, sejam elas temporárias, como é o caso da soja, colza, girassol, mamona, amendoim e algodão, ou perenes, como é o do dendê, babaçu e pinhão-manso. No âmbito das fontes animais de glicerídios, figuram em destaque o sebo bovino e as gorduras suína e aviária. Os resíduos graxos, por seu turno, originam-se da cocção de alimentos, de esgotos, e de alguns processos industriais. Ademais, também é possível a extração de óleos naturais presentes na biomassa de organismos como algas, bactérias e fungos. Algumas espécies de algas são ideais para a produção de biodiesel devido ao seu alto conteúdo de óleo e ao seu desenvolvimento extremamente rápido [17]. Além do óleo natural, a biomassa das algas fornece frações de proteínas e de carboidratos, que têm aplicações diversas em áreas como a produção de ração animal, combustíveis etc.

Por todo mundo, os materiais graxos com maior emprego na produção do biodiesel são óleos vegetais refinados. A experiência internacional na produção industrial do biodiesel tem recaído sobre o uso dos óleos de soja, colza e girassol [18]. Os insumos para esse biocombustível são escolhidos de acordo com a disponibilidade geográfica. Assim, nos Estados Unidos a opção é pelo óleo de soja, na União Europeia pelo óleo de colza, e em países tropicais pelo óleo de palma. Com efeito, estão envolvidos óleos vegetais cuja extração industrial ocorre em maior quantidade.

O Brasil tem propensão para produção em larga escala de combustíveis renováveis graças a uma confluência favorável de fatores, tais como condições edafoclimáticas apropriadas, grandes extensões de terras agricultáveis para expansão agrícola e

disponibilidade de água. Entre as matérias-primas oleaginosas mais promissoras para o Brasil, no presente, estão a soja, a mamona e o dendê. Mas existe ainda um grande potencial a ser explorado. No contexto da produção brasileira de óleos vegetais a participação mais substancial corresponde ao óleo de soja [19]. Sendo assim, o óleo de soja é o principal material graxo empregado na fabricação do biodiesel, conforme ilustra a Figura 2.

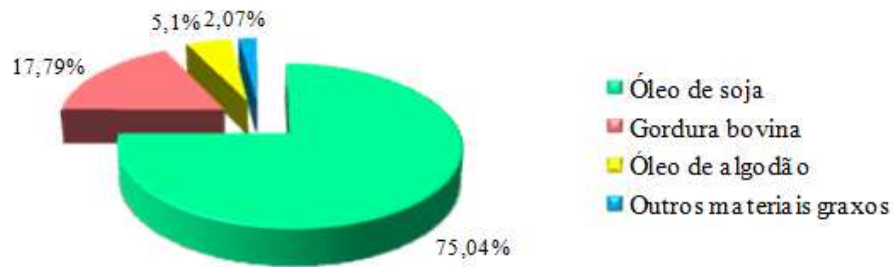


Figura 2. Materiais graxos usados para a produção de biodiesel no Brasil [20].

A diversidade de matérias-primas oleaginosas é um fator importante que requer o fortalecimento das pesquisas agrônomicas e tecnológicas. Aspectos que devem ser levados em consideração incluem teor de óleo, qualidade do farelo e torta, produção por unidade de área, atendimento a diferentes sistemas produtivos, ciclo da planta (sazonalidade), condições edafoclimáticas favoráveis, conhecimento do sistema de produção, ocupação do solo, teor de ácidos graxos específicos, complexidade do processo de extração, presença de materiais indesejáveis no óleo e valor agregado de co-produtos.

2.3.3 Tecnologia de produção

2.3.3.1 Processo de transesterificação

Transesterificação, também denominada alcoólise, é uma reação de amplo emprego em processos industriais. Desde 1846, quando Rochleder descreveu a etanolise do óleo de mamona para a produção de glicerol, a alcoólise tem sido objeto de muitas investigações. No período da Segunda Guerra Mundial houve alta demanda por glicerol para a produção de explosivos, o que gerou forte motivação para remoção do glicerol durante a produção de sabão e ensejou o registro de patentes sobre técnicas modernas de transesterificação [8, 21].

A transesterificação ou alcoólise faz parte de uma importante classe de reações orgânicas, envolvendo adição ou troca de radicais alquila no resíduo carboxila de ácidos graxos. É uma reação reversível que envolve a substituição do grupamento alquila de um éster por outro, através da interação de um éster e um álcool [22]. E, frequentemente, designada pelo nome do álcool substituinte, seguido da terminação *ise*: metanólise, etanólise, propanólise, glicerólise etc.

Na transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais para fabricação do biodiesel, o triglicerídio reage com um álcool de cadeia curta (tipicamente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (tipicamente base ou ácido forte), produzindo glicerol e uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel), como ilustra a Figura 3. O processo global corresponde a uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que são formados diglicerídios e monoglicerídios como intermediários [23]. A transesterificação ocorre essencialmente pela mistura dos reagentes. No entanto, a presença do catalisador acelera sobremaneira o ajuste do equilíbrio. Excessos estequiométricos de álcool reagente são necessários para a obtenção de maiores rendimentos em ésteres monoalquílicos, mediante deslocamento do equilíbrio químico [24]. Outra forma de aumentar o rendimento reacional consiste em conduzir a reação por etapas, com remoção do glicerol entre elas.

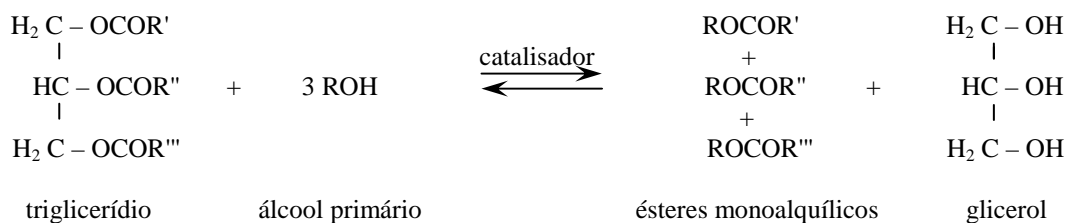


Figura 3. Transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais [24].

A escolha de uma rota tecnológica para a produção do biodiesel é uma função da capacidade desejada, do tipo e da qualidade da matéria-prima, da recuperação do álcool e do catalisador etc. Vários fatores têm contribuído para que a transesterificação em meio alcalino, especialmente com metanol, seja o processo atual dominante na produção comercial do biodiesel. Entre eles figuram os seguintes: a baixa temperatura (65°C) e a baixa pressão (20 psi) de processamento; a alta conversão (98%) com tempo de reação e reações laterais mínimos; a conversão direta para ésteres metílicos sem nenhum passo intermediário; e o fato de não serem necessários materiais de construção exóticos [14].

A título de exemplo, em um processo comum de produção do biodiesel são usados os seguintes percentuais de insumos em relação à massa total: 87% de óleo vegetal, 12% de álcool e 1% de catalisador. Como resultado final do processo, são obtidas as seguintes proporções de produtos: 86% de ésteres monoalquílicos, 9% de glicerina, 4% de álcool e 1% de fertilizante [14].

2.3.3.2 Fatores que afetam a transesterificação

Vários parâmetros precisam ser controlados para que a reação de transesterificação ocorra satisfatoriamente. Leva-se em conta a pureza dos reagentes (grau de refinamento, umidade e ácidos graxos livres), razão molar entre álcool e óleo vegetal, tipo e concentração de catalisador, temperatura, pressão, tempo de reação e agitação da mistura reacional. O critério para estabelecer o melhor conjunto de parâmetros consiste em otimizar a reação no contexto da cadeia produtiva do biodiesel. Em processos tradicionais de batelada, envolvendo a produção de ésteres metílicos, são empregados óleos vegetais refinados, excesso estequiométrico de álcool de 100%, 0,5% a 1% de catalisador básico e temperatura ao redor de 60°C. Com esses e alguns outros ajustes, rendimentos expressivos são alcançados em 1 h.

O óleo vegetal pode ser obtido bruto, degomado ou refinado. Rendimentos maiores na produção de biodiesel são obtidos com óleos refinados. Como regra geral, quanto maior a pureza em triglicerídios da matéria-prima, maior é seu custo e mais fácil é convertê-la em biodiesel. Quanto menor o custo da matéria-prima, mais difícil e mais caro é convertê-la em biodiesel. Matérias-primas adequadas para processos com catálise básica requerem teores de ácidos graxos livres preferivelmente menores que 0,5%. Ácidos graxos livres desativam o catalisador, criam sabão e liberam água quando são convertidos em ésteres. A umidade da matéria-prima também deve ser preferivelmente inferior a 0,5% [8].

A temperatura usada na alcoólise varia com a natureza dos reagentes envolvidos e outras considerações, e particularmente com a natureza do catalisador. Embora a alcoólise alcalina de óleos vegetais seja normalmente conduzida perto do ponto de ebulição do álcool, estudos demonstram que é possível realizá-la à temperatura ambiente [21]. Na metanólise do óleo de soja refinado com 1% de hidróxido de sódio e com excesso estequiométrico de 100% de álcool, a temperatura de 60°C permite conversão de 94% em 6 min [25]. O uso de temperaturas superiores deve ser acompanhado das devidas modificações de pressão no reator, dado que a reação de alcoólise é conduzida com reagentes líquidos.

O catalisador precisa assegurar que a reação de transesterificação seja suficientemente rápida para que tenha aplicação prática. Na transesterificação podem ser empregados diferentes tipos de catalisadores. Para a produção do biodiesel, a catálise homogênea é a mais comum, sobretudo a alcalina ou básica. As principais bases utilizadas são: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio [26]. Com catálise ácida, tempos de reação de 3 a 48 h são relatados, exceto quando as reações são conduzidas em condições de temperatura e pressão elevadas [25]. Enquanto as reações com catálise básica têm tempos típicos entre 5 min e 1 h, as reações com catálise ácida são consideradas lentas para processamento industrial. Além disso, requerem grandes excessos estequiométricos de álcool para rendimentos significativos. Geralmente, reações com catálise ácida são usadas para converter ácidos graxos livres em ésteres, como um pré-tratamento para matérias-primas ricas em ácidos graxos livres. Neste caso de esterificação, tempos de reação entre 10 min e 2 h são reportados. Em tempos recentes, tem ganhado proeminência a busca por catalisadores heterogêneos, porque seu emprego em reações de transesterificação é capaz de gerar simplificação e economia nas etapas de pós-tratamento dos produtos (separação e purificação). Contudo, dificuldades relacionadas a condições extremas de reação, baixo rendimento em ésteres e tempo elevado de reação, ainda precisam ser superadas [26].

A transesterificação pode ocorrer sem o auxílio de catalisador, mas a temperatura e a pressão exigidas precisam ser altas para que seja viável. O método do metanol supercrítico, sem catalisador, tem efetividade e proporciona conversão superior a 95% dentro de 4 min, ao se empregar temperatura de 350°C, pressão na faixa de 30 MPa e razão molar metanol/óleo de 42/1 [27]. Óleos e gorduras disponíveis comercialmente podem encerrar quantidade ponderável de ácidos graxos livres, que reagem com catalisador alcalino e formam produtos saponificados no curso da transesterificação. No processo convencional procede-se a uma purificação que consome tempo significativo e aumenta os custos de produção. A purificação dos produtos depois da reação de transesterificação com metanol supercrítico é muito mais simples e ambientalmente correta, em comparação com o método convencional, no qual todo o catalisador e todos os produtos saponificados devem ser removidos da mistura de ésteres.

2.3.3.3 Pós-tratamento

A separação entre éster e glicerol é tipicamente o primeiro passo da recuperação do produto em muitos processos. Baseia-se na baixa solubilidade do éster no glicerol e na diferença de densidade dos dois. A presença de álcool primário em qualquer das duas fases

afeta a solubilidade do éster no glicerol. A agitação da mistura reacional é geralmente diminuída do início para o fim da reação, com a finalidade de reduzir o tempo requerido para a separação de fase. Para acelerar a separação de fase, o pH deve estar o mais próximo da neutralidade. A presença de quantidades significativas de glicerídios na mistura final pode levar à formação de uma camada de emulsão na interface éster/glicerol. Sistemas de decantação e de centrifugação são usados no processo de separação.

O principal propósito da etapa de lavagem do éster é remover os sabões formados durante a reação de transesterificação. A água da lavagem também é usada como meio de transporte do neutralizador, e para remover glicerol livre residual e álcool primário. Após as lavagens, processos eficientes de secagem são necessários para que a quantidade de água no biodiesel atenda às especificações.

Nessa fase da produção do biodiesel costumam ser empregados outros tratamentos que envolvem materiais que absorvem seletivamente, sendo capazes de reduzir os níveis totais de glicerídios e glicerol. Tratamentos que filtram partículas e que eliminam cores, odores e enxofre são necessários em certos casos. Faz-se necessária, em determinadas situações, a aplicação de aditivos com o objetivo de melhorar as características para uso em baixas temperaturas, para melhorar a estabilidade (antioxidantes) etc.

A recuperação do álcool usado em excesso é necessária para viabilizar economicamente a reação e para evitar problemas com lançamento de efluentes. Na produção do biodiesel são consumidas grandes quantidades de água, de modo que o tratamento interno da água residual e sua reciclagem precisam ser considerados. O glicerol é recuperado e parcialmente refinado como um co-produto economicamente rentável do processo de produção do biodiesel. O glicerol cru é usualmente de alta qualidade quando óleos vegetais refinados de boa qualidade são usados como matéria-prima; no entanto, o processamento de óleos reciclados e de baixa qualidade para a produção de biodiesel, resulta em glicerol cru de menor qualidade, contendo várias impurezas que são de difícil remoção no processo de refino. Isso afeta os preços do produto e a produção de glicerol de qualidade comercial aceitável [8].

2.3.3.4 Controle de qualidade

A relativa simplicidade da produção do biodiesel a partir de matérias-primas comuns contrasta com a dificuldade de manter os padrões de alta qualidade desse combustível para utilização em motores diesel modernos. O biodiesel pode conter contaminantes em quantidades inaceitáveis devido à transesterificação incompleta e/ou à purificação

insuficiente. Os padrões de qualidade do combustível limitam o teor de materiais, tais como glicerol livre e total, água, ácidos graxos livres e álcool residual. A presença de níveis excessivos desses contaminantes no biodiesel leva à deterioração do combustível durante a estocagem, e também a problemas operacionais significativos como depósitos no motor. Se estiverem presentes no biodiesel em quantidades excessivas, os glicerídios causam coqueamento, a água causa corrosão e crescimentos biológicos (formação de impurezas sólidas), o metanol provoca inchamento de elastômeros e corrosão de alumínio, a glicerina produz inchamento de filtros de combustível com consequências similares às do entupimento por formação de sabão, e íons alcalinos e alcalinos terrosos formam sabão na presença de ácidos graxos livres [28]. Os padrões de qualidade necessitam assegurar, entre outras coisas, que a reação foi completa, que a glicerina, o catalisador e o álcool foram removidos. Vários métodos analíticos foram desenvolvidos nos últimos anos para monitorar a alcoólise e analisar o seu resultado. Entre os métodos analíticos de grande importância para o biodiesel estão os cromatográficos e os espectroscópicos. Com o intuito de gerar informações pormenorizadas, os métodos são combinados (métodos “hifenizados”) em determinadas ocasiões, ainda que isso implique custos adicionais [29].

A análise das várias impurezas do biodiesel em testes industriais básicos é realizada geralmente por cromatografia gasosa (GC). A GC é capaz de prover informação qualitativa e quantitativa sobre os contaminantes do biodiesel, de modo altamente confiável [30]. Métodos concorrentes, que apresentam a vantagem de reduzir o tempo de análise, comparativamente à GC, empregam a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Nesse contexto, encontram-se procedimentos com HPLC para estudo de conversão da reação e determinação do teor de glicerídios e ésteres metílicos; para determinação da quantidade de glicerol livre e de álcool residual; e para quantificação de impurezas e estudo cinético da reação. Métodos de análise simultânea dos produtos da transesterificação – glicerídios, glicerol e ésteres metílicos –, usando cromatografia de permeação em gel (GPC), representam outra possibilidade [31].

Métodos espectroscópicos são cada vez mais utilizados com o propósito de controlar a qualidade de substâncias. Um exemplo é a aplicação da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR) na determinação do rendimento da reação de transesterificação. A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) serve também como exemplo, sendo valiosa por diversas razões: facilidade operacional, rapidez de medida, caráter não-destrutivo, acurácia e confiabilidade. Ela tem sido usada rotineiramente em análises da composição de ácidos graxos em oleaginosas, além de encontrar outras aplicações no campo dos óleos e das gorduras. Demonstrou-se que é possível monitorar a alcoólise com espectroscopia NIR,

auxiliada por sonda de fibra óptica. Foram relatadas as diferenças entre os espectros NIR dos óleos vegetais (óleo de soja) e dos seus ésteres metílicos, assim como resultados sobre o uso potencial dessas diferenças espectrais para monitoramento da progressão e do ponto de encerramento da transesterificação. Embora o método baseado em espectroscopia NIR seja menos sensível que a GC na quantificação de determinados componentes, ele proporciona uma avaliação mais rápida e fácil da qualidade do biodiesel. O uso da espectroscopia NIR, como alternativa à GC, de certo modo contribui para encurtar o processo analítico e reduzir custos [32]. Há também estudos que reportam a utilização de procedimentos baseados na espectroscopia de infravermelho médio (FTIR), como o que apresenta um método analítico desenvolvido para leitura de rendimento durante a etanolise do óleo de soja degomado. Entre as vantagens inerentes dessa técnica, destaca-se a facilidade de implementação do procedimento para monitoramento *on line* de sistemas produtivos [33].

2.3.3.5 Equipamentos de uma planta produtora

Uma planta básica de produção de biodiesel inclui reatores (de bateladas ou contínuos), bombas, centrífugas, colunas de destilação e outros componentes como tanques de armazenagem. Para controle do processo são imprescindíveis sensores de temperatura, pressão, nível e fluxo. As variáveis-chave que determinam a conversão e a seletividade no reator são temperatura, pressão, tempo de reação e grau de agitação. Em geral, sistemas de bateladas são empregados em plantas de pequena capacidade e que utilizam matéria-prima de qualidade variada. Sistemas contínuos costumam ser usados em plantas de produção em larga escala e que utilizam matéria-prima de qualidade uniforme. O laboratório de controle de qualidade é um elemento essencial para qualquer instalação de produção do biodiesel [8]. Faz-se necessária a instrumentação apropriada para caracterização e aceitação de matérias-primas, verificação do atendimento às especificações, monitoramento da qualidade do co-produto (glicerol), e monitoramento das correntes efluentes do processo.

2.3.4 Aspectos ambientais

A substituição total ou parcial do óleo diesel convencional pelo biodiesel pode ajudar na redução dos impactos indesejáveis que a cadeia de produção e consumo do combustível de base fóssil causa aos ecossistemas. Em particular, o uso do biodiesel tem a capacidade de auxiliar na mitigação das emissões atmosféricas de veículos automotores, as quais contribuem

para a desestabilização do clima e para a deterioração da qualidade do ar. O biodiesel é caracterizado como uma substância renovável, biodegradável e não-tóxica. Estima-se, com base em avaliações de seu ciclo de vida global, que permita uma redução de 79% na geração de águas residuais e de 96% na geração de resíduos sólidos perigosos, em comparação com o petrodiesel [34].

Dados científicos sugerem que o aquecimento global decorre da emissão de gases de efeito estufa numa escala sem precedentes. A temperatura média de superfície global aumentou cerca de 0,75°C durante o período que conta com medidas instrumentais extensivas, a partir do final do século XIX. A maior parte do aquecimento, cerca de 0,5°C, ocorreu após 1950, num período em que se deu 70% do aumento antropogênico de gases de efeito estufa. O mais importante gás de efeito estufa produzido pelo homem é o CO₂, proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) [35]. Durante 2004 as emissões globais de dióxido de carbono provenientes da combustão de combustíveis fósseis foram da ordem de 26,6 bilhões de toneladas. O petróleo foi responsável por 39,9% desse valor, enquanto o carvão respondeu por 40,0% e o gás natural por 19,8% [36]. Processos naturais de absorção de CO₂ pelos oceanos e continentes removem apenas cerca de 50 a 60% das emissões antropogênicas [37].

De acordo com a estequiometria da combustão completa de hidrocarbonetos, são produzidos 3,11 kg de CO₂ e 1,35 kg de H₂O para cada quilograma de óleo diesel usado na combustão (admitindo-se que o óleo diesel seja formado inteiramente por C₁₆H₃₄). Testes típicos de emissões mostram que a queima de 1 kg de óleo diesel libera 3,72 kg de CO₂. Para o caso do biodiesel, as emissões de descarga de CO₂ por unidade de energia gerada são similares às do óleo diesel [38]. Porém, enquanto a utilização do óleo diesel de origem fóssil emite dióxido de carbono que foi removido da atmosfera em eventos que duraram milhões de anos, a cadeia de produção e consumo do biodiesel emite dióxido de carbono que foi absorvido da atmosfera em época recente pela biomassa utilizada como matéria-prima. Esta rápida reciclagem do CO₂ sugere que o ciclo de vida do biodiesel não afeta o equilíbrio dinâmico de escala geológica dos fluxos de CO₂. Levando-se em conta o ciclo de vida integral dos combustíveis, constata-se que o biodiesel produzido com óleo de soja e metanol diminui em até 78% as emissões de CO₂ associadas ao petrodiesel. As emissões líquidas de CO₂ neste ciclo de vida do biodiesel não chegam a ser nulas porque combustíveis fósseis continuam sendo usados em determinadas etapas da cadeia de produção do biodiesel, como é o caso do metanol e dos fertilizantes oriundos do gás natural. Conforme atestam estudos sobre ciclo de

vida, o biodiesel ainda permite uma redução de quase 3% nas emissões de metano, em comparação com o petrodiesel [34].

A Figura 4 mostra o impacto médio do biodiesel sobre as emissões de descarga de motores diesel que são reguladas por lei, conforme análise estatística desenvolvida por agência internacional, a partir de um conjunto selecionado de 39 estudos pertinentes [39]. Em relação às emissões de escape, observa-se que a substituição integral do petrodiesel pelo biodiesel tem capacidade de promover um decréscimo de 67% nos níveis de hidrocarbonetos totais, de 48% nos níveis de monóxido de carbono e de 47% nos de material particulado. Em contrapartida, as emissões de óxidos de nitrogênio podem aumentar em até 10%. Mas é possível diminuir as emissões de NO_x com o uso de tecnologias para redução de NO_x e com ajustes no *timing* do motor. Óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e certos hidrocarbonetos são precursores do ozônio troposférico e do *smog*, relevantes poluentes secundários de formação localizada e de variação diurna. O potencial para formação de ozônio das emissões de hidrocarbonetos específicos do biodiesel é 50% menor que o medido para o óleo diesel [14].

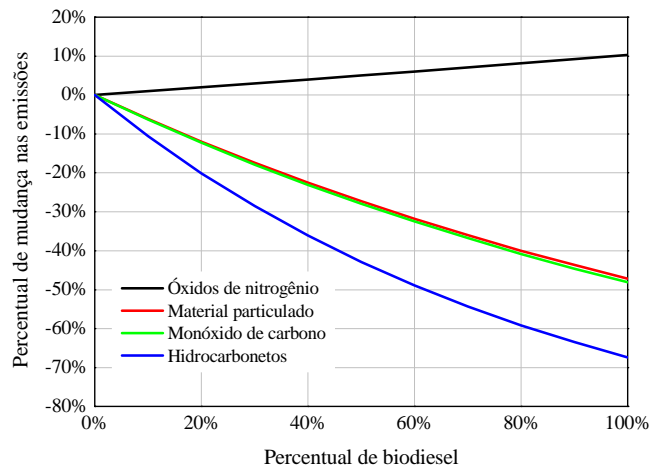


Figura 4. Efeito do biodiesel sobre as emissões associadas ao óleo diesel [39].

