

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA – CCET
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA – DETQI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA / QUÍMICA ANALÍTICA - UFMA

RONDINELI SEBA SALOMÃO

VALIDAÇÃO DO USO DO EQUIPAMENTO ISPEC Q100 NO CONTROLE DE QUALIDADE
DA MISTURA DIESEL-BIODIESEL

SÃO LUIS
2011

RONDINELI SEBA SALOMÃO

**VALIDAÇÃO DO USO DO EQUIPAMENTO ISPEC Q100 NO CONTROLE DE QUALIDADE
DA MISTURA DIESEL-BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Química, área de concentração Química Analítica da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do grau de mestre.

Orientadora: Dr^a. Aldaléa Lopes B. Marques

SÃO LUIS
2011

Salomão, Rondineli Seba

Validação do uso do equipamento ISPEC Q100 no controle de qualidade da mistura diesel-biodiesel / Rondineli Seba Salomão. – São Luís, 2011.

63 f.

Orientador: Aldaléa Lopes B. Marques

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Biodiesel. 2. I-SPEC 3. Validação. I Título.

CDU 542.543(043)

RONDINELI SEBA SALOMÃO

VALIDAÇÃO DO USO DO EQUIPAMENTO ISPEC Q100 NO CONTROLE DE QUALIDADE DA MISTURA DIESEL-BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

APROVADA EM: 01 de Março de 2011.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques (orientadora)

Departamento de Tecnologia Química – UFMA

Dr. Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

Departamento de Tecnologia Química – UFMA

Dr. Prof. Geraldo Narciso da Rocha Filho

Departamento de Química - UFPA

RESUMO

A normatização vigente para o controle de qualidade de biodiesel no Brasil engloba dois grupos de parâmetros e dentro destes a validação de métodos é um ponto essencial para a garantia do sucesso e controle de qualidade dos combustíveis. O objetivo deste trabalho foi o de validar o uso do equipamento I-SPEC na análise de misturas biodiesel:diesel, provenientes de uma matriz mista (vegetal:animal). O equipamento baseado em espectroscopia de impedância avalia quatro parâmetros no biodiesel (teor de glicerol total, índice de acidez, teor de metanol residual e teor de biodiesel no diesel). O procedimento envolveu etapas de avaliação de amostras de biodiesel, diesel e misturas biodiesel:diesel, por Infravermelho, análise de correlação entre as curvas IV x I-SPEC em duplicata, quintuplicata e diferentes analistas. Os dados obtidos foram submetidos ao teste de Z Score ($Z_{analista1}=0,0$ e $Z_{analista2} = 0,335$) e ao teste t de *Student* ($t_{calculado1} = 0,0$ e $t_{calculado2} = 0,75$), com nível de confiança de 95% e 4 graus de liberdade demonstrando que o método gera resultados confiáveis, comparados à técnica padrão (FT-IR). A correlação I-SPEC x FT-IR demonstrou boa linearidade ($r=0,997$) e baixa diferença entre os métodos (Erro Relativo <2,0%), garantindo que a metodologia do I-SPEC pode ser aplicada à matriz proposta com equivalência de resultados, dentro de suas limitações de precisão, e contemplando a faixa de teor de Biodiesel no diesel, regulamentada atualmente pela legislação brasileira (5%). O novo equipamento oferece portabilidade, baixo custo de manutenção e baixa complexidade de operação, se comparado às técnicas padrão (FT-IR, CG, HPLC) podendo assim ser utilizado em avaliações de campo. Como desvantagem, podemos citar: o uso dos sensores limitado a uma única vez; o fato dos resultados para as misturas de biodiesel no diesel (biodiesel:diesel) serem gerados em valores absolutos (com apenas um algarismo significativo); o método não foi sensível para quantificar contaminações do biodiesel com óleo vegetal; resultados dependentes da estabilidade térmica do ambiente ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$) para realização das análises. Com os resultados obtidos a partir do presente estudo, pode-se concluir que, mesmo considerando as desvantagens, o procedimento avaliado é semelhante, em termos de aplicabilidade, ao método padrão (FT-IR), apresentando comportamento satisfatório para a determinação de misturas biodiesel:diesel, dentro da faixa estudada (2% a 10%), garantindo segurança analítica dos resultados estudados;

Palavras chaves : Biodiesel, I-SPEC, validação.