Diferentemente do que acontece com o óleo diesel convencional, o conteúdo de compostos aromáticos no biodiesel é essencialmente nulo. As emissões provenientes da combustão do biodiesel, ao serem comparadas com as da combustão do petrodiesel, apresentam níveis inferiores de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nitrados (nPAH), considerados compostos de grande potencial carcinogênico. Testes mostram que há redução média de 80% nos níveis de

PAH, e de 90% nos de nPAH. Além disso tudo, por ser virtualmente livre de enxofre, o biodiesel não contribui na produção dos danosos compostos de enxofre que são encontrados nas emissões do óleo diesel [14].

Como o biodiesel é capaz de contribuir na mitigação das emissões de gases de efeito estufa, sua participação nos desdobramentos de acordos internacionais sobre o clima reveste-se de grande importância. Porém, mudanças significativas no sentido de proteger o meio ambiente e a estabilidade do clima vão depender também do perfil da frota e da manutenção dos veículos, do comportamento dos motoristas, da escala e da intensidade de uso e da gestão de mobilidade.

2.3.5 Aspectos socioeconômicos

A produção do biodiesel é uma oportunidade para a geração de empregos de forma espacialmente desconcentrada e para promover a fixação das populações ao seu hábitat, em especial pela agregação de valor na cadeia produtiva e integração às diferentes dimensões do agronegócio. No Brasil, a experiência acumulada com a produção e o consumo do etanol automotivo possibilita que erros possam ser evitados na cadeia produtiva do biodiesel.

A viabilidade de mercado do biodiesel depende muito de políticas de suporte governamentais. Subsídios, renúncia fiscal e outros mecanismos de suporte são legítimos em função de uma política energética de desenvolvimento. Além disso, devem ser consideradas as externalidades positivas como meio ambiente local, clima global, geração e manutenção de emprego e balanço de pagamentos. Em países europeus como a Alemanha, devido à tributação elevada sobre o óleo diesel fóssil, o biodiesel tornou-se competitivo, sobretudo pela isenção de tributos na cadeia produtiva. No caso dos Estados Unidos, a carga tributária sobre o petrodiesel é inferior, de tal ordem que a renúncia fiscal é insuficiente para que o preço do biodiesel rivalize com o do petrodiesel. São, então, adotados incentivos diretos à produção e ações que determinam um nível mínimo de consumo do biocombustível.

Os custos de produção do biodiesel dependem essencialmente do custo da matéria-prima e dos custos de processamento industrial. Em geral, o custo do óleo vegetal corresponde a cerca de 85% do custo do biodiesel, quando este é produzido em plantas de alta capacidade. Existem alguns contextos onde a viabilidade econômica do biodiesel é irrefutável. O custo do óleo diesel de petróleo em regiões mais distantes das bases de distribuição, tanto para uso em veículos quanto em máquinas e equipamentos agrícolas e também para a geração

de energia elétrica é muito elevado e, nesses casos, o biodiesel produzido localmente é bastante competitivo [40].

Talvez o passo mais importante rumo a uma economia energeticamente sustentável seja a instituição de esquemas de mercado que façam os preços dos combustíveis fósseis refletir seu custo social. O uso de carvão, petróleo e gás natural impõe um gigantesco ônus para a sociedade, na forma de custos com o tratamento de doenças causadas pela poluição atmosférica, de gastos militares para assegurar suprimentos de petróleo, de danos ambientais das operações de extração e de impactos econômicos potencialmente devastadores do aquecimento global.

2.3.6 Aspectos técnicos relevantes

O biodiesel pode ser misturado ao óleo diesel convencional em qualquer proporção e o combustível resultante usado em motores diesel com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação. No entanto, o teor de biodiesel autorizado para uso depende de fatores como a disponibilidade do biodiesel e a diligência em manter as características operacionais do motor diesel. O impacto das mudanças é geralmente proporcional à fração de biodiesel usada. À vista disso, fabricantes de veículos, motores e sistemas de injeção concebidos e aplicados para óleo diesel convencional, consideram mais razoável empregar biodiesel adicionado ao petrodiesel em proporções pequenas de até 5%. Pesquisas de avaliação do uso de biodiesel misturado ao óleo diesel em diversas proporções, envolvendo motores diesel de injeção direta, sugerem uma taxa de desgaste normal dos motores [41].

Da perspectiva atual, motores diesel leves e pesados necessitarão de um pós-tratamento ativo de gases de escape com a adoção de leis mais rigorosas sobre emissões poluentes. A sonda lambda, cuja função é gerar um sinal elétrico para que a unidade de comando possa variar a quantidade de combustível injetado, garantindo uma mistura ar/combustível ideal, poderá viabilizar uma correção dinâmica e em malha fechada do controle das quantidades e pontos de injeções em função do percentual de mistura usado. Estudos cuidadosos, relativos a misturas com variados teores de biodiesel, elucidarão a magnitude dos ajustes necessários para garantia e otimização de características de performance, dirigibilidade e emissões. Isso provavelmente demandará a utilização de sensores para reconhecimento automático da mistura utilizada [42].

O biodiesel não é compatível com alguns materiais que compõem mangueiras, juntas e outras partes do motor, e que são encontrados principalmente em veículos produzidos antes de

1993. Certos compostos de borracha usados em mangueiras e juntas, quando em contato com o biodiesel, acabam sofrendo degradação e desintegração a ponto de perderem sua funcionalidade e produzirem vazamentos de combustível, danos à bomba de combustível e entupimento de filtro. Por tudo isso, depreende-se que seja imprescindível, para esses sistemas, o emprego de materiais resistentes ao biodiesel. Ao entrar em contato por longos períodos de tempo com materiais metálicos como cobre, latão, bronze, chumbo, estanho e zinco, o biodiesel pode sofrer oxidação acelerada, resultando na formação de altos níveis de sedimentos que causarão entupimento de filtro. O biodiesel tem capacidade de ocasionar danos a determinados plásticos típicos que, por esse motivo, não devem ser empregados em situações que envolvam seu contato direto com o biocombustível. Muitos tanques construídos para armazenar óleo diesel são igualmente adequados para armazenagem de B100. Deve-se observar ainda que, pelo fato de ser um bom solvente, o biodiesel poderá soltar e dissolver sedimentos deixados pelo uso do óleo diesel convencional em tanques de combustível e sistemas de abastecimento, levando a entupimento de filtros [14].

Padrões de proteção ambiental mais rigorosos estão forçando as refinarias de petróleo a buscarem métodos de remoção substancial da concentração de enxofre nos combustíveis. Acontece que a necessária dessulfurização do óleo diesel também cria problemas de lubricidade, pois tende a reduzir drasticamente a lubricidade natural do combustível. Como a proteção do desgaste das partes móveis do motor depende da lubricidade, aditivos são necessários para restabelecer a lubricidade adequada do óleo diesel e o biodiesel figura como uma opção interessante. Mesmo níveis de biodiesel tão baixos quanto 1% ou 2% são suficientes para esse propósito, em virtude da elevada lubricidade inerente ao biodiesel [43].

A estabilidade do biodiesel é geralmente influenciada por fatores como presença de ar, calor, traços de metais, peróxidos, luz e características estruturais como ligações duplas. Os problemas encontrados na armazenagem de longo prazo do biodiesel decorrem principalmente da degradação proveniente das reações de oxidação. Quanto maior for o nível de insaturação das moléculas do biocombustível menor será a sua estabilidade oxidativa. Amostras de biodiesel mantidas em temperaturas de até 20°C, durante um período de 52 semanas, sofrem degradação inferior a 10%. Resultados experimentais têm demonstrado que altas temperaturas, juntamente com a exposição ao ar, aumentam grandemente a taxa de degradação do biodiesel. Os dados disponíveis mostram boa estabilidade térmica do B100 durante seu uso no motor diesel, porém mais informações serão necessárias para avaliar sua estabilidade térmica em motores modernos, operando com pressão e temperatura superiores [43, 44]. Dentre os problemas comuns relacionados ao envelhecimento (oxidação) do

biodiesel estão a formação de depósitos por precipitação de produtos de oxidação, a resinificação por produtos de polimerização, a corrosão de aço e metais não-ferrosos e a formação de sabão [28].

Biodiesel feito de matérias-primas contendo altas concentrações de ácidos graxos de cadeia longa saturados, tende a ter piores propriedades de fluxo em baixas temperaturas. O uso e a manipulação de B100 com conteúdo elevado de compostos saturados, como é o caso dos ésteres monoalquílicos de sebo bovino e de palma, podem ser problemáticos em regiões com baixas temperaturas. Entre as alternativas para solucionar o problema de fluxo do biodiesel em baixas temperaturas está a remoção de constituintes com alto ponto de fusão (ésteres com cadeias saturadas) do biocombustível. A utilização de aditivos e a produção de biodiesel com álcoois de cadeia ramificada representam também meios possíveis de solucionar o problema.

Grande parcela do biodiesel produzido no mundo é do tipo metílico. Na maioria dos países, o metanol é o álcool mais barato disponível. Além disso, a transesterificação etílica é tida como mais complexa que a metílica, acarretando maior consumo de tempo e menores rendimentos. Parâmetros da rota metílica precisam ser revistos, quando aplicados à rota etílica, para otimizar e simplificar a reação. Diante disso tudo, busca-se consolidar a rota etílica de obtenção do biodiesel, em seus múltiplos aspectos, especialmente por envolver um álcool de menor toxicidade, oriundo predominantemente de fontes renováveis.

2.3.7 Técnicas de medida do teor de biodiesel em óleo diesel

Novas metodologias para controle de qualidade do biodiesel estão sendo desenvolvidas e validadas nos últimos anos. Entre as técnicas analíticas exploradas para identificação e quantificação de compostos em misturas encontram-se a cromatografia, a ressonância magnética nuclear e as espectroscopias no infravermelho, no ultravioleta, e de massas [45]. Particularmente necessárias são as ferramentas desenvolvidas para a medida do percentual de biodiesel em óleo diesel. O óleo diesel apresenta os maiores índices de não-conformidade entre os combustíveis rodoviários do mercado brasileiro, segundo dados recentes do Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC). Nesse cenário, as irregularidades relacionadas ao teor de biodiesel representam a principal não-conformidade verificada no óleo diesel [46]. Cumpre notar aí que a Resolução ANP nº 42/2009 admite variação de $\pm 0,5\%$ no percentual volumétrico de biodiesel estabelecido pela legislação vigente [47].

A espectroscopia de absorção no ultravioleta tem sido considerada um meio viável para a quantificação de biodiesel em petrodiesel através dos padrões de absorbância. Essa técnica pode ser aplicada a misturas com óleo diesel e biodiesel de várias origens, fazendo-se a diluição prévia da mistura numa substância apropriada para a obtenção efetiva de dados [48]. Um modo de realizar a medição do teor de biodiesel envolve a reação de ésteres com cloridrato de hidroxilamina em meio alcalino, transformando-o em sal alcalino do ácido hidroxâmico, o qual é complexado por uma solução de cloreto férrico, em um procedimento experimental conhecido como teste do ácido hidroxâmico, e que é convencionalmente usado para a confirmação da formação de ésteres em procedimentos de síntese orgânica. O complexo com cloreto férrico é extraído em hexano e a solução resultante é analisada por espectrofotometria no ultravioleta-visível [49].

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica não-destrutiva que permite a determinação rápida, direta e segura de diversas propriedades, sem pré-tratamento da amostra. Procedimentos que fazem uso dessa técnica são usados na indústria do petróleo para determinação de propriedades físicas e químicas de combustíveis e correntes industriais, e também para controlar a qualidade do biodiesel e de suas misturas com petrodiesel. Modelos de calibração multivariada, baseados em espectroscopia de infravermelho próximo ou médio, foram desenvolvidos a fim de determinar o teor de biodiesel em óleo diesel, considerando ou não a presença de óleo vegetal. Emprega-se, entre outras ferramentas, mínimos quadrados parciais, redes neurais artificiais e análise de componentes principais. A análise de componentes principais em regiões do infravermelho médio é viável para identificar contaminação com óleo vegetal no processo de produção e para revelar misturas ilegais de petrodiesel com óleo vegetal. Nesse caso, a calibração multivariada é importante por causa da semelhança entre os espectros do óleo vegetal e de seus respectivos ésteres, o que provoca superposição de sinais [50, 51]. De modo geral, espera-se que essas metodologias possibilitem monitoramento rápido e de baixo custo da qualidade das misturas formadas com óleo diesel e biodiesel de diversas origens.

Na última década foram desenvolvidos métodos de teste padronizados que usam espectroscopia no infravermelho médio para quantificar ésteres monoalquílicos de ácidos graxos em óleo diesel; por exemplo, o europeu EN 14078 de 2002, o estado-unidense ASTM D7371 de 2007 e o brasileiro NBR 15568 de 2008. O método EN 14078 envolve a diluição em ciclo-hexano seguida por medida de transmissão e comparação da altura do pico da carbonila contra uma curva de calibração. O ASTM D7371 especifica uma medida de refletância total atenuada da mistura pura e o uso do modelo quimiométrico dos mínimos

quadrados parciais. O EN 14078 e o ASTM D7371 aplicam-se a biodiesel composto de ésteres metílicos. O EN 14078 permite potencialmente maior sensibilidade e um procedimento de calibração comparativamente mais simples. O ASTM D7371 requer a preparação de um maior número de calibrações, mas permite uma análise muito mais rápida, pois não há necessidade de diluição e a limpeza do cristal de ATR é mais fácil que a da célula de transmissão [52]. O NBR 15568 aplica-se a biodiesel formado por ésteres metílicos ou etílicos, e usa espectroscopia na região do infravermelho médio com regressão dos mínimos quadrados parciais. As metodologias brasileira, europeia e estado-unidense são, em geral, aplicadas em casos que envolvem teores de biodiesel inferiores a 30%. Cumpre observar ainda que para certas aplicações métodos um tanto diferentes dos padrões aprovados também são úteis.

Analísadores de biodiesel baseados em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier são disponibilizados comercialmente. Eles apresentam ferramentas dedicadas para uso de padrões internacionais, como o ASTM D7371 e o EN 14078 [53]. Analísadores portáteis de óleo diesel usam programas, modelos matemáticos e espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier para determinar uma série de propriedades relevantes do combustível, incluindo os níveis de biodiesel [54]. Analísadores de biodiesel manuais que usam medidas de impedância para avaliar parâmetros-chave do biodiesel como seu teor na mistura também estão sendo desenvolvidos. Argumenta-se que a espectroscopia de impedância tem excelente correlação com métodos de referência tradicionais para testar a qualidade e os percentuais de mistura do biodiesel. A técnica é de uso simples e os resultados são obtidos rapidamente [55].

Pelo fato de espectrofotômetros convencionais serem relativamente grandes e caros e terem uma performance que frequentemente excede as exigências para determinadas aplicações, tem-se buscado a implementação de alternativas mais compactas, baratas e robustas. Um sensor de composição de combustível disponível comercialmente – baseado em propriedades elétricas –, desenhado originalmente para detectar a proporção de álcool misturado à gasolina, foi testado com misturas de biodiesel em petrodiesel. Os resultados obtidos demonstraram, em termos de frequência, uma resposta de caráter linear relativamente ao percentual de biocombustível na mistura [56]. Em estudos correlatos, constatou-se uma dependência linear de propriedades físicas da mescla, como densidade e velocidade do som, em relação à proporção de biodiesel discutida [57]. No laboratório, uma das formas de determinar o nível de mistura do biodiesel em óleo diesel consiste em utilizar o valor de

saponificação, o qual simplesmente determina a fração da mistura que pode reagir com o hidróxido de potássio para formar sabão (ou saponificado).

2.3.8 Programas de produção e uso do biodiesel

Em muitos países, projetos de pesquisa, desenvolvimento e demonstração possibilitam que o biodiesel se torne um produto comercial de disponibilidade crescente. Diversos países cogitam a possibilidade de estabelecer a obrigatoriedade do uso do biodiesel misturado em baixos teores com o óleo diesel. Os programas que estimulam o uso e a produção do biodiesel, em geral, tratam sobre medidas de apoio à implantação das indústrias, subsídios para os agricultores, isenção de impostos e percentuais escalonados para a mistura de biodiesel ao óleo diesel. Os fatores ambientais e a elevação dos preços do petróleo favorecem a expansão do mercado de produtos combustíveis derivados da biomassa no mundo todo.

Testes importantes de uso do biodiesel em motores de ignição por compressão foram realizados no Brasil durante as duas últimas décadas do século passado [58]; todavia a comercialização do biodiesel em postos de combustíveis foi autorizada e iniciou-se apenas em 2005, na forma da mistura B2. A estrutura brasileira de produção de biodiesel pode ser ainda caracterizada como incipiente, haja vista que a regulamentação para o exercício dessa atividade produtiva, assim como para o uso comercial desse combustível, teve início com o lançamento oficial do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004. O PNPB é um programa interministerial do governo federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. A coordenação e execução das ações do programa, nesse cenário, são da alçada da Comissão Executiva Interministerial e do Grupo Gestor. Entre as principais diretrizes do PNPB estão: implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social; garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas. Na cadeia produtiva do biodiesel, o cultivo de matérias-primas e a produção industrial têm grande potencial de geração de empregos, o que contribui para a promoção da inclusão social. O programa adota um modelo tributário específico para o biodiesel. Decretos regulamentam o regime tributário com diferenciação por região de plantio, por oleaginosa e por categoria de produção (agronegócio e agricultura familiar), criam o selo Combustível Social e isentam a cobrança de Imposto sobre Produtos Industrializados.

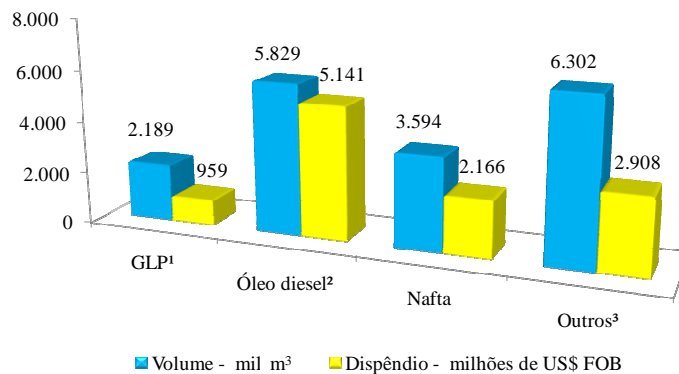
A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Desde janeiro de 2008, é obrigatório que todo o óleo diesel vendido no Brasil seja misturado com biodiesel. O teor de biodiesel na mistura vem sendo estabelecido através de Resoluções do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). A mistura é efetuada pelas companhias distribuidoras, que compram o biodiesel diretamente das usinas produtoras. Atualmente, a proporção do biodiesel representa 5% do volume final do óleo diesel vendido nas bombas e o biodiesel deve atender a especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008. A mistura B2 se tornou obrigatória em janeiro de 2008, a B3 em julho de 2008, a B4 em julho de 2009 e a B5 em janeiro de 2010. É obrigatória a autorização prévia da ANP para utilização de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel, em teores diversos do autorizado pela legislação vigente, destinados ao uso experimental ou específico. Desde 2005, a ANP realiza os leilões de biodiesel. O objetivo inicial dos leilões foi gerar mercado e, desse modo, estimular a produção de biodiesel em quantidade suficiente para que refinarias e distribuidores pudessem compor a mistura determinada por lei [59].

Com base em testes já realizados, a adição de até 5% de biodiesel ao óleo diesel não exigirá alteração nos motores. Os motores que passam a utilizar a mistura B5 têm a garantia de fábrica, usualmente oferecida, assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea), desde que o óleo diesel e o biodiesel utilizados na mistura combustível atendam às especificações técnicas estabelecidas pela ANP, órgão responsável pela regulação e fiscalização do biodiesel.

Em escala global, ocorre uso intensivo dos combustíveis fósseis, haja vista que petróleo, carvão mineral e gás natural contribuem coletivamente com mais de 80% do suprimento primário de energia mundial [36]. Historicamente, o Brasil possui uma matriz energética com significativa participação de energias renováveis. As fontes renováveis representam mais de 40% da matriz energética brasileira, enquanto a média mundial é inferior a 15%. A participação do setor de transportes na matriz energética brasileira é relevante, e o óleo diesel tem respondido por mais de 50% da energia usada no setor de transportes brasileiro [60]. Do volume total de derivados de petróleo produzidos no Brasil em 2008, o óleo diesel participou com 37,5% (40,6 bilhões de litros). Mesmo assim, o Brasil ainda precisa importar um pequeno percentual do óleo diesel que consome. O óleo diesel é o derivado de petróleo importado mais dispendioso para o Brasil, como demonstra a Figura 5 [2]. Como um substituto direto para o óleo diesel, o mercado potencial para o biodiesel é determinado essencialmente pelo mercado do derivado de petróleo.

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhão de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, para 3,7 bilhões de litros. Em 2008, o uso do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhão de litros de óleo diesel de petróleo, resultando numa economia de cerca de US\$ 976 milhões. A produção brasileira de biodiesel também já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo de acordo com dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário [59].

Segundo projeções, a participação global dos biocombustíveis no transporte rodoviário aumentará de 1% nos dias atuais para 7% em 2030. O consumo de biocombustível total subirá de 15,5 Mtep em 2004 para 146,7 Mtep em 2030, admitindo-se que a produção seja inteiramente baseada em culturas e tecnologias convencionais. Cerca de 14 milhões de hectares de terra são usados atualmente para a produção de biocombustíveis – aproximadamente 1% das terras aráveis disponíveis no mundo. O aumento da demanda por alimentos restringirá o potencial de produção dos biocombustíveis, mas isso pode ser em parte contrabalançado através de rendimentos agrícolas superiores [61]. A área plantada necessária para atender ao percentual de mistura de 2% de biodiesel ao óleo diesel de petróleo no mercado brasileiro é estimada em 1,5 milhão de hectares, o que equivale a 1% dos 150 milhões de hectares plantados e disponíveis para agricultura no Brasil.



¹Inclui propano e butano. ²Inclui óleo diesel marítimo. ³Inclui gasolina de aviação, QAV, querosene iluminante e derivados não-energéticos.

Figura 5. Participação, em volume e dispêndio, dos principais derivados de petróleo importados – 2008 [2].

2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

2.4.1 Princípios básicos

Em 1800, coube a *Sir* William Herschel revelar experimentalmente a existência do que hoje se conhece como banda do infravermelho do espectro eletromagnético. Ao estudar o espectro da luz solar com um prisma e termômetros de bulbo escurecido, Herschel “mediu a temperatura correspondente a cada cor”. Notou que ela aumentava da extremidade violeta para a vermelha do espectro, sendo superior na região invisível ao olho humano contígua ao vermelho. Também colocou recipientes com água entre o prisma e o termômetro e observou que a temperatura era inferior àquela registrada sem água, uma consequência do fato de a água absorver parcialmente a radiação. Herschel realizou experimentos adicionais sobre o que chamava de “raios caloríficos” na porção do espectro além do vermelho, descobrindo que eram refletidos, refratados, absorvidos e transmitidos de maneira análoga à luz visível. Pode-se considerar o conjunto de seu trabalho como marco inicial da espectroscopia de infravermelho [62, 63].

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica apresenta números de onda situados entre 400 e 4.000 cm^{-1} , sendo conhecida como infravermelho médio. As regiões do infravermelho próximo (entre 4.000 cm^{-1} e o visível) e do infravermelho distante (entre as micro-ondas e 400 cm^{-1}) também são importantes em muitas aplicações [64].

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 100 a 10.000 cm^{-1} converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. O processo é quantizado e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. O comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos [65].

Caracteristicamente, as posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda ou em comprimento de onda. A aparência do espectro muda quando a escala é linear em número de onda ou linear em comprimento de onda. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia

radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (1/T)$. Termos semiquantitativos como forte, médio e fraco são usados para indicar as intensidades [65].

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Tais modos vibracionais podem ser simétricos ou assimétricos. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho convencional. As bandas características de grupamentos químicos úteis para a identificação da estrutura molecular envolvem frequentemente vibrações acopladas. Interações de acoplamento ocorrem entre deformações axiais, entre deformações angulares, ou entre deformações axiais e angulares. Podem ocorrer também interações entre modos fundamentais e modos harmônicos ou modos de combinação [65, 66].

Muitas das absorções de grupos variam em uma larga faixa porque as bandas provêm de interações complexas nas moléculas. As bandas de absorção, entretanto, correspondem predominantemente a um único modo vibracional. Certas bandas de absorção, como, por exemplo, as provenientes dos modos de deformação axial de C–H, O–H e C=O, permanecem razoavelmente fixas no espectro, independentemente de possíveis interações. A posição exata da banda de absorção e as mudanças nos contornos das bandas revelam detalhes importantes da estrutura [65].

As duas áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões de 650 a 900 cm^{-1} e de 1.300 a 4.000 cm^{-1} . A ausência de bandas fortes na região de 650 a 900 cm^{-1} indica geralmente que a estrutura em questão não contém anéis aromáticos. A região de 1.300 a 4.000 cm^{-1} é chamada região dos grupos funcionais. Nessa região, ocorrem as absorções que correspondem a grupos funcionais importantes, como OH, NH e C=O. A região intermediária do espectro, de 900 a 1.300 cm^{-1} , é usualmente conhecida como a região da “impressão digital”. O espectro nela observado é, com frequência, complexo, com as bandas se originando de modos de vibração acoplados. A absorção nessa região intermediária é provavelmente diferente para diferentes espécies moleculares [65].

Os instrumentos originais para a obtenção de espectros de infravermelho foram do tipo dispersivo. Esses instrumentos separavam as frequências individuais da energia emitida pela

fonte de infravermelho. A radiação transmitida era varrida por dispersão na rede de difração. A espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi desenvolvida a fim de suplantiar as limitações encontradas com instrumentos dispersivos. A principal dificuldade era o lento processo de varredura. Um método para medir todas as frequências de infravermelho simultaneamente, ao invés de individualmente, era necessário. Isso levou ao emprego do interferômetro. Equipamentos de infravermelho baseados em princípios dispersivos, comercializados desde década de 1940 e usados na caracterização de frações do petróleo, passaram a ser progressivamente substituídos pelos baseados em princípios interferométricos na década de 1970 [64].

Na espectroscopia FTIR, radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse (400 a 4.000 cm^{-1} , por exemplo) é separada em dois feixes. Um deles permanece fixo e o outro se move com o espelho móvel. Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformada de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. Passando-se a radiação pela amostra, a transformada de Fourier em posições sucessivas do espelho móvel dá origem ao espectro completo de infravermelho. Como não se usam monocromadores em instrumentos FTIR, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo, permitindo resoluções extremamente altas. Além disso, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com pequena quantidade de amostra [65].

Um espectrômetro baseado em princípios interferométricos consiste basicamente de uma fonte, um interferômetro, um compartimento de amostra, um detector e um computador. Um *layout* típico de espectrofotômetro é exibido na Figura 6. Embora existam vários fabricantes de espectrômetros interferométricos, as características básicas dos modelos não apresentam diferenças marcantes de concepção. Os equipamentos disponíveis comercialmente funcionam com o princípio do interferômetro de Michelson, operando em sistema de feixe simples ou de feixe duplo. Os sistemas trabalham no padrão de varredura rápida e de autoalinhamento. Quase todos os equipamentos trabalham na região *standard*, entre 400 e 4.000 cm^{-1} , mas existem modelos que permitem expansões para fora desse intervalo. A radiação policromática, proveniente da fonte, é colimada e dirigida para o interferômetro,

encontrando toda uma óptica de condensação e focalização. A eletrônica associada ao detector é concebida de modo que o mesmo responda aos sinais flutuantes da modulação. Na região *standard* elementos cerâmicos em altas temperaturas e *Globars* são usados como fonte de infravermelho. Várias fontes existem para outras regiões. O tamanho do foco na amostra geralmente varia de 0,5 a 10 mm. Os divisores de feixe são escolhidos de acordo com a região espectral de trabalho. Na situação *standard*, geralmente são utilizados substratos de KBr ou CsI, revestidos com filme de germânio. Os detectores mais usados na região *standard* são aqueles à base do material piroelétrico sulfato de triglicina deuterada (DTGS). Também são utilizados, geralmente como opcionais, detectores do tipo telureto de cádmio e mercúrio (MCT). Equipamentos sofisticados apresentam detectores altamente sensíveis, refrigerados com nitrogênio ou hélio líquidos. A calibração e o alinhamento dos equipamentos interferométricos são feitos através de um *laser*, comumente de hélio e neônio. O compartimento de amostra é dimensionado para operar com diversos acessórios como os utilizados para reflectância difusa e especular, reflectância total atenuada, gases, baixa temperatura e baixa pressão. As velocidades de varredura do espelho móvel geralmente se encontram na faixa de 0,01 a 3,1 cm/s, que permite a obtenção de um espectro completo na região *standard* em cerca de 0,2 s. A resolução em número de onda para as configurações *standard* está na faixa de 0,2 a 5 cm^{-1} . O sistema computacional empregado é concebido de modo que haja um *software* operacional para controle de todo o instrumento e um conjunto importante de aplicativos [67].

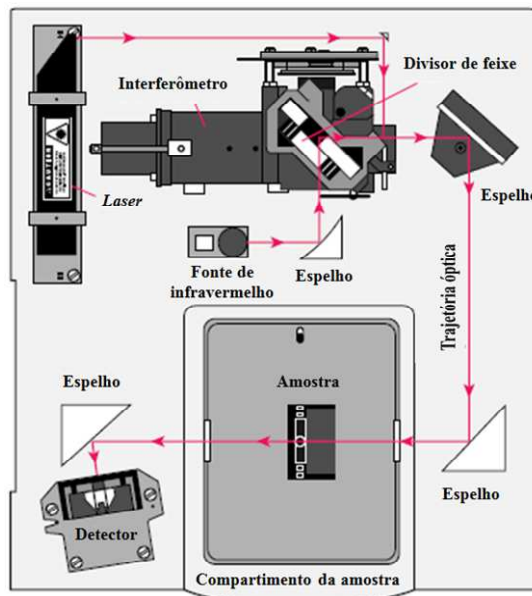


Figura 6. Ilustração esquemática de espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [68].

É possível obter espectros de gases, líquidos e sólidos no infravermelho. No procedimento de obtenção do espectro, líquidos puros podem ser colocados entre placas de sal, na forma de um filme com espessura de 0,01 mm ou menos. Líquidos em solução costumam ser colocados em células de espessura constante que variam de 0,1 a 1 mm de passo óptico [65].

A qualidade do espectro final depende de etapas intermediárias realizadas pelo computador, nas quais se tem uma compensação de artefatos instrumentais, funções de truncamento etc. Existem correções de fase, funções de apodização, correções de linha de base e outras peculiaridades no método de espectroscopia FTIR. Para medidas confiáveis, grande atenção deve ser dada às limitações da técnica.

Muitos algoritmos de processamento de dados usados em espectrometria FTIR baseiam-se no fato de as intensidades das bandas espectrais serem linearmente proporcionais à concentração de cada componente na amostra. Para a espectrometria de absorção, existe a lei de Bouguer-Beer-Lambert, ou simplesmente lei de Beer, relacionando a intensidade de banda à concentração. Considerando-se um único soluto em solvente não-absorvente, esta lei estabelece que a absorvância (A) é o produto entre a absorvidade (a), o passo óptico (b) e a concentração da amostra (c), isto é, $A = abc$. Onde se tem A e a como funções do número de onda. Em espectrômetros FTIR o principal fator que leva a desvios na lei acima é a resolução insuficiente. A forma de cada banda no espectro de absorção de materiais em fase condensada é dada, com boa aproximação, pela função lorentziana [69].

No tratamento de dados de espectroscopia é usual a utilização de métodos estatísticos multivariados, uma vez que a espectroscopia origina uma grande quantidade de dados. Assim, as técnicas quimiométricas permitem extrair essa informação dos espectros, possibilitando identificar padrões de evolução dos materiais em processo, agrupamento de amostras e detecção de amostras anômalas, permitindo também estimar valores de parâmetros analíticos após metodologias de calibração prévia [70].

2.4.2 Técnica de amostragem por reflectância total atenuada (ATR)

Muitas substâncias podem ser caracterizadas, identificadas e quantificadas mediante a espectroscopia no infravermelho médio. A ATR é uma técnica extremamente robusta e segura para estudos quantitativos envolvendo líquidos. Um acessório de reflexão total atenuada opera medindo as mudanças que ocorrem em um feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com a amostra. O feixe de infravermelho é direcionado para um

cristal opticamente denso com alto índice de refração – tipicamente entre 2,38 e 4,01 para 2.000 cm^{-1} – em certo ângulo. Essa reflectância interna cria uma onda evanescente que se estende para além da superfície do cristal no interior da amostra mantida em contato com o cristal. Tal onda evanescente sobressai apenas poucos microns ($0,5$ a $5\ \mu\text{m}$) além da superfície cristalina e no interior da amostra. Em regiões do espectro de infravermelho onde a amostra absorve energia, a onda evanescente será atenuada ou alterada. A energia atenuada de cada onda evanescente retorna para o feixe de infravermelho, que então sai pela extremidade oposta do cristal e atinge o detector do espectrômetro, gerando o espectro de infravermelho. Dos vários cristais empregados na ATR destacam-se o seleneto de zinco, o germânio e o diamante. Nas unidades de ATR horizontais, o número de reflexões da radiação infravermelha em cada superfície do cristal está usualmente entre cinco e dez, dependendo do comprimento e da espessura do cristal e do ângulo de incidência. A técnica de reflectância total atenuada tem em anos recentes revolucionado análises de amostras líquidas e sólidas porque combate os aspectos mais desafiadores da análise em infravermelho, nomeadamente a preparação de amostras e a reprodutibilidade espectral [71]. Na Figura 7 apresenta-se uma visão simplificada da técnica de amostragem por ATR.

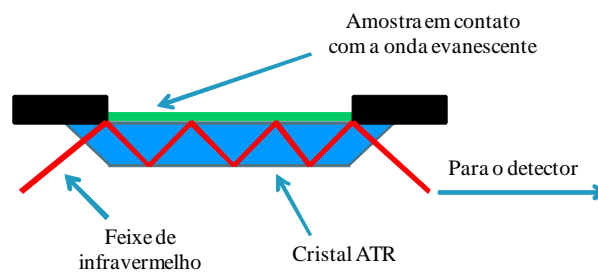


Figura 7. Esquema de um sistema de reflectância total atenuada (ATR) com múltiplas reflexões [71].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS

Essencialmente, o trabalho fez uso de três tipos distintos de amostra: óleo diesel puro, biodiesel puro e óleo vegetal refinado. As amostras de óleo diesel foram obtidas diretamente da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar), e referem-se ao óleo diesel metropolitano, em conformidade com as especificações técnicas constantes da Resolução ANP vigente em 2008. As amostras de biodiesel foram obtidas do Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis (CERBIO) no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), em conformidade com as especificações técnicas constantes da Resolução ANP vigente em 2008. Usou-se apenas biodiesel de produção recente para a composição das misturas. Além disso, cumpre citar que, no processo de formulação das misturas, empregou-se biodiesel composto de ésteres metílicos de óleo de soja. As amostras de óleo vegetal também foram obtidas do CERBIO e correspondem ao óleo de soja refinado.

3.2 FORMULAÇÃO DE MISTURAS

Para compor as misturas de biodiesel em óleo diesel, adicionou-se o biodiesel ao óleo diesel em percentuais volumétricos variando em intervalos de 1% na faixa de 0 a 10%, e em intervalos de 10% na faixa de 10% a 100%. Misturas contendo óleo de soja e óleo diesel foram preparadas através da adição do óleo de soja ao óleo diesel em teores volumétricos variando em intervalos de 1% na faixa de 0 a 10%. As misturas binárias foram realizadas em balões volumétricos com capacidade nominal de 100 mL e incerteza de calibração de $\pm 0,02$ mL, mediante uso de pipetas graduadas com capacidade nominal de 10 mL e incerteza de calibração de $\pm 0,03$ mL. As incertezas volumétricas são correspondentes às condições laboratoriais usadas, de acordo com o documento do CERBIO intitulado Análise Crítica de Certificado de Calibração. Imediatamente após a formulação de cada mistura, agitou-se manualmente o balão volumétrico por 1 min. Passadas 24 horas, realizou-se a primeira leitura dos espectros das misturas. Para verificar a possível influência do envelhecimento, espectros das mesmas mesclas de biodiesel em óleo diesel foram registrados em ensaios realizados 6 meses, 12 meses e 16 meses depois das medições iniciais. Durante todo esse período, as amostras estiveram acondicionadas em balões volumétricos tampados, num ambiente laboratorial com temperatura e umidade do ar controladas.

3.3 EQUIPAMENTO

Todos os espectros de absorção no infravermelho foram gerados na região do infravermelho médio, na faixa entre 650 e 4.000 cm^{-1} , por meio de um analisador de infravermelho com transformada de Fourier – o *MIDAC FOx-F8001 Fuel and Oil Analyzer* –, localizado no laboratório do CERBIO. Utilizou-se a técnica de reflectância total atenuada (ATR), na qual se empregou um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões. A introdução e a remoção das amostras na célula de ATR foram realizadas com o auxílio do sistema de bombeamento que acompanha o analisador. O equipamento operou em ambiente com temperatura ao redor de 20°C e umidade relativa do ar inferior a 50%. Cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} , através de 32 varreduras, durante um tempo aproximado de 1 min. O equipamento possui controle de manutenção, calibração e verificação, e foi operado com a supervisão de pessoal técnico capacitado, para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos através dos ensaios. Fotos do equipamento e de algumas amostras estudadas são mostradas nas Figuras 8 e 9.



Figura 8. Aspectos do analisador de infravermelho usado na obtenção dos espectros FTIR-ATR.



Figura 9. Amostras de misturas formuladas com óleo diesel e biodiesel. Em primeiro plano estão misturas contendo até 10% de biodiesel, em volume. Ao fundo, aparecem misturas que têm percentuais superiores de biodiesel.

3.4 MODELO DE CALIBRAÇÃO

Com enfoque na simplicidade para montar a curva analítica de calibração, depois de selecionada a faixa do espectro com sinal analítico mais apropriado para propósitos quantitativos, o trabalho considerou tanto o ajuste de função linear quanto o de função não-linear, sem recorrer a nenhum procedimento de calibração multivariada. Equações que descrevem a área e a altura do pico escolhido em função do teor de biodiesel foram obtidas através da aplicação do *software* OriginPro 8. Assim, foi possível avaliar o intervalo de concentração de biodiesel para o qual o ajuste linear é satisfatório.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ATRIBUIÇÕES DE BANDAS NOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO ÓLEO DIESEL E DO BIODIESEL

Informações significativas para controle analítico são encontradas nos espectros de infravermelho do óleo diesel, do biodiesel e de suas misturas. A consulta da literatura científica relacionada à espectrometria no infravermelho permite a rápida identificação das principais bandas de absorção no espectro de infravermelho médio, em termos das vibrações de deformação das ligações em grupamentos químicos presentes nesses combustíveis. Do conjunto de dados espectrais podem ser, então, extraídas informações representativas de cada combustível. Ao serem processadas, essas informações acabam provendo variáveis úteis na montagem de correlações matemáticas em variados procedimentos de calibração. No presente trabalho, todas as atribuições de bandas realizadas para os espectros de infravermelho fundamentam-se em obras de referência da área de espectrometria.

Para que fossem obtidos espectros de amostras sem diluição, adequadamente resolvidos em toda a extensão de interesse do infravermelho médio, sem ocorrência de problemas de saturação de sinal, empregou-se espectrofotômetro com a técnica de reflectância total atenuada, envolvendo uso de célula de seleneto de zinco horizontal, de múltiplas reflexões e dedicada a líquidos. A forma do espectro de infravermelho gerado pelo analisador com a célula de ATR vazia é visualizada na Figura 10. Em meio ao ruído de fundo não são reconhecidas anormalidades capazes de afetar o sinal de uma amostra de combustível líquido ensaiada. O caso representa a condição de célula limpa com a qual se iniciou a amostragem dos combustíveis.

Na Figura 11 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho médio de amostras comuns de óleo diesel e de biodiesel, gerados com a técnica mencionada. O petrodiesel exemplificado corresponde ao combustível comercializado no mercado brasileiro com a designação de óleo diesel metropolitano, enquanto o biodiesel refere-se a uma mistura de ésteres metílicos de óleo de soja.

Tal como exposto na Figura 11, o espectro de infravermelho do óleo diesel apresenta essencialmente bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais característicos de alcanos normais. Assim sendo, existem três regiões espectrais de absorção significativa, cujas bandas têm origem conhecida. A absorção de maior intensidade ocorre na região de 2.840 a 3.000 cm^{-1} , e pode ser atribuída às vibrações de deformação axial das ligações C–H dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2). Incluem-se nesse contexto as deformações axiais

simétricas e assimétricas de ambos os grupamentos. Bandas com intensidade intermediária aparecem na região de 1.300 a 1.500 cm^{-1} , sendo provenientes das vibrações de deformação angular das ligações C–H dos grupamentos metila e metileno. Estão inseridas nesse caso as deformações angulares simétricas de metila e metileno e assimétricas de metila. Uma absorção de baixa intensidade, porém ainda relevante, ocorre na região próxima a 720 cm^{-1} , sendo resultante das vibrações de deformação angular assimétrica das ligações C–H do grupamento metileno. Parcela do sinal analítico contido nas regiões de 675 a 900 cm^{-1} e de 1.000 a 1.300 cm^{-1} , onde bandas de absorção encontram-se superpostas ou encobertas, decorre da vibração de deformação angular das ligações C–H do anel dos hidrocarbonetos aromáticos. Sinais presentes nas proximidades de 1.600 cm^{-1} podem ser associados a vibrações de deformação axial das ligações carbono-carbono do anel aromático.

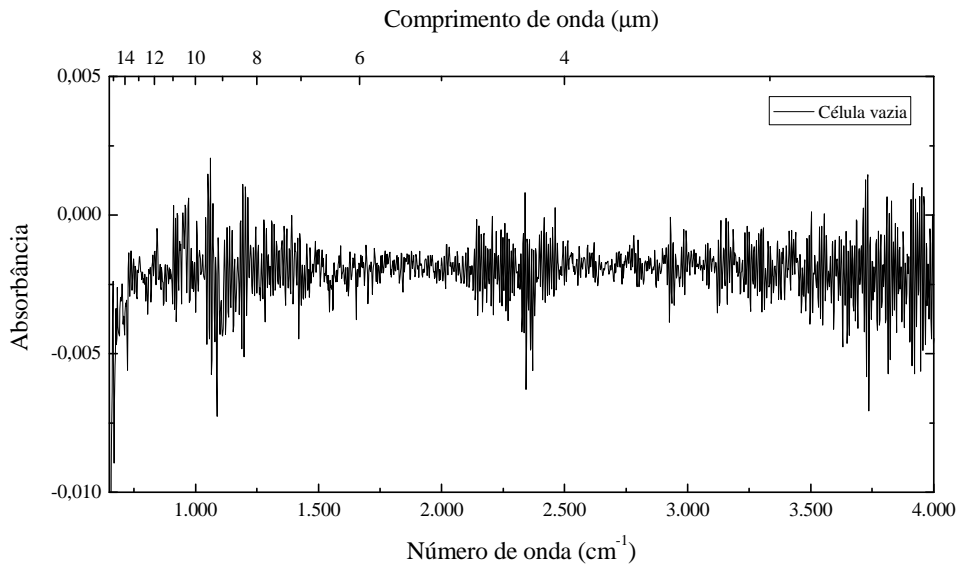


Figura 10. Espectro no infravermelho de célula de ATR vazia.

O espectro de infravermelho do biodiesel exibido na Figura 11, assim como o do óleo diesel, também contém bandas de absorção associadas aos modos vibracionais característicos de alcanos normais. Presentes nas regiões já acenadas para o óleo diesel, essas bandas acabam diferindo pela posição e intensidade. Verifica-se no espectro do biodiesel a ocorrência de absorção de fraca intensidade em regiões que correspondem a modos vibracionais típicos de alquenos. Desse modo, a banda ao redor de 1.655 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de deformação axial da ligação C=C, e a banda em cerca de 3.010 cm^{-1} às vibrações de deformação axial da ligação C–H da ligação dupla. A banda de absorção bastante intensa que aparece na região de 1.735 a 1.750 cm^{-1} é própria de ésteres alifáticos saturados, e se deve às

vibrações de deformação axial da ligação C=O (grupo carbonila). Adicionalmente, convém sublinhar a presença de bandas de forte absorção na região de 1.000 a 1.300 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações de deformação axial da ligação C–O.

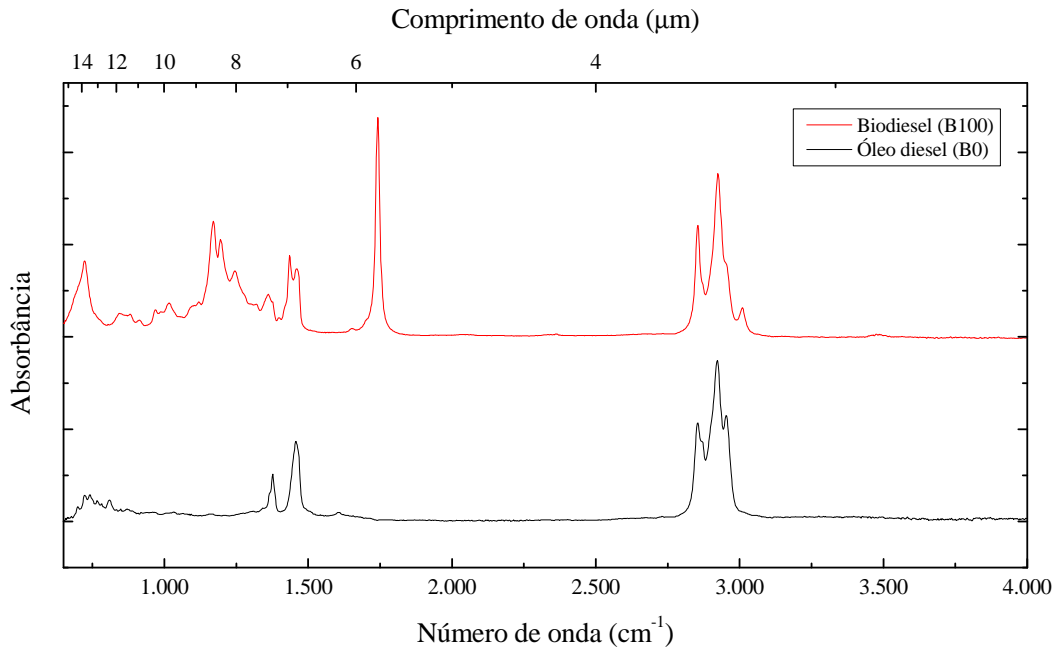


Figura 11. Espectros no infravermelho para amostras de óleo diesel e de ésteres metílicos de óleo de soja.

4.2 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA BODIESEL DE VÁRIAS PROCEDÊNCIAS

A Figura 12 mostra, à guisa de comparação, os espectros no infravermelho do biodiesel produzido com óleo de soja a partir da rota etílica (ésteres etílicos) e da rota metílica (ésteres metílicos). Resulta claro da análise dessa figura que os padrões de absorção de ambos os espectros diferem em maior grau na faixa espectral situada em números de onda inferiores a 1.500 cm^{-1} , intervalo este que abrange a região da “impressão digital”. Por exemplo, no espectro dos ésteres metílicos tem-se um padrão de absorção com três bandas que sobressaem na região de 1.165 a 1.265 cm^{-1} . No mesmo intervalo de números de onda, para o espectro dos ésteres etílicos, sobressaem duas bandas. Diferenças na intensidade de absorção e na forma do pico são percebidas em cerca de 1.036, 1.097, 1.196, 1.372 e 1.435 cm^{-1} . Relativamente ao pico da carbonila, cumpre observar que o mesmo tende a aparecer centrado em cerca de 1.738 cm^{-1} no espectro dos ésteres etílicos, e em cerca de 1.742 cm^{-1} no espectro dos ésteres metílicos. Essa diferença de 4 cm^{-1} coincide com o valor da resolução do espectrofotômetro

utilizado. Depreende-se também da comparação que os espectros de ésteres metílicos e de ésteres etílicos têm intensidades de absorção semelhantes na região do pico da carbonila.