ABSTRACT

Nowdays, biodiesel's standardization for quality control in Brazil comprises two standard groups and within these methods, validation is essential to ensure the success in fuel's quality control. The aim of the present work was validating the use of the equipment I-SPEC in analysis of biodiesel blends with diesel, from a mixed matrix (vegetable, animal). The equipment, based on spectroscopy impedance, analyzes four parameters in biodiesel (total glycerol content, acidity index, residual content of methanol and biodiesel blend in diesel). The procedure involved analyzes of biodiesel, blends of biodiesel:diesel, and diesel samples by infrared (FT-IR) technique, correlation curves analysis of IV x I-SPEC in duplicate, quintuplicate sample and different analysts. The obtained data were subjected to the Z Score test ($Z_{analyst1} = 0.0$ and $Z_{analyst2} = 0.335$) and the Student's T test ($t_{calculated1} = 0.0$ and $t_{calculated2} = 0.75$), with 95% level of confidence and 4 degrees of freedom, demonstrating that the method generates real results, compared to the standard technique (FT-IR). Correlation I-SPEC x FT-IR showed good linearity ($r = 0.997$) and low relative difference (error < 2.0%) ensuring that the methodology can be applied to study blend with equivalence of results, within their limitations of precision, and contemplating the content of biodiesel in diesel, currently regulated by Brazilian legislation (5%). The equipment provides portability, low maintenance costs and low complexity of operation compared to standard techniques (FT-IR, CG, HPLC) and therefore could be used in field assessments. As disadvantage, we can mention: the use of sensors limited to only once, the results are generated for biodiesel blends (biodiesel:diesel) in absolute values (with only one significant figure), the method will not be able to detect contamination of biodiesel with vegetal oil, the need of the equipment be used in environment with low temperature variation (± 1.0 ° C) to perform the analysis. With the results from this study can be concluded that, even considering the disadvantages, the new procedure is similar, in terms of applicability to standard method, FT-IR. So the I-SPEC equipment appears sufficient to allow the determination of biodiesel blends : diesel, within the range studied (2% to 10%), ensuring security of the analytical results studied.

Keyword : Biodiesel, I-SEPC, validation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Conjunto I-SPEC: Leitor, Sensor e Seringa	32
Figura 2 - Analisador por Infra Vermelho da Thermo Nicolet	33
Figura 3 - Preparo do sensor para leitura.....	36
Figura 4 - Entrada e saída da amostra no sensor I-SPEC	36
Figura 5 - Teste de calibração dos sensores.....	38
Figura 6- Leitura do B0 (Óleo Diesel puro) no FT-IR.....	45
Figura 7 - Leitura do B5 (Óleo Diesel) no FT-IR.....	46
Figura 8 - Leitura do B0 (Óleo Diesel).....	46
Figura 9 - Leitura da mistura Biodiesel:Diesel (B5)	47
Figura 10 – Espectro IV: Espectros vibracionais em razão do IV para o diesel e mistura biodiesel:diesel em função da adição de biodiesel na mistura.	48
Figura 11 - Curva analítica para determinação de biodiesel em diesel por espectroscopia vibracional de infravermelho.....	49
Figura 12- Correlação entre IV e ISPEC. (1º analista)	51
Figura 13 - Correlação entre IV e ISPEC (2º Analista).....	52
Figura 14 - Leitura do Biodiesel Puro (B100)	56
Figura 15 - Leitura de óleo diesel contaminando com óleo vegetal (soja).....	57
Figura 16 - Status de erro quando não há estabilização na temperatura de análise.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Preparo das misturas de Biodiesel:Diesel.....	35
Tabela 2 - Teste de <i>Cochram</i> : C_{tabelado} (fonte: <i>Annals of Eugenics</i> – 1941, p50)	39
Tabela 3 - Relação Absorbância x Concentração - IV.....	48
Tabela 4 - Dados analíticos linearidade (1º Analista).....	50
Tabela 5 - Dados analíticos linearidade (2º Analista).....	51
Tabela 6 - Repetitividade e reprodutibilidade	53
Tabela 7 - Resultados e cálculos de ER	54
Tabela 8 - Resultados seletividade	55
Tabela 9 - Adição de óleo bruto ao diesel.	57
Tabela 10 - Temperatura de Leitura (Início e final da análise)	58