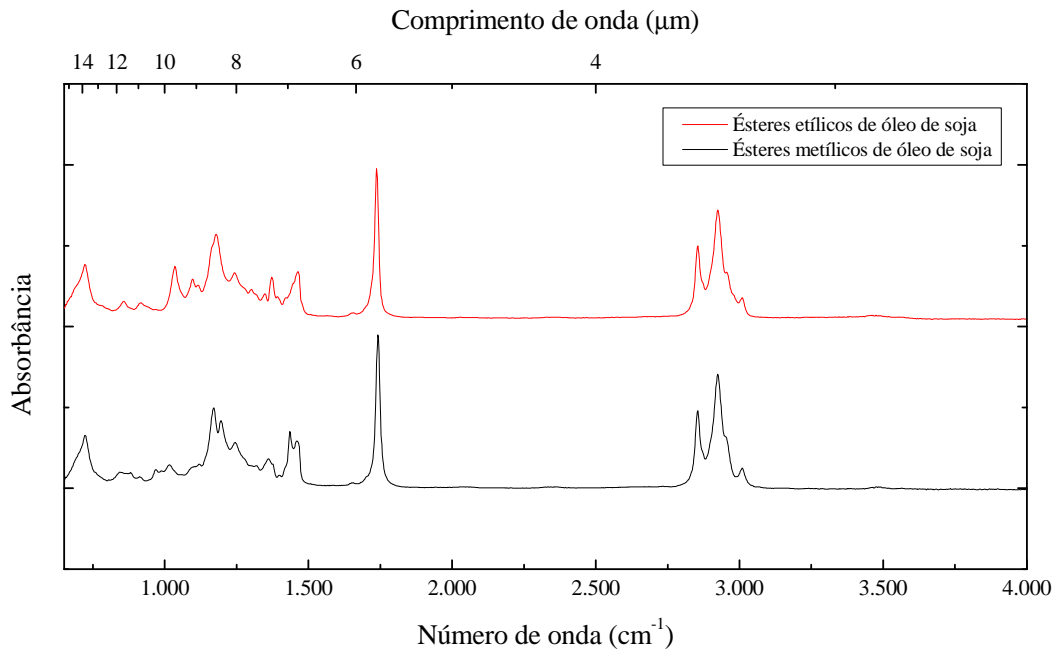


Figura 12. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres etílicos e metílicos oriundos do óleo de soja.

A Figura 13 mostra os espectros de absorção no infravermelho de quatro amostras diferentes de biodiesel produzido através da rota etílica. Nessa figura, percebe-se o alto grau de similaridade que existe entre o espectro dos ésteres etílicos de óleo de soja, o espectro dos ésteres etílicos de óleo de girassol e o espectro dos ésteres etílicos de óleo de nabo forrageiro. Constata-se, ainda, no comparativo, que o espectro dos ésteres etílicos de óleo de mamona apresenta diferenças dignas de nota em relação aos demais espectros aludidos. Esse fato explica-se pela composição química peculiar do biodiesel derivado de óleo de mamona e etanol, que é formado predominantemente por moléculas de ricinoleato de etila. O ácido ricinoleico, presente na forma esterificada com glicerol, representa parte substancial da massa do óleo de mamona, sendo raro em outros óleos. Assim, transmite algumas propriedades bastante singulares a seus derivados. No espectro do biodiesel de óleo de mamona, destaca-se uma absorção relativamente larga e de baixa intensidade, centrada em cerca de 3.450 cm^{-1} , que corresponde à região de ocorrência de banda devida às vibrações de deformação axial do grupo hidroxila (OH). O ricinoleato de etila apresenta um grupamento OH que advém do ácido ricinoleico e que está localizado na cadeia hidrocarbônica conforme exhibe a Figura 1b. Comparativamente, os ésteres etílicos de óleo de mamona são responsáveis pelo espectro com

maior área (intensidades integradas). Para as quatro amostras de biodiesel, o pico da carbonila tende a aparecer centrado em cerca de 1.738 cm^{-1} .

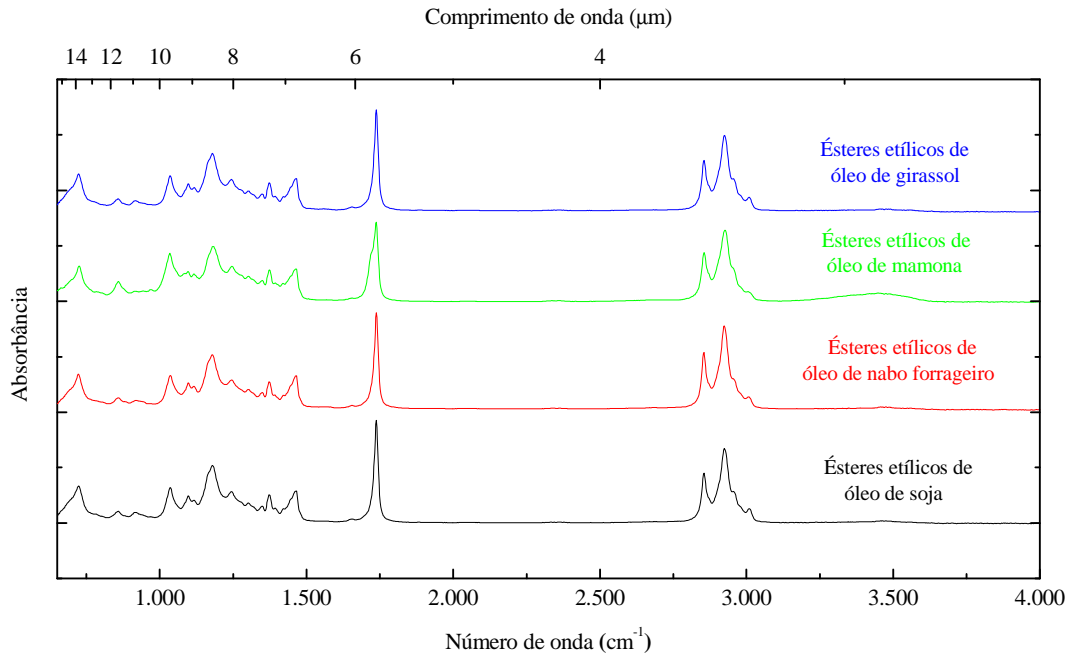


Figura 13. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres etílicos provenientes de óleos diversos.

Na Figura 14 estão registrados os espectros de absorção no infravermelho de quatro amostras diferentes de biodiesel produzido através da rota metílica. Pode-se divisar uma grande semelhança entre o espectro dos ésteres metílicos de óleo de soja, o espectro dos ésteres metílicos de óleo de palma e o espectro dos ésteres metílicos de óleo de fritura usado. Nesse contexto, percebe-se também a diferença que o espectro dos ésteres metílicos de óleo de mamona exibe em relação aos demais espectros apresentados. Para o espectro dos ésteres metílicos de óleo de mamona, uma banda relativamente larga e de baixa intensidade aparece centrada em cerca de 3.470 cm^{-1} , na região que corresponde às vibrações de deformação axial dos grupos OH. Resta observar que os quatro espectros apresentam o pico da carbonila centrado em 1.742 cm^{-1} .

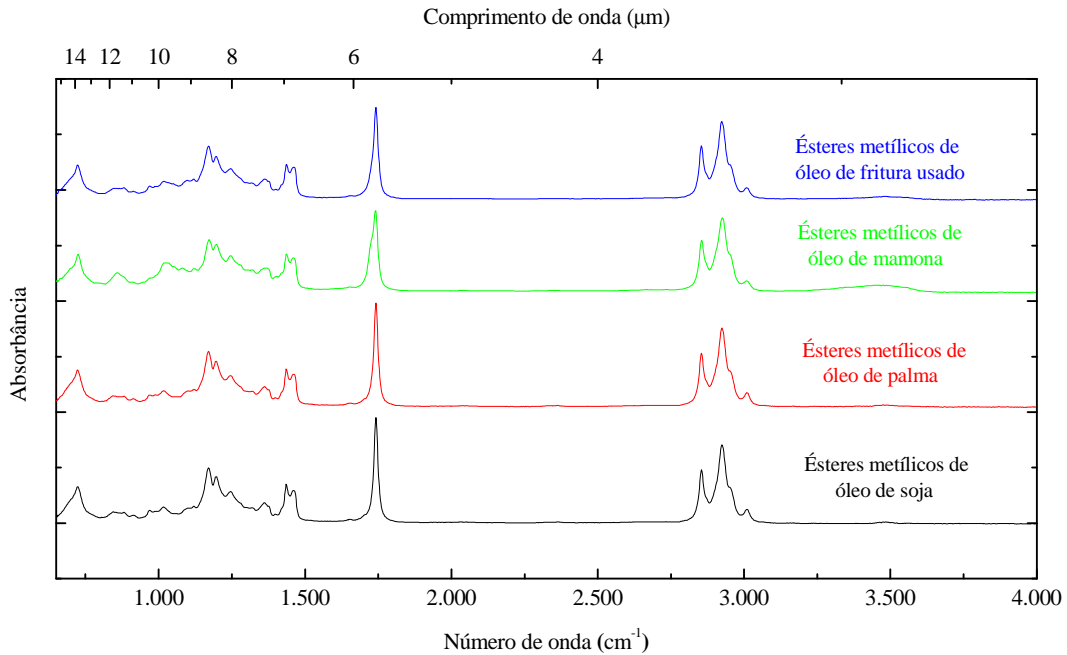


Figura 14. Espectros no infravermelho para amostras de ésteres metílicos provenientes de óleos diversos.

4.3 PROCEDIMENTO DE QUANTIFICAÇÃO BASEADO NOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA MISTURAS DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL

O exame dos espectros de infravermelho concernentes ao biodiesel e ao óleo diesel revela a ocorrência de padrões de absorção específicos em cada uma dessas categorias de combustível. A exploração dessas diferenças com o auxílio de ferramentas matemáticas permite análises qualitativas e quantitativas. As bases da interpretação qualitativa ficam evidenciadas nos padrões de absorção discutidos anteriormente. No presente trabalho, a abordagem quantitativa dos espectros alicerçou-se no biodiesel composto de ésteres metílicos de óleo de soja. Entretanto, nada obsta que o procedimento seja conduzido com amostras de biodiesel produzidas com outras rotas tecnológicas ou matérias-primas. Trabalhos precursores desse estudo, citados nos Apêndices A e B, exploraram quantitativamente as misturas formuladas com biodiesel composto de ésteres etílicos de óleo de soja.

Nessa etapa foram obtidos espectros para misturas binárias de biodiesel em óleo diesel, nas quais os percentuais volumétricos de biodiesel variam em acréscimos de 1%, no intervalo de baixas proporções, entre 0 e 10%, e em acréscimos de 10%, no intervalo entre 10% e 100%. Os espectros são mostrados juntos na Figura 15, na região que se estende de 900 a 1.900 cm^{-1} , abrangendo as bandas de absorção características do biodiesel. Em linhas gerais, quando são consideradas as regiões da “impressão digital” e do pico da carbonila, o

óleo diesel exibe valores de absorvância comparativamente baixos ou desprezíveis, enquanto as misturas binárias apresentam absorvâncias que crescem regularmente com a elevação do percentual de biodiesel. O que importa relevar aqui é o fato de os picos proeminentes dessas duas regiões apresentarem condições apropriadas para o propósito de elaboração de análises quantitativas. Essa característica é abordada pormenorizadamente, na sequência, para o caso do pico da carbonila, visto tratar-se de um pico intenso, bem definido, relativamente estável e imune a interferências.

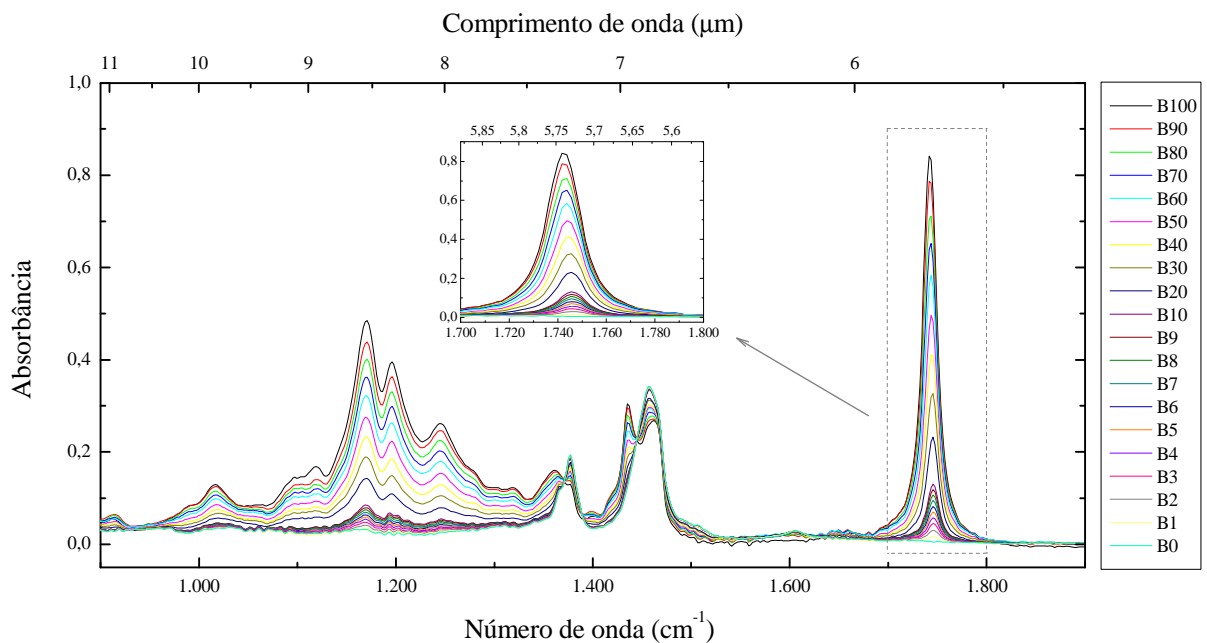


Figura 15. Faixa do espectro no infravermelho para misturas de biodiesel em óleo diesel apresentando picos relevantes das regiões da “impressão digital” e dos grupamentos funcionais, que podem ser úteis em análises quantitativas. A faixa do pico da carbonila, selecionada para análise, aparece no detalhe.

Sabe-se que a forma de cada banda no espectro de absorção de materiais em fase condensada é dada, com boa aproximação, pela função lorentziana. Nesse sentido, utilizou-se o *software* OriginPro 8 para tratamento dos dados referentes à evolução do pico da carbonila com o percentual de mistura. Considerou-se como região representativa do pico da carbonila o intervalo de 1.700 a 1.800 cm^{-1} de todos os espectros de misturas de biodiesel em óleo diesel. Um ajuste não-linear poderia então ser usado para estimar os valores de parâmetros que melhor descrevem os dados espectrais. Assim, parâmetros foram obtidos através do ajuste de curvas lorentzianas aos picos da carbonila nesse intervalo, após criação e remoção da linha de base. O procedimento de ajuste convergido é apresentado na Figura 16 para a mistura B20.

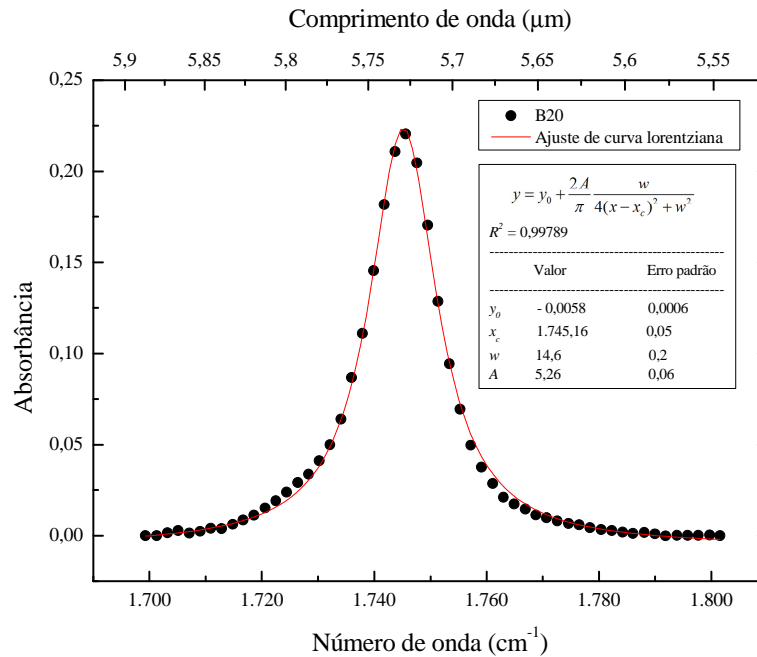


Figura 16. Determinação de parâmetros relativos à banda de absorção da carbonila no B20, com o ajuste da função lorentziana, após criação e remoção da linha de base sobre os dados espectrais.

Os coeficientes de correlação (R^2) resultantes dos ajustes de funções lorentzianas aos dados espectrométricos do pico da carbonila apresentam valores mais próximos da unidade em concentrações volumétricas de biodiesel superiores a 10%. Os valores de R^2 dos ajustes realizados situaram-se entre o mínimo de 0,97148 (para o B1) e o máximo de 0,99862 (para o B50). Convém observar desse fato que mesmo em misturas com baixo teor de biodiesel, como no caso de B1, é possível explorar de modo aceitável, a partir de ajustes de curvas lorentzianas, as características do pico da carbonila.

Na Figura 17, originada dos ajustes, verifica-se o pequeno e uniforme deslocamento da posição do pico da carbonila, em face das diversas proporções de mistura. A consequência do aumento na concentração de biodiesel é uma migração do centro da banda de absorção da carbonila para números de onda menores; em termos numéricos, o centro do pico de B1 tende a recair sobre 1.746 cm^{-1} e o de B100 sobre 1.742 cm^{-1} . Portanto, tende a existir uma diferença de 4 cm^{-1} na faixa completa de misturas que equivale a uma variação de 0,2% em relação à posição do pico para B100 e é igual à resolução do equipamento de infravermelho usado. O aumento do teor de biodiesel na mistura altera a vizinhança molecular de tal sorte que uma maior quantidade de radiação infravermelha de menor energia passa a ser absorvida.

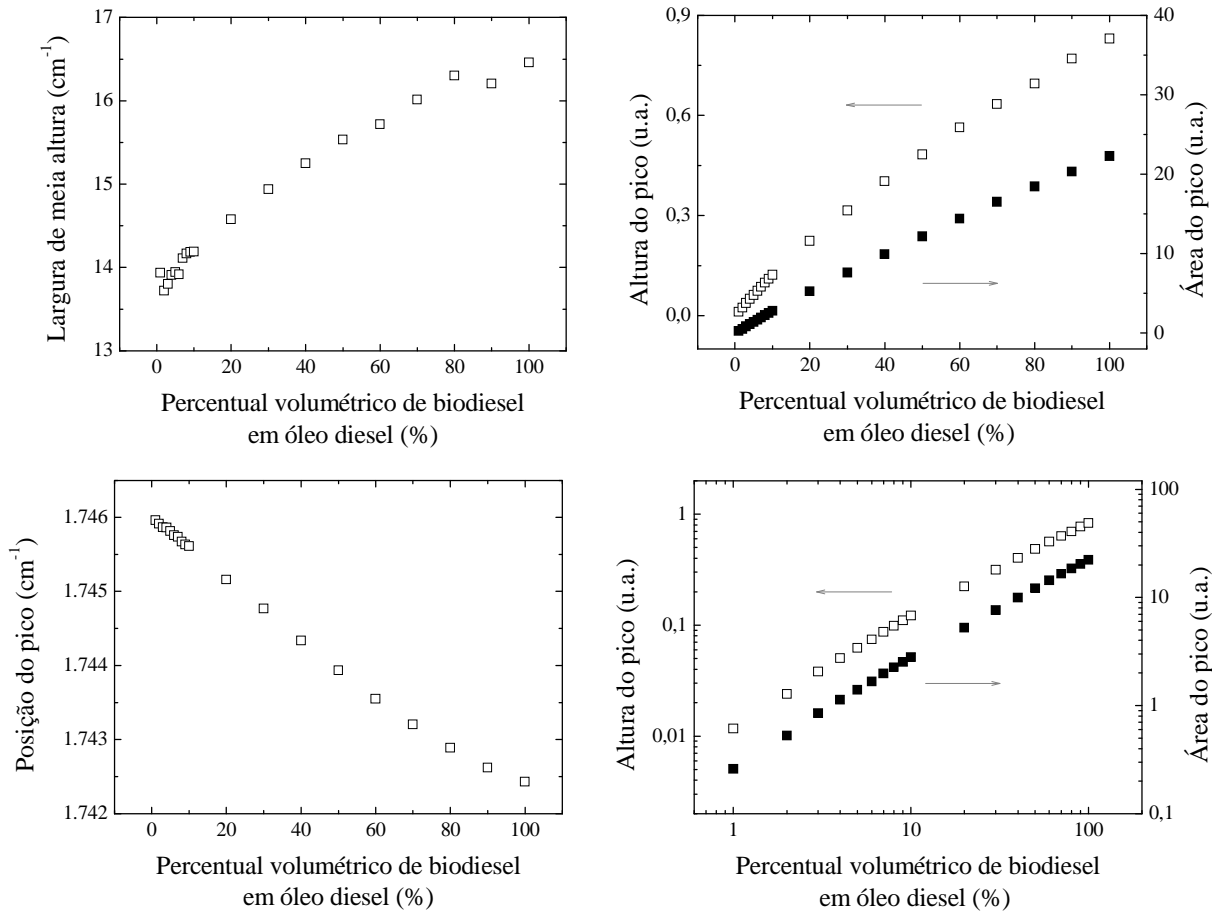


Figura 17. Gráficos da altura, da área, da posição e da largura de meia altura do pico da carbonila, em função do teor de biodiesel, obtidos por ajuste de função lorentziana.

De acordo com a Figura 17, o gráfico da largura de meia altura do pico contra percentual de biodiesel exibe um comportamento aproximadamente linear, sobretudo na faixa de misturas de 10% a 80%. O alargamento do pico da carbonila fica caracterizado por larguras de meia altura situadas no intervalo aproximado de 13,5 a 16,5 cm^{-1} .

Os gráficos da altura e da área do pico contra o percentual de biodiesel, obtidos a partir das lorentzianas, apresentam uma ligeira não-linearidade na faixa total de misturas, como se observa na Figura 17. Os gráficos em escalas logarítmicas dos mesmos dados sugerem a viabilidade do ajuste de uma função tipo lei de potência. Tendo em vista essa condição, foram efetuados ajustes não-lineares na faixa total de misturas (do B0 ao B100) para demonstrar que o comportamento dos dois parâmetros do pico em função da concentração de biodiesel segue de maneira consistente uma relação definida de proporcionalidade na forma de lei de potência. Adicionalmente, os gráficos da Figura 17 sugerem a plausibilidade do ajuste de uma função linear numa faixa restrita de misturas (do B0 ao B10). Assim sendo, essa outra opção de calibração foi também explorada no trabalho.

O ajuste não-linear efetuado sobre o gráfico da altura do pico da carbonila *versus* percentual volumétrico de biodiesel aparece na Figura 18. Em decorrência, a equação que relaciona a altura do pico com o teor (% vol.) de biodiesel na mistura tem a forma:

$$\text{Altura do pico}_{(do B0 ao B100)} = 0,0185 \times (\% \text{ vol.})^{0,830}$$

E o fator de correlação desse ajuste vale 0,99924.

O ajuste não-linear efetuado sobre o gráfico da área do pico da carbonila *versus* percentual volumétrico de biodiesel aparece na Figura 19. Em decorrência, a equação que relaciona a área do pico com o teor (% vol.) de biodiesel na mistura tem a forma:

$$\text{Área do pico}_{(do B0 ao B100)} = 0,36 \times (\% \text{ vol.})^{0,900}$$

E o fator de correlação desse ajuste vale 0,99973.

O ajuste linear efetuado sobre o gráfico da altura do pico da carbonila *versus* percentual volumétrico de biodiesel aparece na Figura 20. Em decorrência, a equação que relaciona a altura do pico com o teor (% vol.) de biodiesel na mistura tem a forma:

$$\text{Altura do pico}_{(do B0 ao B10)} = 0,0005 + 0,01226 \times (\% \text{ vol.})$$

E o fator de correlação desse ajuste vale 0,99951.

O ajuste linear efetuado sobre o gráfico da área do pico da carbonila *versus* percentual volumétrico de biodiesel aparece na Figura 21. Em decorrência, a equação que relaciona a área do pico com o teor (% vol.) de biodiesel na mistura tem a forma:

$$\text{Área do pico}_{(do B0 ao B10)} = -0,018 + 0,283 \times (\% \text{ vol.})$$

E o fator de correlação desse ajuste vale 0,99978.

Em todos os ajustes efetuados nas Figuras 18, 19, 20 e 21, os fatores de correlação apresentam valores superiores a 0,999, comprovando a efetividade do procedimento. No caso da faixa completa de misturas, contendo de 0 a 100% de biodiesel, uma função do tipo lei de potência descreve apropriadamente a relação entre a altura ou área do pico da carbonila e o teor de biodiesel; na situação que envolve uma faixa restrita de misturas, com 0 a 10% de biodiesel, um ajuste linear é satisfatório para relacionar as grandezas em questão.

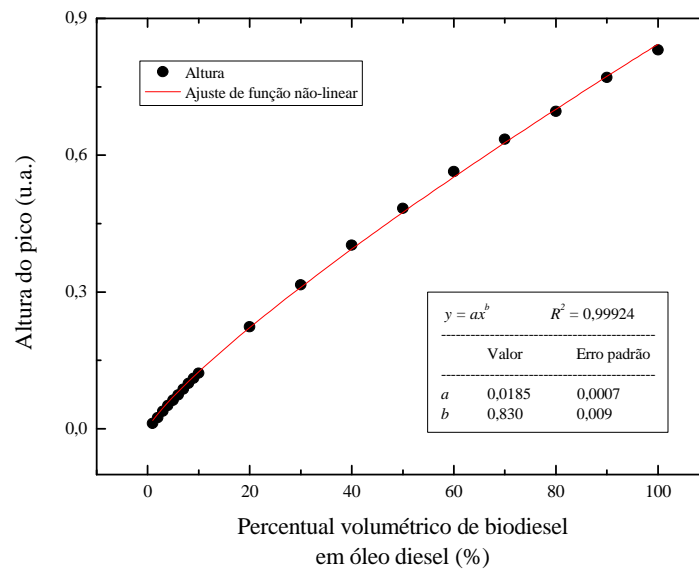


Figura 18. Gráfico do ajuste não-linear realizado sobre dados da altura do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.

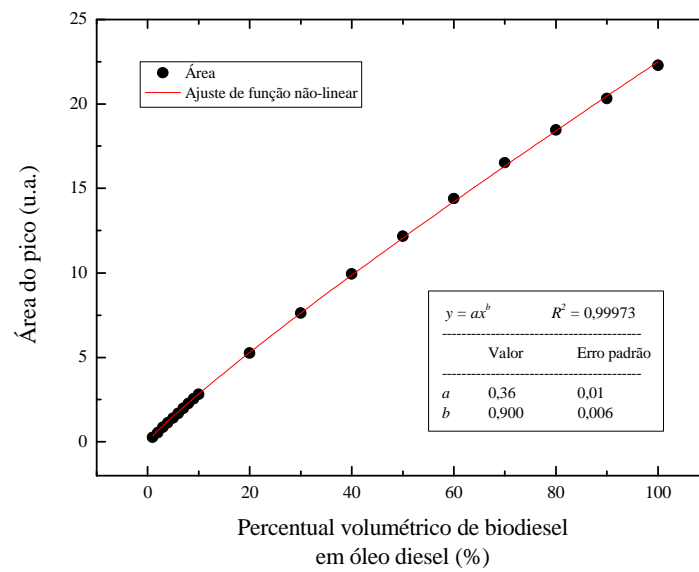


Figura 19. Gráfico do ajuste não-linear realizado sobre dados da área do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.

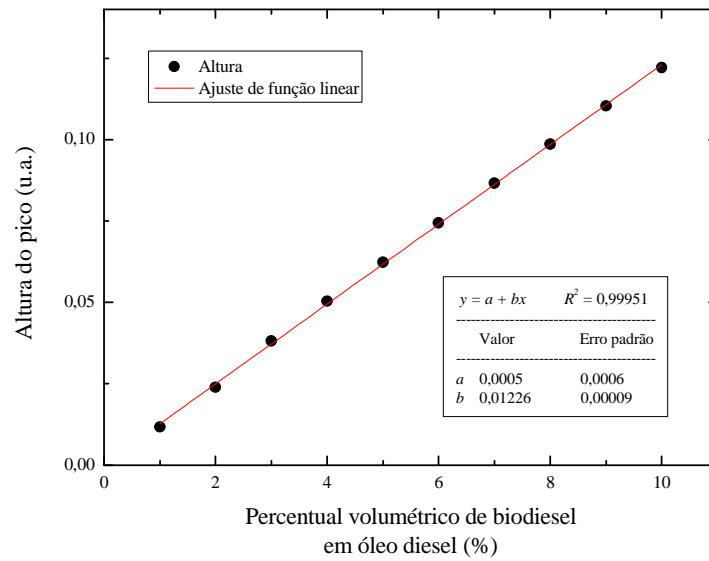


Figura 20. Gráfico do ajuste linear realizado sobre dados da altura do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.

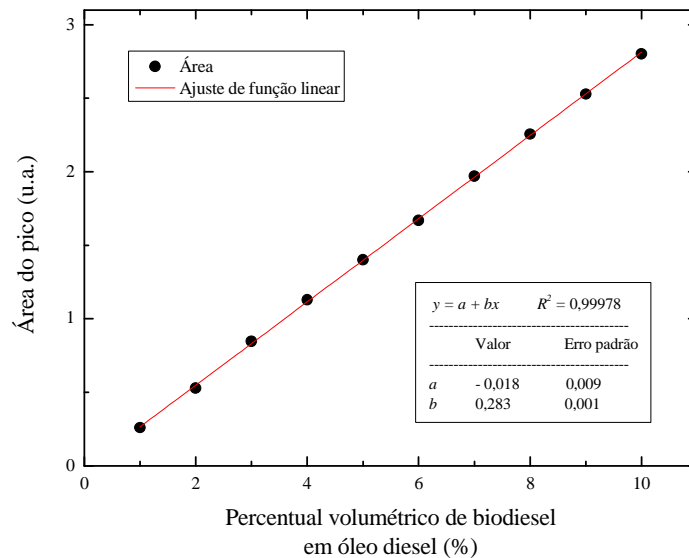


Figura 21. Gráfico do ajuste linear realizado sobre dados da área do pico da carbonila, gerados pelas funções lorentzianas.

Essa metodologia possibilita uma amostragem mais simples que a necessária no método EN 14078. Esse último, por utilizar uma técnica de transmitância, exige que a amostra seja dissolvida e requer um procedimento de limpeza de cela mais complexo. A metodologia empregada no estudo difere dos métodos ASTM D7371 e NBR 15568, que também fazem uso da técnica ATR, por não envolver procedimentos de calibração multivariada, evitando

assim os complicadores associados com essa abordagem. Utilizando a absorção da carbonila para quantificação, a metodologia desse trabalho requer um procedimento simples de calibração, mediante emprego de uma relação na forma de lei de potência para toda a faixa de misturas possíveis (do B0 ao B100), ou, alternativamente, uma relação linear para uma faixa restrita (do B0 ao B10).

4.4 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA MISTURAS ENVELHECIDAS DE BIODIESEL EM ÓLEO DIESEL

As misturas formuladas com biodiesel e óleo diesel precisam ser consumidas dentro de prazos recomendados, em virtude da degradação que naturalmente sofrem. Misturas contendo baixos teores de biodiesel requerem os mesmos cuidados já aplicados ao óleo diesel puro, quanto à estabilidade de armazenamento de longo prazo. Biodiesel pode ser mantido em condições normais de armazenagem pelo período de um ano, sem uma mudança dramática nos parâmetros de qualidade. O uso das misturas aludidas constitui modo efetivo de melhorar a estabilidade do biodiesel, considerando-se que sejam respeitadas as condições apropriadas de condicionamento do produto e as especificações de cada combustível antes da misturação.

Dado que o envelhecimento acaba causando modificações na mistura, é interessante avaliar o comportamento do espectro de infravermelho da mesma no processo. Desse modo, foram registrados os espectros das misturas envelhecidas em 6 meses, 12 meses e 16 meses. Na Figura 22 estão registrados os espectros do B5 adquiridos na mesma data com uma amostra recente e outra envelhecida em 16 meses. Vê-se como principal diferença uma alteração na linha de base do espectro.

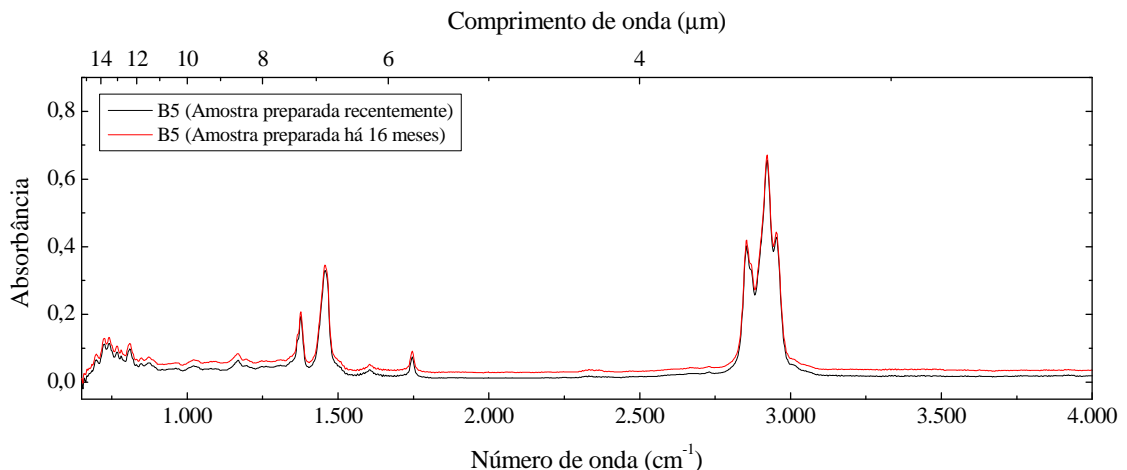


Figura 22. Espectros obtidos numa mesma data para duas misturas B5, uma nova e outra envelhecida.

Outros resultados obtidos para a mistura B5 são apresentados na Figura 23, onde estão plotados os dados espectrais, referentes à banda da carbonila, tomados depois de um dia, depois de seis meses e depois de um ano da misturação. A Figura 24 traz uma comparação dos espectros de várias amostras na região com a banda de absorção da carbonila, mostrando que houve um deslocamento da linha de base no espectro com o passar do tempo.

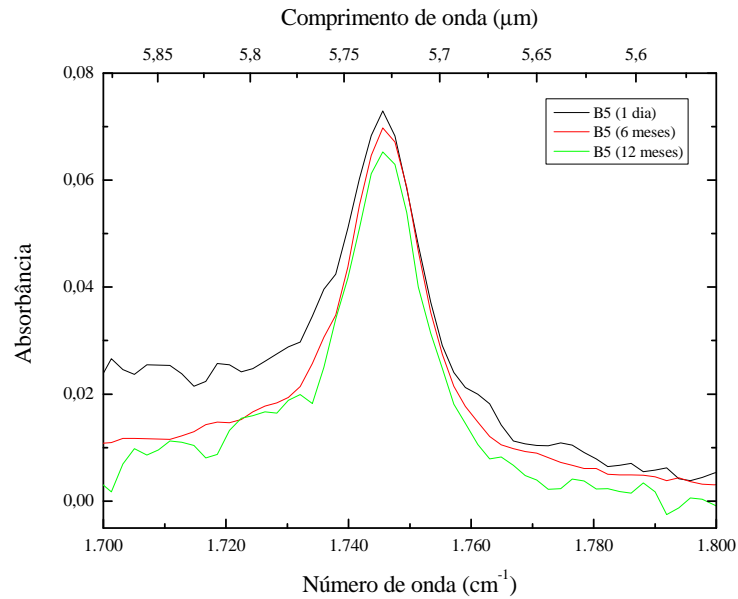


Figura 23. Comparação dos espectros de infravermelho na região do pico da carbonila para a mesma amostra de B5, registrados em três momentos diferentes.

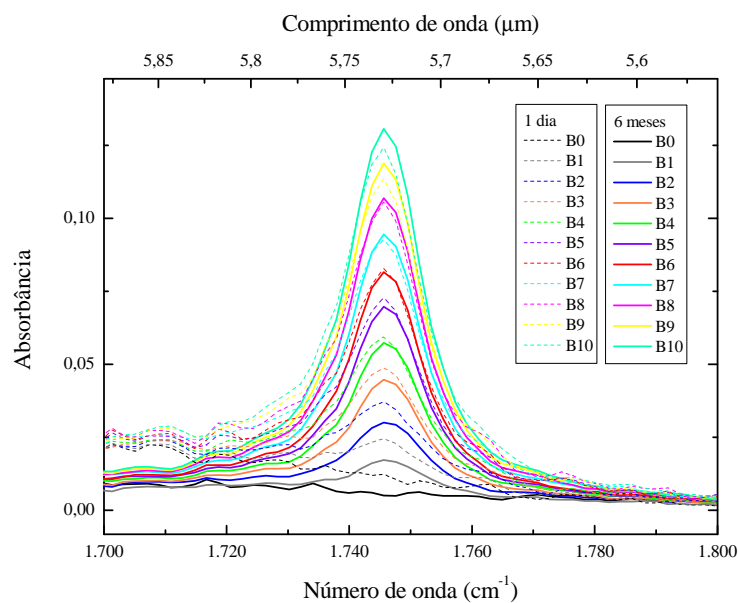


Figura 24. Comparação dos espectros de infravermelho na região do pico da carbonila, registrados em dois momentos para um mesmo conjunto de misturas.

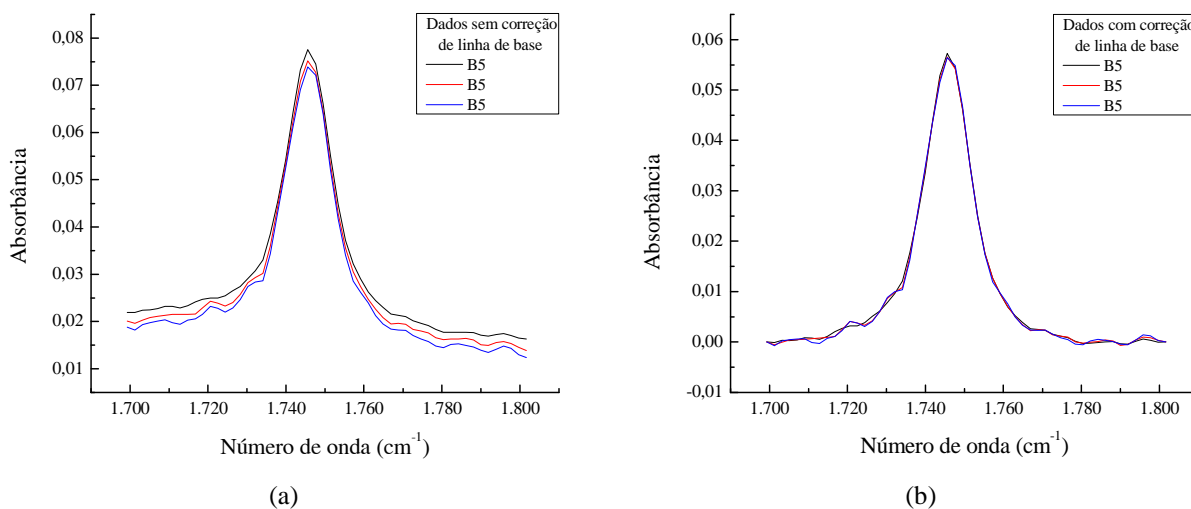


Figura 25. Banda da carbonila no espectro do B5, obtido em triplicata. (a) Sem correção de linha de base. (b) Com correção de linha de base.

Variações encontradas nos espectros obtidos em diferentes datas podem ser creditadas a diversos fatores. Existe a possibilidade de que parcela apreciável dessa discrepância seja originária dos procedimentos de manutenção e calibração do espectrofotômetro que são realizados no período. Ademais, o desgaste e a contaminação de componentes instrumentais podem também ser fatores de influência significativa. É preciso considerar todas essas situações antes de se atribuir uma origem para variações no espectro ao longo do tempo.

Como as diferenças observadas nos espectros registrados em datas diferentes para uma mesma amostra parecem provir, em grande medida, do deslocamento da linha de base, torna-se conveniente analisar o tratamento dos dados através de correção de linha de base. Nesse contexto, a consulta da Figura 25a permite a verificação da magnitude das variações ocorrentes, com o uso do analisador de infravermelho, na linha de base dos espectros obtidos sequencialmente numa mesma data. Quando postas em comparação, as Figuras 24 e 25a exibem diferenças equiparáveis em termos de linha de base.

Na Figura 25b são apresentados graficamente os dados da Figura 25a, após os ajustes de linha de base realizados com o *software* OriginPro 8. De maneira imediata, percebe-se o melhoramento na correlação dos dados espectrais, deixando evidente a igualdade dos espectros. Essa discussão ilustra a importância de se eliminar dos espectros as alterações ocasionadas por desvios da linha de base, antes do estabelecimento de comparações entre espectros de uma amostra, gerados em diferentes datas.

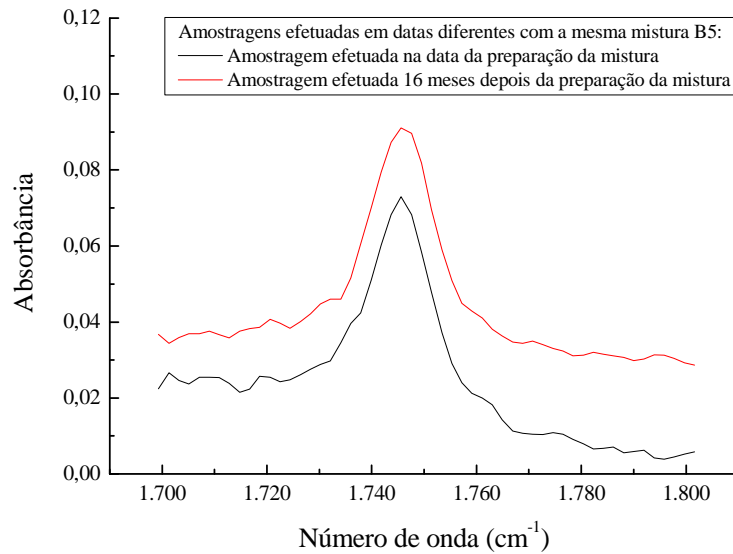


Figura 26. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos em diferentes datas com a mesma amostra.

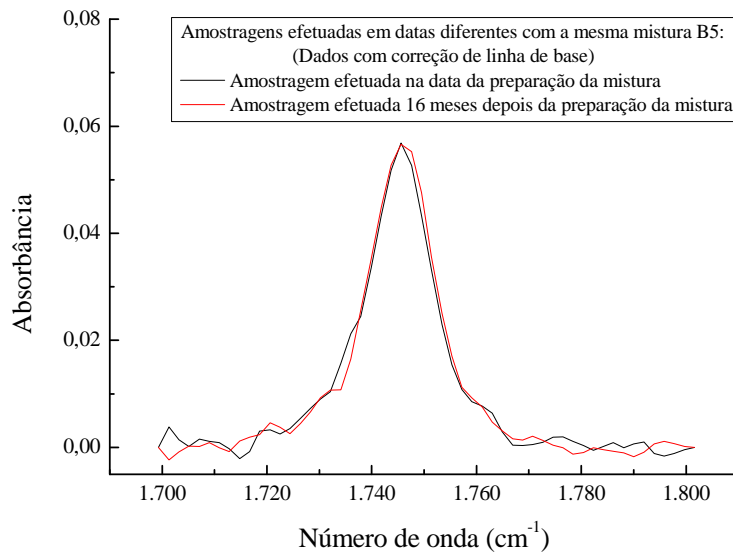


Figura 27. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos em diferentes datas com a mesma amostra e submetidos à correção de linha de base no intervalo de 1.700 a 1.800 cm^{-1} .

A Figura 26 traz dados da região do pico da carbonila de uma mesma mistura B5, adquiridos em datas distintas com a amostra nova e envelhecida em 16 meses. Claro está que aparece uma diferença relativa às linhas de base dos espectros, superior em magnitude às constatadas na triplicata da Figura 25a. Com a correção de linha de base nos dados da Figura 26, a região espectral passa a ter a aparência exibida na Figura 27.

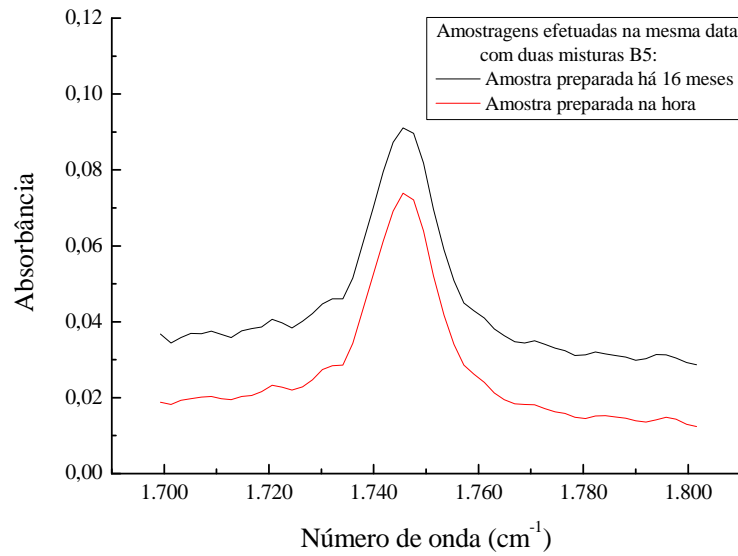


Figura 28. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos na mesma data com uma amostra preparada recentemente e com uma amostra preparada há 16 meses.

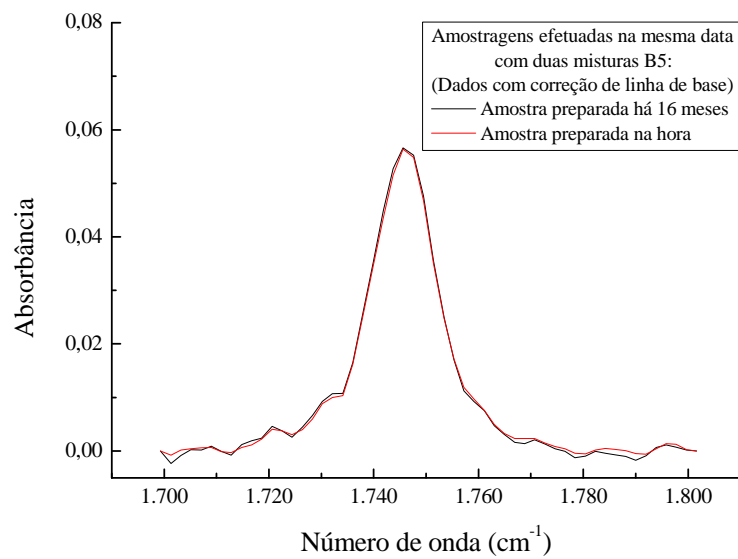


Figura 29. Banda da carbonila nos espectros do B5, obtidos na mesma data com uma amostra preparada recentemente e com uma amostra preparada há 16 meses. Os dados apresentam correção de linha de base no intervalo de 1.700 a 1.800 cm^{-1} .

A Figura 28 mostra dados da região do pico da carbonila adquiridos na mesma data para duas misturas B5, uma nova e outra envelhecida em 16 meses. Novamente, fica visível a

diferença de linha de base nos espectros. Depois da correção de linha de base, o espectro apresentado na Figura 28 assume a forma mostrada pela Figura 29.

Do conjunto de dados presentes nas Figuras 26, 27, 28 e 29, conclui-se que, depois da correção da linha de base, não é possível constatar diferença relevante nos espectros de misturas envelhecidas em 16 meses. Portanto, nessa avaliação do B5 não apareceram diferenças marcantes que pudessem ser atribuídas ao equipamento ou à degradação da amostra.

4.5 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PARA MISTURAS DE ÓLEO VEGETAL EM ÓLEO DIESEL

Uma questão que precisa ser enfrentada durante o controle de qualidade das misturas do óleo diesel com biodiesel é relativa à adulteração com óleo vegetal. Por isso, é importante analisar os espectros de óleos vegetais para avaliar a sua utilização como instrumento capaz de auxiliar na detecção de misturas fraudadas. O ponto de partida, nesse sentido, consiste em procurar diferenças entre os espectros do biodiesel e do óleo vegetal. Para explorar esse quadro, o estudo selecionou o óleo de soja como elemento representativo dos óleos vegetais.

Com uma rápida inspeção visual é possível constatar a similaridade existente nos espectros de infravermelho do óleo vegetal e do biodiesel dele derivado. Isso se deve à semelhança química de ambos, uma vez que são formados de ésteres que se originam da reação entre um álcool e um ou mais ácidos graxos de cadeia longa. Quanto a isso, é esclarecedor observar o caso do óleo de soja e dos ésteres etílicos e metílicos de óleo de soja, ilustrado na Figura 30.

Apesar da semelhança dos espectros, diferenças espectrais dignas de atenção podem ser vistas, especialmente as encontradas na região da “impressão digital”, entre 900 e 1.300 cm^{-1} , e na região dos grupamentos funcionais, entre 1.700 e 1.800 cm^{-1} . Uma visão mais detalhada dessas faixas espectrais aparece nas Figuras 31 e 32, onde são apresentados os dados gerados para misturas com diversos teores de óleo de soja em óleo diesel e de ésteres metílicos de óleo de soja em óleo diesel. Nas Figuras 31 e 32 adotou-se a notação usada para representação das misturas de biodiesel em óleo diesel, com a substituição do “B” por “O” no caso das misturas de óleo de soja em óleo diesel. Desse modo, O5 representa a mistura cujo volume contém 5% de óleo de soja e 95% de óleo diesel. O intervalo espectral de 900 a 1.300 cm^{-1} comporta o peculiar e complexo padrão de sinais superpostos, característicos das amostras usadas. Percebe-se nessa situação que misturas de óleo de soja em óleo diesel

absorvem infravermelho de modo mais intenso que as misturas de ésteres metílicos de óleo de soja em óleo diesel. Na região correspondente ao pico de absorção da carbonila, entre 1.700 e 1.800 cm^{-1} , observa-se como principal diferença a ligeira separação das bandas. Nota-se que o centro da banda de absorção da carbonila referente às misturas contendo óleo de soja tende a se localizar em número de onda superior, comparativamente ao centro correspondente das misturas com ésteres metílicos. Para o óleo vegetal a posição central da banda de absorção da carbonila tende a ocorrer em cerca de 1.744 cm^{-1} .

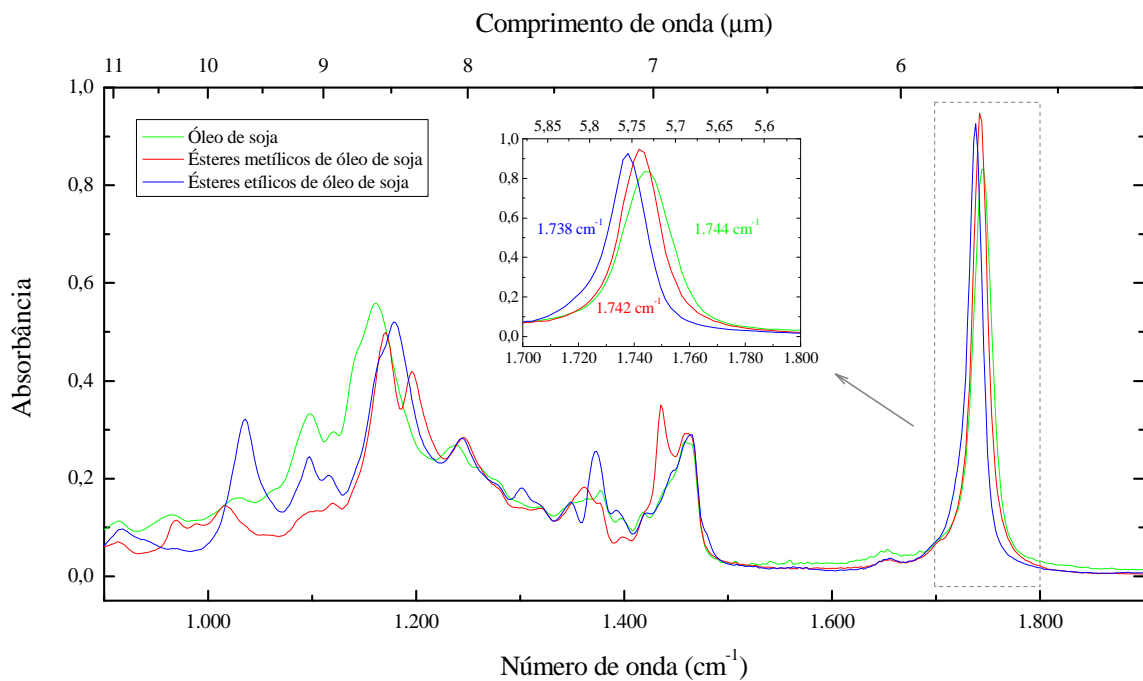


Figura 30. Espectros do óleo de soja e de seus ésteres etílicos e metílicos, na região de 900 a 1.900 cm^{-1} .

Baseando-se nessas evidências, é possível desenvolver um modelo de calibração, a partir de um conjunto de misturas, que permita a determinação da concentração do biodiesel ou do óleo vegetal em óleo diesel. Pode ser necessário lidar com casos onde as misturas contêm óleo diesel, biodiesel e óleo vegetal. O presente estudo explora casos de misturas binárias, mas calibrações baseadas em variâncias espectrais no infravermelho médio são reconhecidamente viáveis para situações que exigem a análise de maior número de elementos compositionais.

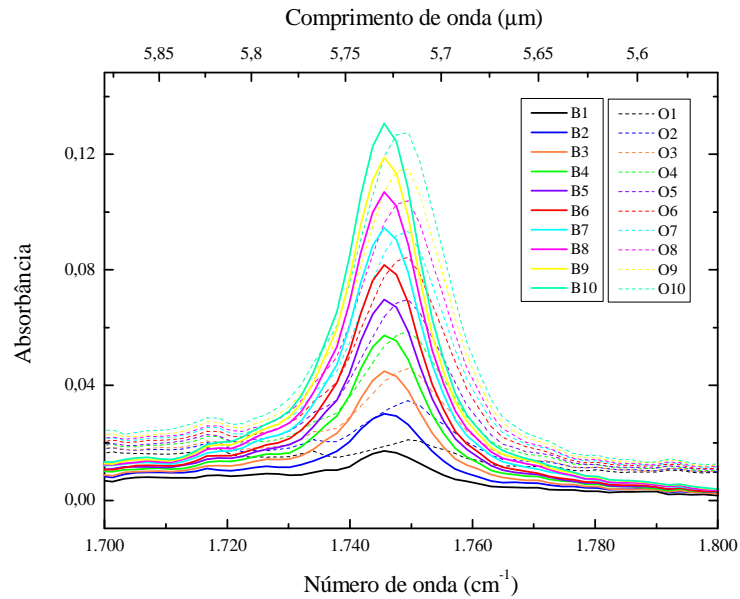


Figura 31. Banda da carbonila de misturas de óleo de soja em óleo diesel e de misturas de ésteres metílicos de óleo de soja em óleo diesel.

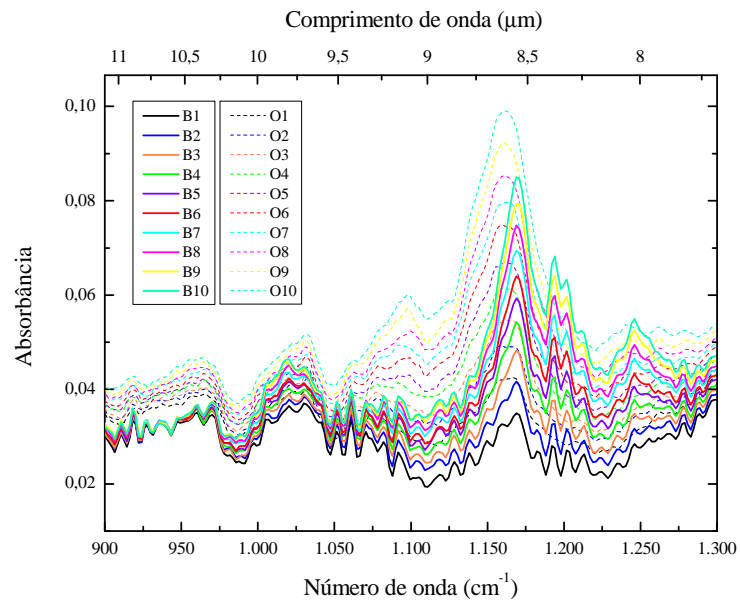


Figura 32. Bandas relevantes na região da “impressão digital” de misturas de óleo de soja em óleo diesel e de misturas de ésteres metílicos de óleo de soja em óleo diesel.

Técnicas instrumentais analíticas, lastreadas no infravermelho médio, são capazes de possibilitar a identificação detalhada de vários compostos presentes no óleo diesel, como biodiesel e óleo vegetal. Isso depende do equipamento e do grau de sofisticação da calibração com ferramentas quimiométricas, e fica geralmente restrito a redutos laboratoriais. Porém, no âmbito desse trabalho, o propósito de usar o sinal de absorção de infravermelho em

dispositivo de menor complexidade, desprovido de aparato espectrométrico, faz com que seja impraticável a tarefa de distinguir óleo vegetal de biodiesel. Nesse caso, também não é possível discriminar biodiesel metílico de biodiesel etílico. O óleo vegetal e seus ésteres metílicos e etílicos têm bandas de absorção bastante assemelhadas na região de 1.700 a 1.800 cm^{-1} como demonstra a Figura 30. Todos apresentam absorção expressiva nesse intervalo. Um sensor de infravermelho, sem a estrutura espectrométrica que atribui absorção a cada comprimento de onda, responderá à absorção de toda a região de infravermelho. Como o óleo diesel tem absorção desprezível nessa região, a técnica permite a quantificação de misturas binárias formuladas com óleo diesel e biodiesel ou com óleo diesel e óleo vegetal. Nessas circunstâncias, a resposta de um sensor na região de 1.700 a 1.800 cm^{-1} variará da absorção mínima correspondente ao óleo diesel à absorção máxima correspondente ao biodiesel ou óleo vegetal, passando pelas absorções intermediárias associadas às misturas.

5 CONCLUSÃO

Através de medidas de absorvância no infravermelho médio, ficou demonstrado que existem duas regiões do espectro, nas quais a intensidade de absorção do biodiesel é apreciável, enquanto a do óleo diesel é negligenciavelmente pequena. Trata-se da faixa contendo números de onda entre 900 e 1.300 cm^{-1} , conhecida como região da “impressão digital”, e da faixa de 1.700 a 1.800 cm^{-1} , correspondente ao pico de absorção da carbonila, cujo máximo ocorre em cerca de 1.740 cm^{-1} . Esses são intervalos do espectro que podem ser empregados em análises quantitativas, utilizando-se métodos univariados ou multivariados.

Foram registrados os espectros no infravermelho de misturas binárias formuladas com óleo diesel e biodiesel composto de ésteres metílicos de óleo de soja. Esse conjunto de dados de espectroscopia propiciou a determinação de parâmetros que ditam o comportamento do pico da carbonila frente ao teor de biodiesel na mistura. Com base nisso, para toda a faixa de misturas possíveis (do B0 ao B100), encontrou-se uma relação tipo lei de potência entre a altura ou área do pico da carbonila e o percentual volumétrico de biodiesel em óleo diesel. Encontrou-se também, para uma faixa de misturas restrita (do B0 ao B10), uma relação linear entre a altura ou área do pico da carbonila e o percentual volumétrico de biodiesel em óleo diesel. Todos os ajustes de curva realizados apresentaram excelentes coeficientes de correlação.

Os resultados indicam a viabilidade da metodologia como ferramenta para avaliação dos percentuais de biodiesel nas misturas, ao longo de toda a faixa entre o B0 e o B100. Pode ser implementada facilmente para análise direta de amostras, sem pré-tratamento. Uma vez que os espectros de amostras de biodiesel provenientes de matérias-primas diferentes são invariavelmente semelhantes entre si, o estudo também sugere a possibilidade de aplicação do método nesses casos, independentemente da origem do biodiesel, conforme as curvas de calibração requeridas em cada situação. Portanto, o método constitui importante recurso na quantificação do biodiesel em óleo diesel, tanto em medidas de laboratório quanto de campo.

O acompanhamento dos espectros de misturas contendo até 10% de biodiesel em óleo diesel, em base volumétrica, durante um período que se prolongou por 16 meses, sugeriu que o envelhecimento não afeta a utilidade dos espectros de infravermelho para análises qualitativas e quantitativas. Pequenas variações nas intensidades de absorção das bandas foram verificadas ao longo do tempo, como atestaram medidas realizadas em quatro datas posteriores à misturação. Demonstrou-se que correções na linha de base são capazes de eliminar parte substancial das variações no espectro. Após o ajuste da linha de base, não se

encontrou nenhuma variação espectral significativa que pudesse ser atribuída à degradação do combustível ou ao equipamento usado.

Importantes diferenças espectrais foram evidenciadas para o óleo de soja e seus ésteres metílicos, através da comparação dos espectros no infravermelho. Observou-se claramente que informação analítica relevante para propósito de identificação se concentra na região de 900 a 1.900 cm^{-1} . Mediante registro dos espectros de misturas de óleo de soja em óleo diesel, em concentrações volumétricas de até 10%, demonstrou-se o comportamento da banda da carbonila e das bandas proeminentes na faixa entre 900 e 1.300 cm^{-1} . A comparação desses dados espectrais com os correspondentes das misturas de ésteres metílicos em óleo diesel serviu para indicar diferenças úteis, desejáveis em análises qualitativas e quantitativas. Por ter sido desenvolvida para o caso de misturas binárias, a metodologia de quantificação usada no trabalho não foi aplicada a misturas ternárias, envolvendo óleo diesel, biodiesel e óleo vegetal.

As informações colhidas com a técnica instrumental analítica FTIR-ATR levantam subsídios para a construção de um dispositivo sensor dedicado à detecção e medição do teor de biodiesel em óleo diesel. A especificidade de aplicação pode ensejar o desenvolvimento de um instrumento com melhor robustez, versatilidade, usabilidade e economicidade, comparativamente aos equipamentos comerciais existentes. Isso se reveste de importância para uma avaliação primária da conformidade da mistura combustível em atividades como fiscalização de campo.

O presente estudo apresenta resultados adicionais sobre um trabalho envolvendo mensuração de parâmetro para controle de qualidade do óleo diesel, produzido pelo grupo de pesquisa do autor dessa dissertação. A contribuição original do trabalho no desenvolvimento de uma ferramenta analítica para quantificação de biodiesel em óleo diesel encontra-se registrada na forma de artigo publicado em periódico internacional e na forma de patente de abrangência internacional, conforme reproduzido nos Apêndices A e B.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEVRON. Diesel Fuels Technical Review. Chevron Products Company, 1998. Disponível em: <www.chevron.com/>. Acesso em: 20 dez. 2006.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2009. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 13 out. 2009.
- [3] PETROLEUM REFINING. ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/454440/petroleum-refining>>. Acesso em: 22 dez. 2009.
- [4] FISCHETTI, M. Refinarias de petróleo. Scientific American Brasil, 49, 90-91 (2006).
- [5] PETROBRAS. Disponível em: <www.petrobras.com.br>. Acesso em: 19 jan. 2006.
- [6] SINHA, G. Carvão no tanque. Scientific American Brasil, 49, 12-13 (2006).
- [7] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 42/2009. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 16 abr. 2010.
- [8] VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-36244, 2004.
- [9] RYAN, T.W. III; DODGE, L.G.; CALLAHAN, T.J. The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines. J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1610-1619 (1984).
- [10] PRYDE, E.H. Vegetable oil as diesel fuel. Overview. J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1557-1558 (1983).
- [11] ENGINE MANUFACTURERS ASSOCIATION (EMA). Use of Raw Vegetable Oil or Animal Fats in Diesel Engines, 2006.
- [12] SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, 111-133 (2000).
- [13] PRYDE, E.H. Vegetable Oils as Fuel Alternatives – Symposium Overview. J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1609-1610 (1984).
- [14] NATIONAL BIODIESEL BOARD (NBB). Disponível em: <www.biodiesel.org>. Acesso em: 09 fev. 2007.
- [15] KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. Inform, 12, 1103-1107 (2001).
- [16] WANG, R. Development of Biodiesel Fuel. Taiyangneng Xuebao, 9, 434-436 (1988). Chem. Abstr., 111, 26233.
- [17] SHEEHAN, J.; DUNAHAY, T.; BENEMANN, J.; ROESSLER, P. A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program – Biodiesel from Algae. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-24190, 1998.
- [18] KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. (Editors). The Biodiesel Handbook. AOCS Press, 2005.
- [19] NAPPO, M. A indústria de óleos vegetais e o biodiesel no Brasil. In: 1º Fórum Brasil-Alemanha sobre Biocombustíveis. Comissão de Biodiesel da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, 2004.
- [20] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Boletim Mensal de Biodiesel (05/01/2010). Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 22 jan. 2010.
- [21] MARKLEY, K.S. (Ed.) Fatty Acids. Their Chemistry, Properties, Production, and Uses. Second completely revised and augmented edition. Part 2. Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.

- [22] INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA (INT). Informativo INT, Rio de Janeiro, 32, 1984.
- [23] FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1375-1380 (1986).
- [24] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 199-210 (1998).
- [25] FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1638-1643 (1984).
- [26] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92, 297-305 (2004).
- [27] KHAN, A.K. Research into Biodiesel – Kinetics and Catalyst Development (Thesis). University of Queensland. Brisbane, Queensland, Australia, 2002.
- [28] DABAGUE, R. Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel. *In: Seminário Paranaense de Biodiesel*, 2003, Londrina. Anais eletrônicos. Disponível em: <www.tecpar.br/cerbio>. Acesso em: 01 nov. 2006.
- [29] VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Analytical Methods. National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-36240, 2004.
- [30] PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol, mono-, di-, and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 697, 461-468 (1995).
- [31] MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268 (2006).
- [32] KNOTHE, G. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, 795-800 (1999).
- [33] ZAGONEL, G.F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L.P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*, 63, 1021-1025 (2004).
- [34] SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus. Final Report. National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-580-24089, 1998.
- [35] HANSEN, J. Desarmando a bomba-relógio do aquecimento global. *Scientific American Brasil*, 23, 30-39 (2004).
- [36] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Key World Energy Statistics 2006, 2006. Disponível em: <www.iea.org/>. Acesso em: 13 out. 2006.
- [37] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Technical Summary. In: “Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.” Disponível em: <www.ipcc.ch/>. Acesso em: 28 jun. 2007.
- [38] PETERSON, C.L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. *Biomass and Bioenergy*, 14, 91-101 (1998).
- [39] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. Draft Technical Report. EPA420-P-02-001, 2002.
- [40] NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA (NAE). Biocombustíveis. Cadernos NAE: nº. 2, Brasília, 2005. Disponível em: <www.nae.gov.br/cadernosnae.htm>. Acesso em: 10 nov. 2006.

- [41] SCHUMACHER, L.G.; PETERSON, C.L.; VAN GERPEN, J.H. Engine oil analysis of diesel engines fueled with biodiesel blends. ASAE Paper N° 01-6053 2001. ASAE Annual International Meeting, Sacramento, California, USA, 2001.
- [42] WAHNFRIED, C.M.; CRUZ JR., O.A. Biodiesel e sistemas de injeção eletrônicos. In: VII Seminário de E/E -AEA, 2005.
- [43] TYSON, K.S.; McCORMICK, R.L. Biodiesel Handling and Use Guide (Third Edition). National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-540-40555, 2006.
- [44] LEUNG, D.Y.C.; KOO, B.C.P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, 97, 250-256 (2006).
- [45] FARIA, R.C.M.; REZENDE, M.J.C.; PINTO, A.C. Quantificação de misturas biodiesel:diesel: desenvolvimento, validação e aplicação de uma nova metodologia empregando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. In: 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.
- [46] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros. Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis. Março, 2010. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 23 abr. 2010.
- [47] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 42/2009. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 16 abr. 2010.
- [48] ZAWADZKI, A.; SHRESTHA, D.S.; HE, B. Biodiesel blend level detection using ultraviolet absorption spectra. *Transactions of the ASAE*, V.50, 4, p. 1349-1353, 2007.
- [49] CORREA, R.A.; TAVARES, M.G.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Determinação do teor de biodiesel em diesel. In: 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. Artigos técnico-científicos, 2006. v. 1. p. 196-200.
- [50] PIMENTEL, M.F.; RIBEIRO, G.M.G.S.; CRUZ, R.S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J.G.A.; TEIXEIRA, L.S.G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal* 82 (2006), p. 201 – 206.
- [51] OLIVEIRA, J.S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta* 69 (2006), p. 1278 – 1284.
- [52] PERKINELMER. FT-IR Spectroscopy: Biodiesel Blend Analysis by FT-IR (ASTM D7371 and EN 14078). Application Note (2009). Disponível em: <www.perkinelmer.com>. Acesso em: 27 out. 2009.
- [53] PERKINELMER. Biodiesel IR Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Analyzer. Product Note (2009). Disponível em: <www.perkinelmer.com>. Acesso em: 28 out. 2009.
- [54] GRABNER INSTRUMENTS. Portable FTIR Fuel Analysis (2005). Disponível em: <www.grabner-instruments.com>. Acesso em: 20 dez. 2006.
- [55] GORDON, V.C.; HIRTHER, R.W.; CAPIZZI, K. Evaluation of the i-SPEC® Q 100 Handheld Biodiesel Analyser in Ten Laboratories. *Paradigm Sensors, Biofuel Industry News*. PIN, 2009.
- [56] TAT, M.E.; VAN GERPEN, J.H. Biodiesel blend detection using a fuel composition sensor. ASAE Paper N° 01-6052. ASAE Annual International Meeting, Sacramento, California, USA, 2001.
- [57] TAT, M.E.; VAN GERPEN, J.H. Physical properties and composition detection of biodiesel-diesel fuel blends. ASAE Paper N° 026084. ASAE Annual International Meeting, Chicago, Illinois, USA, 2002.
- [58] BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio (MIC). Óleos vegetais – experiência de uso automotivo desenvolvida pelo programa OVEGI. Secretaria de Tecnologia Industrial, Brasília, 1985.
- [59] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Biodiesel. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 22 jan. 2010.

- [60] BRASIL. MAPA; MCT; MME; MDIC. Diretrizes de Política de Agroenergia 2006-2011; 2005. Disponível em: <www.mme.gov.br/>. Acesso em: 28 jun. 2007.
- [61] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Renewables in Global Energy Supply (An IEA Fact Sheet), 2007. Disponível em: <www.iea.org/>. Acesso em: 28 jun. 2007.
- [62] HERSCHEL, F.W. Philosophical Transactions Royal Society. London 90, 49 (1800).
- [63] INFRARED PROCESSING AND ANALYSIS CENTER (IPAC). Herschel Discovers Infrared Light. Disponível em: <http://coolcosmos.ipac.caltech.edu/cosmic_classroom/classroom_activities/herschel_bio.html>. Acesso em: 26 nov. 2009.
- [64] SUN, D. (Ed.). Infrared Spectroscopy: For Food Quality Analysis and Control. Academic Press, 2009.
- [65] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- [66] STUART, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2005.
- [67] ALVES, O.L. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz Combinação de Velhos Conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática. Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES). Instituto de Química. UNICAMP. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 26 nov. 2009.
- [68] THERMO NICOLET CORPORATION. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry (2001). Disponível em: <www.thermonicolet.com>. Acesso em: 17 jul. 2008.
- [69] GRIFFITHS, P.R.; HASETH, J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. (Chemical analysis, v.83) Wiley-Interscience Publication, 1986.
- [70] SANTOS, M.F.P. Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola. Dissertação de Mestrado. Engenharia Biológica. Universidade Técnica de Lisboa (2007).
- [71] PERKINELMER. FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR). Technical Note (2005). Disponível em: <www.perkinelmer.com>. Acesso em: 07 out. 2009.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA *FUEL*



Available online at www.sciencedirect.com



Fuel 86 (2007) 1461–1464



Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture

Marcelo Adriano Aliske^a, Giuliano Fernandes Zagonel^a, Bill Jorge Costa^a,
Wanderley Veiga^b, Cyro Ketzer Saul^{b,*}

^a *DBIO – Divisão de Biocombustíveis, TECPAR – Instituto de Tecnologia do Paraná, Rua Prof. Algacyr Munhoz Mader, 3775, 81350-070 Curitiba, PR, Brazil*

^b *LITS – Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil*

Received 6 June 2006; received in revised form 3 November 2006; accepted 7 November 2006

Available online 4 December 2006

Abstract

After the development and consolidation of automotive ethanol technology in the last thirty years, Brazil is starting the development of biodiesel technology pushed by the coming oil crisis. Since, the Brazilian biodiesel law sets the percentiles of biodiesel mixed in diesel oil 2% after 2008, and to 5% after 2013, the development of a method to measure such mixture percentiles becomes necessary. We present a method of measurement that covers the full range of mixtures (0–100%) of biodiesel in diesel oil using mid infrared spectroscopy. We show that the carbonyl (C=O) absorption peak, which is present only in biodiesel, presents power law proportionality with mixture percentile of 0.889 for peak area and 0.841 for peak height, respectively. Therefore it becomes possible to measure mixture percentiles of biodiesel in diesel oil, even at very low concentrations, allowing quality control and law enforcement.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Biodiesel; Diesel oil; FTIR

1. Introduction

The first petroleum crisis, in the early seventies, started a search for alternative fuels, which in Brazil resulted in the development of ethanol technology for automotive applications [1]. Nowadays, this technology is mature and allowed the development of Flex fuel vehicles that run on gasoline, ethanol or on a mixture of both. In the first months of 2006, Flex fuel vehicles reached more than 70% of all sales in the Brazilian automotive market, of more than one hundred thousand vehicles a month [2]. The appeal of this technology is so convincing that even foreign carmakers are offering Flex fuel versions of their products [3] in the Brazilian market.

The growing geopolitical crisis, related to oil reserve control, and the global efforts to reduce green house effect

gas emissions in the atmosphere, based on the Kyoto protocol, are the motivations to push biodiesel technology research in Brazil. The law 11,097, sanctioned January 13 of 2005, granted the biodiesel effort by turning mandatory the use of 5% biodiesel in diesel oil mixture by 2013, with an intermediate percentile of 2% to be used after 2008. As an ecological fuel, biodiesel seems to be the Flex option for diesel oil. Its very low or null percentile of sulfur [4] also ensures a reduction of acidic rains. Since, a major part of Brazilian cargo transport is based on diesel oil fueled trucks, biodiesel use will promote a considerable reduction in pollutant and green house gas emissions.

There will be a growing need for quality control in both manufacture and distribution networks, therefore a mixture percentile measurement method will be required.

In this work, we show an efficient method for biodiesel–diesel oil mixture percentile measurement over the full range (0–100%) that fulfills the needs of quality control and can be even used embarked for motor efficiency control. In the literature, similar methods are presented

* Corresponding author. Tel.: +55 41 3361 3404; fax: +55 41 3361 3418.
E-mail address: cyro@fisica.ufpr.br (C.K. Saul).

as biodiesel production control tools using near infrared spectroscopy [5,6].

2. Experimental

The first effort of this work was the search for a parameter that could allow the measurement of biodiesel mixture percentile in diesel oil. Since, optical properties are widely used to characterize organic compounds, we aimed on infrared absorption (IR) for samples of both biodiesel and diesel oil. Initially the measurements were performed on pure samples, from 650 cm^{-1} up to 4000 cm^{-1} ($15.4\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$), to determine the existence of useful differences. All absorbance measurements were performed with a Fourier Transform Infrared Spectrometer (Midac – Fuel Analyzer Model: Fox-F8001) that operates in the mid infrared. Diesel oil measurements were performed using type-D diesel oil, also known as “Metropolitan diesel oil”, in accordance with Brazilian legislation [7]. Measurements with biodiesel were performed using different raw material sources and types, all of them in accordance with Brazilian legislation [8].

For biodiesel–diesel oil mixture measurements we have used soybean ethyl ester biodiesel. Mixtures were performed by volume from 0% to 100% biodiesel in diesel oil. All measurements were performed on samples without pre-treatment, which are the conditions for future applications as quality control. Measurements of absorbance were performed using 32 scans in the range from 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectra were obtained without baseline corrections. Even the comparisons between different samples is performed using raw data.

3. Results and discussion

3.1. Pure sample spectra

After performing IR absorption measurements over both near infrared (NIR) and mid infrared ranges, we found the mid infrared range the more promising, since, in this range there are many unmatched peaks between biodiesel and diesel oil. Fig. 1 shows spectra for both pure type-D diesel oil and pure soybean ethyl ester biodiesel over the measured range.

Fig. 1 clearly shows evident differences of both spectra for wavenumbers smaller than 2000 cm^{-1} , which corresponds to mid infrared. Within this range two different sub-ranges were considered of most interest. The first from 1000 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} , where biodiesel presents many overlapping peaks, not present in diesel oil. The second goes from 1700 cm^{-1} to 1800 cm^{-1} , where biodiesel presents a prominent peak, which corresponds to the carbonyl group (C=O) absorption, known as the carbonyl peak, typical of esters [9]. This absorption peak is connected to the stretching vibration of ester groups, and is known by its relatively constant position and freedom from interfer-

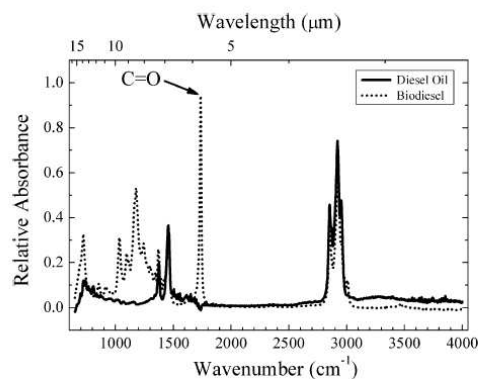


Fig. 1. Comparative biodiesel and diesel oil absorption spectra over the near/mid infrared range.

ing bands [9]. It also has been used in the study of ethyl ester biodiesel synthesis from vegetal oil [10]. We found no observable trace of this peak in the diesel oil spectra.

Since, biodiesel can be obtained from many different seeds or plants, and in either ethyl or methyl types, we performed spectra measurements for different sets of each type. Fig. 2 shows the ethyl ester biodiesel mid infrared absorption spectra for a series of different raw materials were a quite perfect overlap was observed over the full range. The differences are smaller than the line thickness used in the plots.

The same procedure was performed for methyl ester biodiesel obtained from different sets of raw materials. As in the previous case all the spectra overlap over the full range, as shown in Fig. 3.

Finally, we have compared soybean synthesized ethyl and methyl ester biodiesel spectra, as shown in Fig. 4. Again, we noticed a difference in the region from 1000 cm^{-1} to 1300 cm^{-1} and an unimportant shift in the carbonyl absorption peak. Such stability despite raw material and process changes makes this absorption peak a

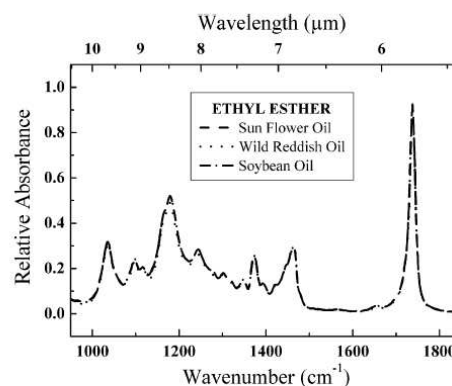


Fig. 2. Ethyl ester mid infrared spectra for a series of different raw materials showing perfect superposition.

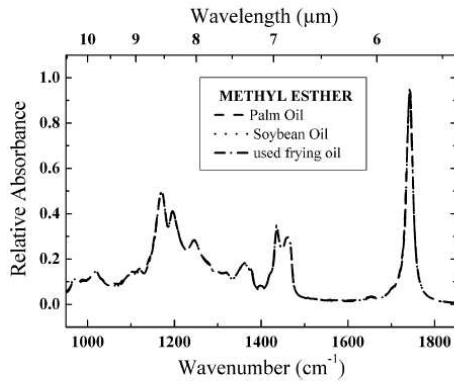


Fig. 3. Methyl ester mid infrared spectra for a series of different raw materials. As for the ethyl esters, the spectra present perfect match.

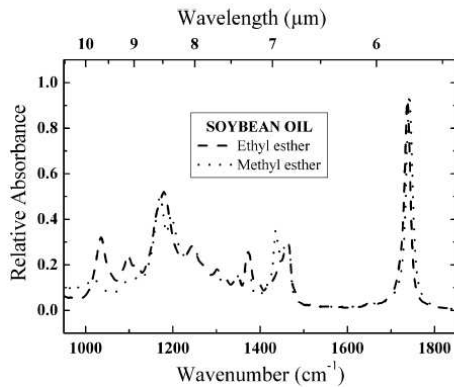


Fig. 4. Ethyl and methyl ester mid infrared comparison spectra for soybean produced biodiesel.

strong candidate for biodiesel–diesel oil mixture measurements.

3.2. Mixed sample spectra

The mixed samples were prepared by mixing different volumes of pure soybean ethyl ester biodiesel in pure diesel oil. The choice for soybean was done based on the actual focus of the Brazilian biodiesel program. The mixture percentile was varied from 0% to 10% in steps of 1%, and from 10% to 100% in steps of 10%. Thus, the whole mixture range was characterized, with emphasis in the low percentiles, which are within the range required by Brazilian legislation. Fig. 5 presents the spectra evolution over the full range of mixture, with the intent to emphasize the peak evolution, and therefore the individual spectrum identification is not relevant.

Fig. 6 shows a three dimensional evolution of the carbonyl peak with mixture percentile. It is important to notice that the peak is observable even at very low mixture percentiles.

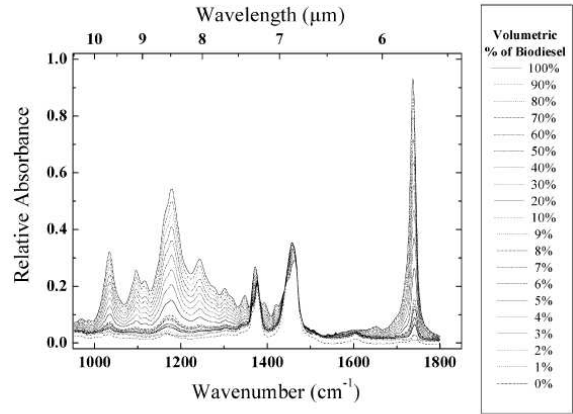


Fig. 5. Carbonyl peak evolution as a function of the mixture percentile over the full range analyzed.

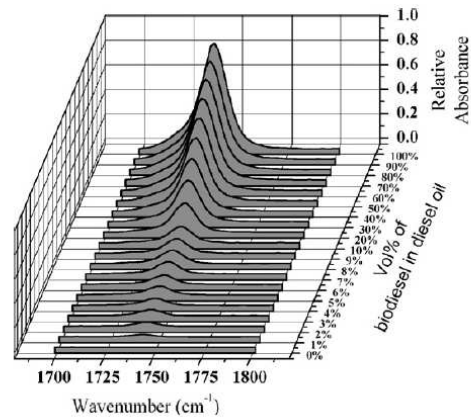


Fig. 6. Three-dimensional carbonyl peak (C=O) evolution with mixture percentile.

The carbonyl peak evolution quantification was performed over the range from 1700 cm⁻¹ to 1800 cm⁻¹ using OriginLab-Origin 7 software. Parameters were obtained by fitting Lorentzian curves to the peaks after subtracting the baseline. We found that both peak area and peak height present a slight non-linearity when plotted against mixture percentile. The proportionality was obtained performing a linear fit over a log–log plot of the data, shown in Fig. 7, that indicated the existence of power law proportionality of 0.889 and 0.841 with the mixture percentile for peak area and peak height, respectively. The equation obtained for peak area can be written as

$$\text{Peak area} = 0.373 \times (\text{Vol}\%)^{0.889}, \tag{1}$$

where Vol% is the volumetric concentration of biodiesel. For peak area the fitting correlation factor (*R*) is 0.9995 and the standard deviation 0.017 indicating a rather good

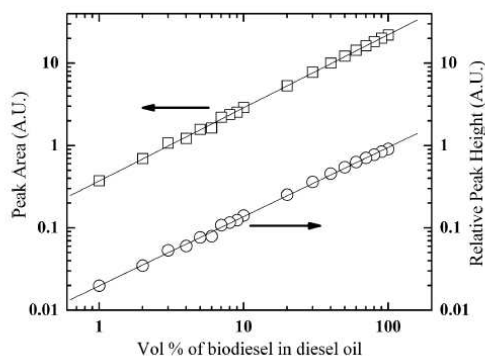


Fig. 7. Peak area and height variation with mixture percentile as well as the respective fittings.

quality. Most of data (94.7%) is within 5% deviation from the fitted function. For peak height the equation is

$$\text{Peak height} = 0.0199 \times (\text{Vol}\%)^{0.841}. \quad (2)$$

For peak height the fitting correlation factor is 0.9993 and the standard deviation is 0.0197, which is also good for the applications intended. Although peak height present bigger deviation still most of the data (84.2%) is within 5% deviation from fitted function.

We also observed a uniform, but very small peak position displacement toward small wavenumbers with concentration increase, reaching 0.2% over the full mixture range. The FWHM (Full-Width Half-Maximum) of the peak showed a linear increase from 11.9 cm^{-1} to 15.4 cm^{-1} over the same range.

4. Conclusions

We have performed near and mid infrared absorbance measurements of diesel oil and biodiesel, from different processes and sources. The spectra obtained indicated two different ranges of interest, where peaks of biodiesel and diesel oil do not overlap. Measurements performed with different biodiesel raw materials and manufacture processes pointed to the carbonyl (C=O) absorption peak as the choice for measurements of biodiesel–diesel oil mixture. Mixture percentile measurements were performed from pure diesel oil (0% biodiesel) up to pure biodiesel (100% biodiesel), in steps of 1%, from 0% to 10% biodiesel, and in steps of 10%, from 10% to 100% biodiesel. The carbonyl peak evolution presented power law proportionality with

mixture percentile of 0.889 and 0.841 for peak area and peak height, respectively, allowing direct measurement of mixture percentile over full range of possible mixtures of biodiesel in diesel oil. This result is very important, since, it proposes a simple way to perform quality control and continuous monitoring of mixture percentiles in the field or in the laboratory. Since, this subject is law regulated, the existence of a control method to allow law enforcement is of fundamental importance. A confirmation for the method validity was found in two patents regarding the measurement of gasoline–alcohol mixtures using absorption peaks in near infrared spectra [11,12].

Acknowledgements

We acknowledge the Paraná State Government that partially funded this project through TECPAR (Instituto Tecnológico do Paraná) and CERBIO (Centro Brasileiro de Referência em Biocombustíveis). We acknowledge Prof. Wido H. Schreiner for the text revision.

References

- [1] Moreira JR, Goldemberg J. The alcohol program. *Energ Policy* 1999; 27:229–45.
- [2] Prado M. Venda de bicombustíveis já chega a 76,5% do total., *Folha de São Paulo-Folha Dinheiro*, 3 de Março de 2006.
- [3] Gasmier A. Essence-alcool : le paradis des voitures hybrides, *Le Monde-Le Monde Economie*, 24 Mai 2005.
- [4] Zagonel GF, Ramos LP. *Rev Quim Ind* 2001;717:17.
- [5] Siatas NG, Kimbaris AC, Pappas CS, Tarantilis PA, Polissiou MG. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 2006;83:53–7.
- [6] Blanco M, Rafael B, Castillo M, Porcel M. Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy. *Anal Chim Acta* 2004;521:143–8.
- [7] Portaria ANP no. 310, de 27 dez 2001, *Diário Oficial da União* de 28 dez 2001.
- [8] Resolução ANP no. 42, de 24 nov 04, *Diário Oficial da União* de 09 dez 2004.
- [9] Silverstein RM, Bassler GC, Morrill T. *Spectrometric identification of organic compounds*. New York: Wiley; 1991.
- [10] Zagonel GF, Peralta-Zamora P, Ramos LP. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta* 2004;63:1021–5.
- [11] Carduner KR, Colvin AD, Marano RS, Renny DG. A method and apparatus for determining the composition of a fuel mixture. *European Patent: EP0494734B1*, 05 August 1998.
- [12] Boos DL. Sensor and method for measuring alcohol concentration in a alcohol–gasoline mixture. *International Patent: WO90/03565*, 27 September 1989.

APÊNDICE B – PATENTE INTERNACIONAL

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 January 2009 (22.01.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/009843 A1

(51) International Patent Classification:
G01N 21/35 (2006.01) *G01N 33/28* (2006.01)

(74) Agent: ZANON, Marcus Julius; Rua Clemente Albini, 51 - Pilarzinho, Paraná, 82100-500 Curitiba (BR).

(21) International Application Number:
PCT/BR2007/000182

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 13 July 2007 (13.07.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US): INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ - TECPAR [BR/BR]; Rua Prefeito Lothário Meissner, 350, Jardim Botânico, Paraná, 80210-170 Curitiba (BR).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

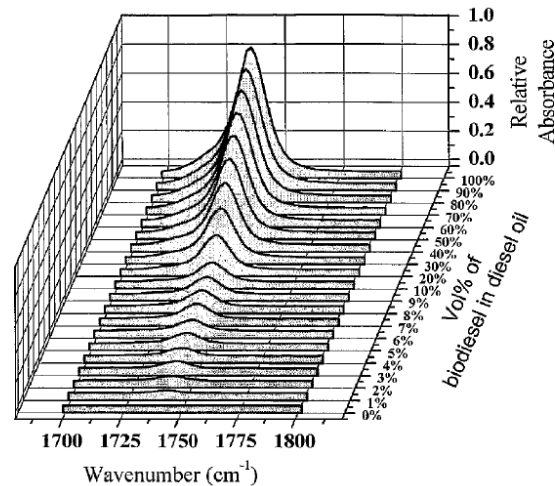
(75) Inventors/Applicants (for US only): SAUL, Cyro Ketzner [BR/BR]; Benjamin Constant 551 ap 131 - Centro Paraná, 80060020 Curitiba (BR). ALISKE, Marcelo Adriano [BR/BR]; Avenida Santos Quirino, 155 - Vila Mandirituba, Paraná, 83800-000 Mandirituba (BR). VEIGA, Wanderley [BR/BR]; Av. Comendador Franco, 6655, Paraná, 80560-000 Curitiba (BR).

Published:

- with international search report
- with amended claims

(54) Title: METHOD FOR MEASURING BIODIESEL CONCENTRATION IN A BIODIESEL DIESEL OIL MIXTURE

Fig. 4



(57) Abstract: This patent presents a method for measuring the concentration of biodiesel in a homogeneous biodiesel-diesel oil mixture using mid infrared radiation for use as fabrication monitor, quality control, law enforcement and multi-fueled vehicles. The method is characterized by the use of mid infrared absorption measurement in the range from 1870 to 1600 cm^{-1} (5347.6 to 6250.0 nm) which corresponds to the carbonyl group absorption peak (C=O) that is only present in biodiesel. Both intensity and area of the carbonyl absorption peak present power law dependence with the biodiesel percentile in the biodiesel-diesel oil mixture.

WO 2009/009843 A1

WO 2009/009843

PCT/BR2007/000182

“Method for Measuring Biodiesel Concentration in a Biodiesel Diesel Oil Mixture”

DISCLOSURE

5 The invention herein described relates to a method for measuring the concentration of biodiesel in a homogeneous mixture of biodiesel and diesel oil using infrared radiation.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 The reduction of pollutant gases in the atmosphere, responsible for global warming, associated with global oil reserves reduction pushed many countries to search for an alternative solution of both problems. Brazil, as one of the pioneers in the use of alternative fuels, mostly due to the development of the ethanol technology, has started an ambitious program regarding Biodiesel. Biodiesel is an organic fuel that can be obtained through different processes, being the transesterification of oil the most commonly used. The oil used in the process can be from animal or vegetal origin or a mixture of both. Since Brazil has one of the biggest cultivable areas in the world, it is evident that the success in the domain of this technology depends mostly of political will. The law 11.097, of January 13 2005, establishes a mandatory minimum mixture percentile of biodiesel in the diesel oil to be commercialized to the public all over the country. This percentile will be of 5% after eight years after the law publication date, with an intermediary value of 2% three years after the publication. In the future the tendency is to an increase in those percentiles as a function of the increase of global warming and due to global political conjuncture regarding natural oil sources. Based on the presented situation it becomes evident the need for a method to determine mixture percentiles of biodiesel in diesel oil for manufacture control, quality control, law enforcement and for engine managing and control.

25 30 The previous art related regards to the mixture measurement of alcohol-gasoline mixture measurements using near infrared light (“Near Infrared” or NIR – 0.65 a 2.5 μm).

International patent WO90/03565 of April 5, 1990, titled “Sensor and Method for Measuring Alcohol Concentration in Alcohol-Gasoline Mixture” is related to a

sensor and a method to measure mixtures of alcohol-gasoline mixtures for vehicular applications. The sensor delivers the information about the percentile of mixture to the injection system control, allowing the adjustment of fuel-air ratio. The method is based on the use of two different wavelengths, being one of them highly absorbed by alcohol and weakly absorbed by gasoline, and the second equally absorbed by both liquids. While one of the filters is centered at 1550 nm and the other is centered at 1300 nm, although other wavelengths can be used, in the ranges of 1450 -1650 nm and in the range of 1200 -1400 nm. The light source is an incandescent lamp working below its nominal voltage. The detectors are based on thermocouples suited to operate in the appropriate ranges. This system also comprises filters, to select the specific wavelength ranges, and the necessary electronics to amplify and further process the signals.

European patent EP0494734B1, of August 5, 1998, titled "A method and Apparatus for Determining the Composition of a Fuel Mixture" is related to a method to determine the composition of a fuel mixture as well as the equipment used measure it. This patent is related to the measurement of the mixture of alcohols (ethanol and methanol) with gasoline, as well as the percentile of the many compounds that constitute gasoline. The method consists of absorbance measurement in the near infrared (NIR – between 650 and 2500 nm), more specifically to the stretching motion of the C-H bond located between 2000 and 2500 nm, 1700 and 1800 nm and a small peak at 1200 nm, as well as the stretching of the O-H bond observed between 1400 and 1650 nm. The method uses a double beam for emulsification detection which can happen in alcohol gasoline mixtures. The apparatus is designed to be used embarked allowing the vehicle ignition system to know which proportion of mixture is being injected in the pistons, and therefore allowing adjust the performance of the engine. The apparatus uses a light source which emits radiation in the near infrared range. The light detection is performed using InGaAs detectors which operate in the referred range. Interference filters are used to select the appropriate wavelengths. The apparatus also uses a diode located within the measurement chamber to measure temperature allowing appropriate corrections in the measurements.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a method for measuring the concentration of biodiesel in biodiesel-diesel oil mixtures from 0% up to 100%, which means all the range. The validity of the present method is confirmed by the existing
5 previous art used to measure alcohol-gasoline mixtures using near infrared.

The method of the present invention consists of measuring the absorbance in the mid infrared range (from 2000 to 909.09 cm^{-1} or 5000 to 11000 nm). Within this range there are many peaks that can be used to perform the mixture percentile measurement, although we found the peak at 1870-1600 cm^{-1}
10 (5347.6 to 6250.0 nm) the preferred to perform the measurements. According to Silverstein, Bassler and Morrill (Spectrometric Identification of Organic Compounds; Wiley: New York, 1991) this peak corresponds to the carbonyl group (C=O) absorption, known as the carbonyl peak, typical of esters. This absorption peak is connected to the stretching vibration of ester groups, and is
15 known by its relatively constant position and freedom from interfering bands. For biodiesel this is the strongest absorption peak in the mid infrared range independently of raw material source and process route (ethylic or methylic). In diesel oil there are no observable absorption peaks within this range.

Therefore the method of the present invention allows a direct measurement o
20 biodiesel percentile in a biodiesel-diesel oil mixture using mid infrared absorption measurement within the carbonyl peak range.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

In the annexed drawings:

Fig.1 is a graph of absorbance vs. wave number (wavelength) for a typical
25 biodiesel and diesel oil identifying the carbonyl peak present in the biodiesel spectrum.

Fig. 2a and 2b are graphs of absorbance vs. wave number (wavelength) for ethyl ester (ethylic biodiesel) 2a, and for methyl ester (methylic biodiesel) 2b. In both cases the spectra are perfectly superimposed.

30 Fig.3 is a graph of absorbance vs. wave number (wavelength) for ethyl and methyl esters obtained from soybean oil. It is evident that the carbonyl peak presents almost no difference.

Fig.4 is a three-dimensional graph of the carbonyl peak (C=O) absorbance vs. wave number (wavelength) vs. biodiesel concentration from 0 to 100%.

Fig.5 is a log-log graph for both area and height of the carbonyl peak (C=O) vs. the biodiesel concentration, which shows a clear power law behavior for both parameters.

Fig.6 is simplified schematic diagram of a single beam measurement setup to perform the measurement according to the method presented in this patent. This setup can be adapted for laboratory, field or embarked application.

Fig.7 is simplified schematic diagram of a double beam measurement setup to perform the measurement according to the method presented in this patent. This setup can also be adapted for laboratory, field or embarked application.

DETAILED DESCRIPTION

Regarding the spectra presented in the many graphs it is important to state that all measurements were performed on samples without pre-treatment, which are the conditions for future applications as quality control. Measurements of absorbance were performed using 32 scans in the range from 4000 to 600 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectra were obtained without baseline corrections. Even the comparisons between different samples were performed using raw data. Figure 1 shows typical absorption spectra of biodiesel and diesel oil. This graph shows that not only carbonyl peak (C=O) located at 1736 cm^{-1} (5760.4 nm), but also a group of peaks between 1000 and 1300 cm^{-1} (10000 and 7692.3 nm) which are not present in the diesel oil spectrum. This last group of peaks can be used in the process of the mixture percentile measurement, but they present two basic disadvantages when compared to the carbonyl peak. Those peaks are less intense than the carbonyl peak and their relative heights change a little bit with the raw material source and mostly with the process route (ethylic or methylic). Figures 2a and 2b present absorbance spectra for two different process routes to obtain biodiesel, the ethylic route in figure 2a and the methylic in 2b, obtained from different raw materials. No appreciable differences are visible in both graphs and therefore the spectra are almost completely superimposed. The carbonyl peak is always the most prominent indicating its high suitability for the percentile mixture measurement.

Slight changes can be observed in the range from 1000 and 1300 cm^{-1} (10000 and 7692.3 nm) mostly for the ethylic route. Figure 3 presents a comparative graph for two different routes of synthesis of biodiesel starting from soybean oil. For both routes the carbonyl peak is the most prominent and presents almost no change, while the peaks from 1000 and 1300 cm^{-1} (10000 and 7692.3 nm) present variations easily perceptible. Again this evidence strengthens the option for the carbonyl peak as a choice for mixture percentile measurements. Figure 4 presents a set of graphs of the carbonyl peak obtained at different mixture percentiles and organized to create a three-dimensional graph. For great concentrations of biodiesel the variation step used was 10% and for concentrations below 10% the step used was 1% in order to check the suitability of the method for concentrations to be initially used in Brazil and in other countries. Figure 5 indicates that the relation between both carbonyl peak area and height with mixture percentile shows a slight non-linear behavior. By plotting the data in a log-log graph it is possible to determine that it presents a power-law behavior. Power laws always appear as straight lines when plotted in log-log graphs. For peak area the behavior can be mathematically described by the equation

$$\text{PeakArea} = 0.373 \times (\text{Vol}\%)^{0.889}, \quad (1)$$

where Vol% represents the volumetric percentile of biodiesel in the biodiesel-diesel oil mixture. Those values are based on the data gathered in our measurements and slight changes in the numeric value of the exponent are expected. The multiplier term can accept bigger changes due to sample turbidity. For peak height the mathematical equation that describes the behavior is

$$\text{PeakHeight} = 0.0199 \times (\text{Vol}\%)^{0.841}, \quad (2)$$

where Vol% represents the volumetric percentile of biodiesel in the biodiesel-diesel oil mixture. As in the previous equation we expect slight changes in the exponent value and bigger changes in the multiplier due to the same reasons. Nowadays this kind of non-linearity presents no problem due to the possibility of analogical or digital processing of the raw signal.

The measurement can be performed in the laboratory, in the field or associated

with the vehicle engine management system. In the laboratory the measurement should be preferably measured using Fourier transform spectroscopy (FTIR) preferably centered in the carbonyl peak (C=O) range around 1736 cm^{-1} (5760.4 nm). Field measurements should be preferably
5 performed using portable equipment.

The preferable embodiment for laboratory, field or embarked measurement system should include a mid infrared radiation source, a liquid sample holder a band-pass filter system centered preferably in the carbonyl peak (C=O) range, a detector able to operate in the mid infrared range and a data processing unit
10 able to collect and process the signals to determine the mixture percentile. Figure 6 shows a single beam configuration and figure 7 shows a double beam configuration. For vehicular applications the measurement system should be preferably installed in the fuel line and the output signal has to be compatible with the vehicle control system. The infrared source should be preferably an
15 incandescent light bulb (6.1 and 7.1) operating below its nominal voltage to maximize the emission near the carbonyl peak range. Interference and absorption filters (6.2 and 7.2) are preferable to insure the elimination of wavelengths outside the carbonyl peak range. A combination between filter and detector efficiency range can be selected to assure the proper range selection.
20 The detectors (6.4, 7.7 and 7.8) should be preferably solid state for all applications since they present acceptable efficiency within the carbonyl (C=O) range. Photomultiplier detectors can also be used, preferably for laboratory measurement systems. The percentile measurements should be preferably performed using single or double beam. When using single beam, figure 6, the
25 measurement system has to be pre-calibrated for the whole mixture percentile range. Therefore when the sample is introduced in the sample holder, the data processing unit (6.5) compares the intensity of the absorption signal in the carbonyl (C=O) range with calibration data, to mathematically determine the sample mixture percentile. In double beam measurement systems, figure 7, the
30 main beam should be preferably filtered by means of an interference or absorption filter (7.2), split into two beams by means of a beam splitter (7.2) and redirected by an appropriate mirror (7.4). A known percentile mixture is placed in the reference beam (7.5) and the unknown mixture is placed in the

WO 2009/009843

PCT/BR2007/000182

7

sample beam (7.6). In this case a comparison between the two readings is supplied to the data processing unity (7.9) which mathematically determines the mixture percentile of the sample.

5 Equivalent alterations and modifications will occur to others skilled in the art upon the reading and understanding of this specification. The present invention includes all such equivalent alterations and modifications and is limited only by the scope of the following claims.

10

CLAIMS

1. A method for measuring biodiesel concentration in a biodiesel diesel oil mixture which comprises the use of mid infrared radiation absorption measurement.

5 2. A method as set forth in claim 1, wherein the mid infrared radiation is in the range from 1870 to 1600 cm^{-1} (5347.6 to 6250.0 nm) which corresponds to the Carbonyl group peak (C=O), connected to the stretching vibration of ester groups.

10 3. A method as set forth in claim 2, wherein the Carbonyl group peak appears only in biodiesel absorption spectra being strongly independent of synthesis route and raw material source.

4. A method as set forth in claim 1, wherein percentile measurement can be performed in the whole range, from 0 to 100% biodiesel in a biodiesel-diesel oil mixture.

15 5. A method as set forth in claim 3, wherein both intensity and area of the carbonyl peak (C=O) present a power law dependence with the biodiesel percentile in the biodiesel-diesel oil mixture.

20 6. A method as set forth in claim 1, wherein the mixture percentile measurement can be performed in the laboratory systems, in the field systems and embarked systems.

7. A method as set forth in claim 6, wherein the said embarked systems are able to provide data to adjust performance in explosion engines.

25 8. A method as set forth in claim 6, wherein the measurements can be performed by any kind of mid infrared spectrometers able to perform measurements within the carbonyl peak range.

9. A method as set forth in claim 8, wherein the said spectrometers can perform measurements using a single or double beam.

AMENDED CLAIMS

[Received by the International Bureau on 19 NOV 2007 (19.11.2007)]

CLAIMS

1. A method for measuring biodiesel concentration in a biodiesel diesel oil mixture which comprises the use of mid infrared radiation absorption measurement in the range from 2000 to 909.09 cm^{-1} (5000 to 11000 nm).

5 2. A method as recited in claim 1, wherein the mid infrared radiation is in the range from 1870 to 1600 cm^{-1} (5347.6 to 6250.0 nm) which corresponds to the Carbonyl group peak (C=O), connected to the stretching vibration of ester groups.

10 3. A method as recited in claim 2, wherein the Carbonyl group peak appears only in biodiesel absorption spectra being strongly independent of synthesis route and raw material source.

4. A method as recited in claim 1, wherein percentile measurement can be performed in the whole range, from 0 to 100% biodiesel in a biodiesel-diesel oil mixture.

15 5. A method as recited in claim 4, wherein both intensity and area of the carbonyl peak (C=O) present a power law dependence with the biodiesel percentile in the biodiesel-diesel oil mixture.

20 6. A method as recited in claim 1, wherein the mixture percentile measurement can be performed in the laboratory systems, in the field systems and embarked systems.

7. A method as recited in claim 6, wherein the said embarked systems are able to provide data to adjust performance in explosion engines.

25 8. A method as recited in claim 6, wherein the measurements can be performed by any infrared spectrometer operating in the range from 2000 to 909.09 cm^{-1} (5000 to 11000 nm), which includes the carbonyl peak range.

9. A method as recited in claim 8, wherein the said spectrometers can perform measurements using a single or double beam.

Fig. 1

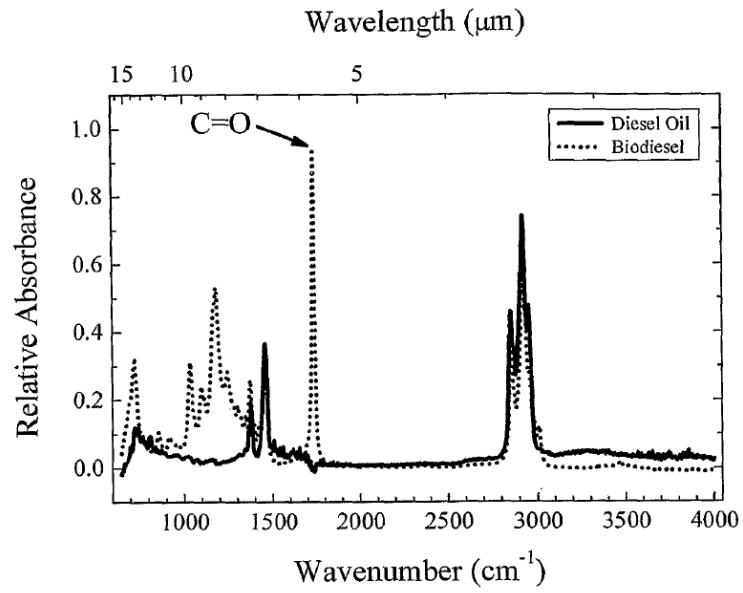


Fig. 2a

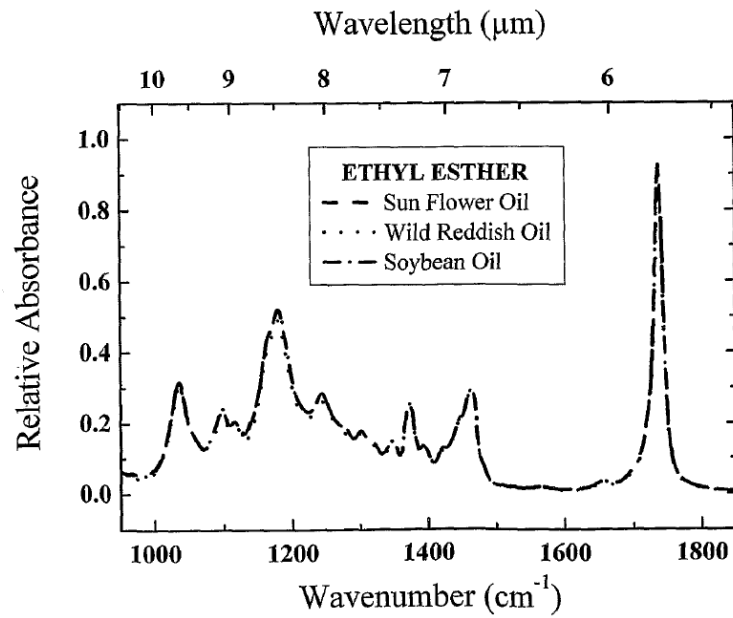


Fig. 2b

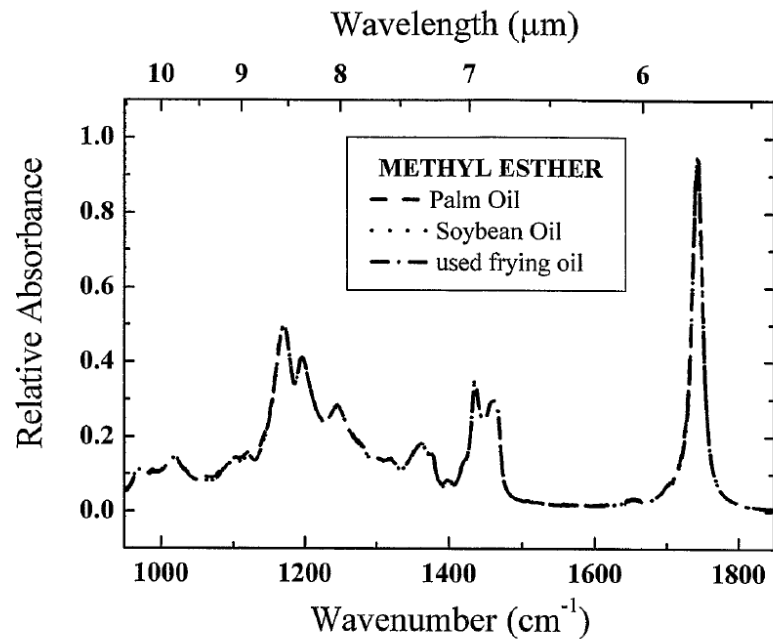


Fig. 3

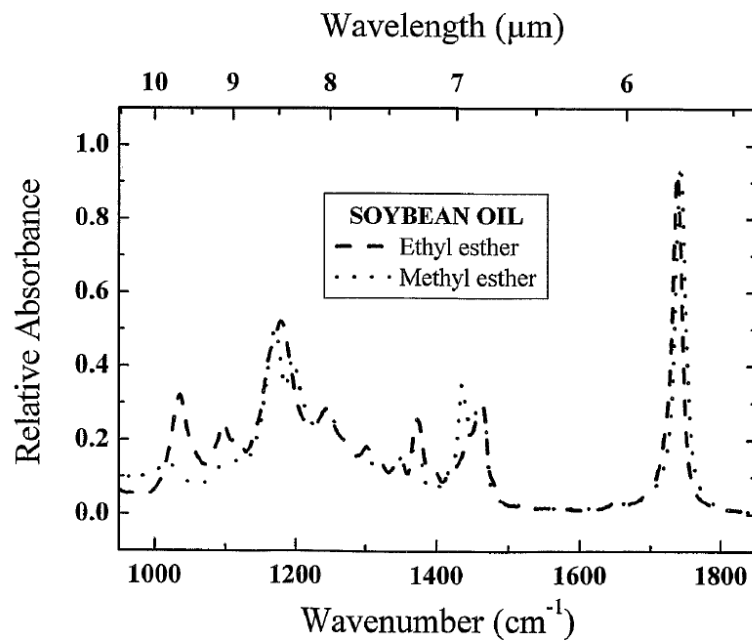


Fig. 4

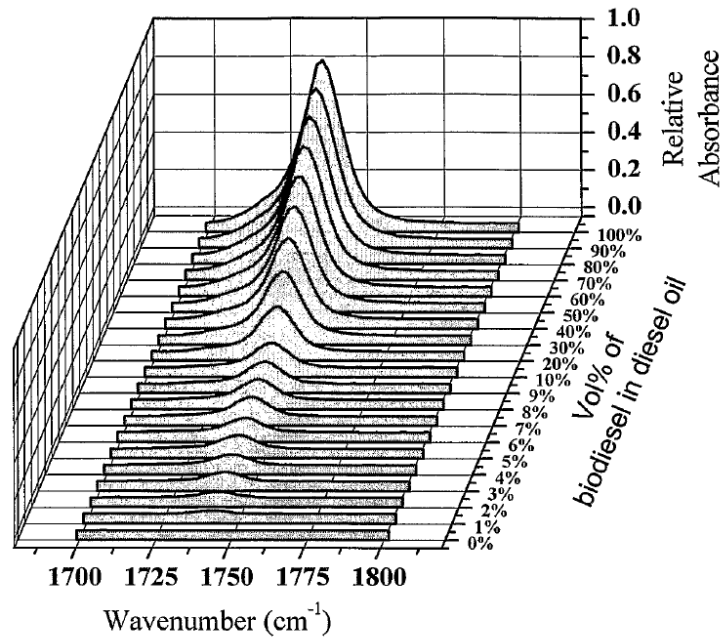


Fig. 5

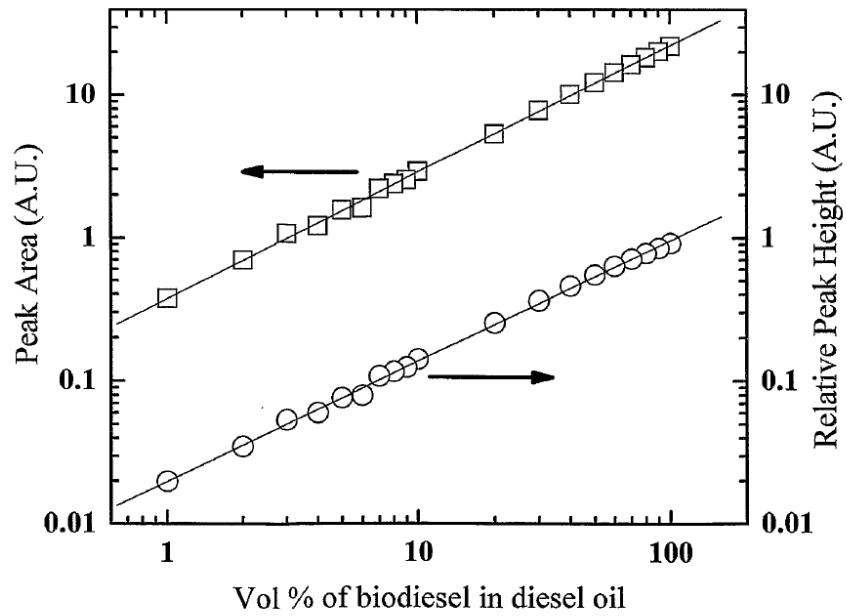


Fig. 6

Single Beam Measurement System

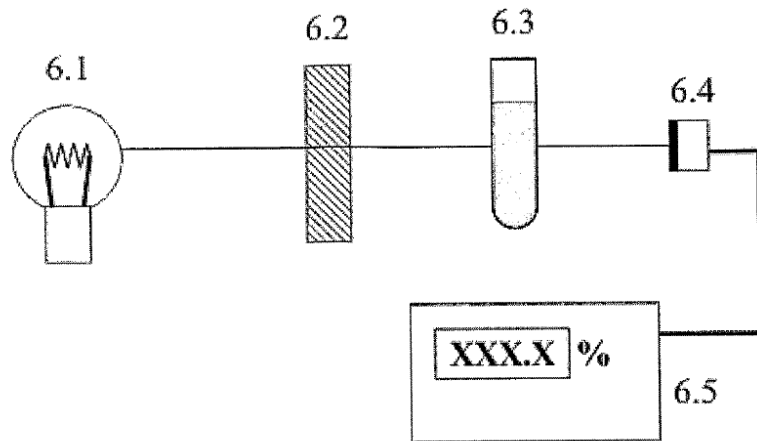
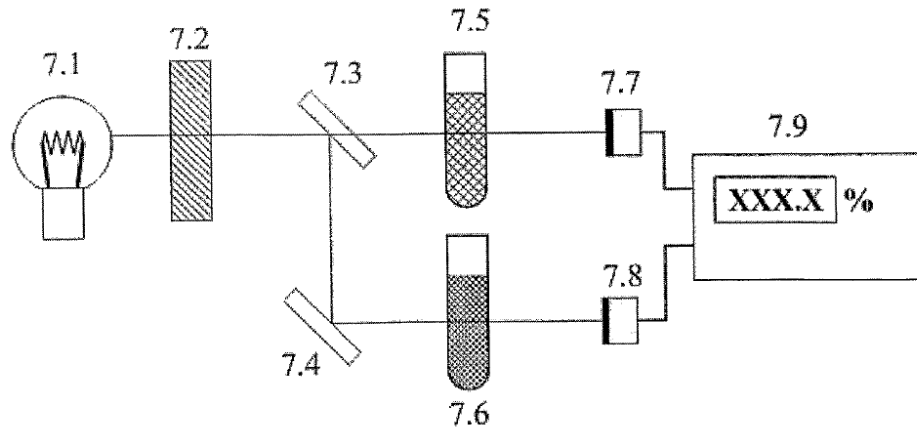


Fig. 7

Double Beam Measurement System



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR 2007/000182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ⁸ : G01N 21/35 (2006.01); G01N 33/28 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC ⁸ : G01N 21/35, 33/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPODOC, WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/213554 A1 (W.T. WELCH et al.) 28 September 2006 (28.09.2006) <i>Abstract; claims;</i>	1,8
A	--	2-7, 9
X	EP 0 494 734 A2 (FORD MOTOR COMPANY LIMITED) 15 July 1992 (15.07.1992) <i>Abstract; page 6, lines 18 to 30; claim 1,7 ; fig. 5</i>	1
A	--	1
A	WO 1990/003565 A1 (THE STANDARD OIL COMPANY) 5 April 1990 (05.04.1990) <i>Abstract; claims; fig. 1</i>	1
	--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 10 September 2007 (10.09.2007)		Date of mailing of the international search report 20 September 2007 (20.09.2007)
Name and mailing address of the ISA/ AT Austrian Patent Office Dresdner Straße 87, A-1200 Vienna Facsimile No. +43 / 1 / 534 24 / 535		Authorized officer ERBER H. Telephone No. +43 / 1 / 534 24 / 410

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/BR 2007/000182

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP59219598 A (NIPPON STEEL CORP) 10 December 1984 (10.12.1984) [online] [retrieved on 10.09.2007] Retrieved from: EPODOC Database <i>Abstract</i>	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/BR2007/000182

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US A 2006213554		US A1 2006213554	2006-09-28
		WO A2 2006101653	2006-09-28
EP A 0494734		EP A2 0494734	1992-07-15
		DE T2 69226453T	1998-12-17
		DE D1 69226453D	1998-09-10
		CA A1 2058128	1992-07-08
WO A 1990003565		none	
JP A 59219598		JP T1 59219598T1	1984-12-10
		JP A 59219598	1984-12-10