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Determinação da Reta - Regressão Linear	38
Equação 2 - Valor C calculado (Cochram)	39
Equação 3 - Desvio Padrão Relativo (DPR) ou Coeficiente de Variação	40
Equação 4 - Limite de repetitividade	40
Equação 5 - Erro Relativo	41
Equação 6 - Índice Z score	41
Equação 7 - Teste t Student (t calculado)	42
Equação 8 - Teste F (F calculado)	42

LISTA DE SIGLAS

- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANN** – Artificial Neural network
- ASTM** - American Society For Testing And Materials
- BX** – Nomenclatura adota para denominação das blendas de biodiesel:diesel
- CG** – Cromatografia Gasosa
- CNPE** - Conselho Nacional De Políticas Energéticas
- CV** – Coeficiente de Variação
- DIN** - Deutsches Institut für Normung
- EM** - Espectrometria de Massas
- FTIR** - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- HPAs.** – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- HPLC** – High Performance/Pressure Liquide Chromatography
- Hz** – Hertz
- INMETRO** - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- ISO** - International Organization for Standardization
- IUPAC** -International Union of Pure and Applied Chemistry
- IV** – Infra Vermelho
- LAPQAP** - Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis
- LPQA** - Laboratório de Pesquisa em Química Analítica
- MHz** - Mega Hertz
- NBR** – Norma Brasileira Regulamentadora
- PCA** - Principal Component analysis
- PLS** - Partial Least Squares
- RMN** - Ressonância Magnética Nuclear
- RSD** – Relative Standard Deviation
- UV** - Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Aspectos gerais sobre o diesel	16
2.2	Aspectos gerais sobre o biodiesel	17
2.3	Misturas de diesel:biodiesel	19
2.4	Metodologias analíticas empregadas nas análises do biodiesel e na mistura biodiesel:diesel	20
2.4.1	<i>Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i>	21
2.4.2	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	22
3	VALIDAÇÃO DE MÉTODOS	25
3.1.1	<i>Seletividade</i>	26
3.1.2	<i>Linearidade e faixa de aplicação</i>	27
3.1.3	<i>Precisão</i>	27
3.1.4	<i>Exatidão</i>	28
3.1.5	<i>Robustez</i>	28
4	OBJETIVOS	30
4.1	Geral	30
4.2	Específicos:	30
5	MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1	Equipamentos	31
5.1.1	<i>I-SPEC Q100 (Espectroscopia de Impedância)</i>	31
5.1.2	<i>Analisador por infravermelho para análise de blend</i>	32
5.2	Padrões e Reagentes	33
5.3	Procedimentos	34
5.3.1	<i>Limpeza das vidrarias</i>	34
5.3.2	<i>Preparo das misturas biodiesel:diesel</i>	34
5.3.3	<i>Leitura das amostras no I-SPEC Q100</i>	35
5.4	Validação da metodologia	37

5.4.1	<i>Linearidade</i>	38
5.4.2	<i>Precisão</i>	40
5.4.3	<i>Exatidão</i>	41
5.4.4	<i>Seletividade</i>	43
5.4.5	<i>Robustez</i>	43
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
6.1	Caracterização do Sistema em Estudo (Biodiesel:Diesel) e Seletividade do Procedimento	44
6.2	Viabilidade Analítica do Procedimento	47
6.3	Validação do Procedimento (I-SPEC)	49
6.3.1	<i>Linearidade</i>	50
6.3.2	<i>Precisão</i>	53
6.3.3	<i>Exatidão</i>	54
6.3.4	<i>Seletividade</i>	55
6.3.5	<i>Robustez</i>	57
7	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O Programa Biodiesel colocou o Brasil em uma posição de destaque, no cenário internacional, quanto à preocupação com energia limpa (LOBO, 2009). O uso deste biocombustível amplia o emprego da biomassa na produção de energia limpa, e apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão (LOBO, 2009; MACHADO, 2008).

A biomassa se constitui além de fonte de suprimento alimentar, numa fonte continuamente renovável de energia (substituir). O Brasil já se encontra à frente de outros países, não somente em termos de busca de fontes alternativas de energia menos poluidoras, mas também na liderança de pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para produção de bioenergia. (LOBO, 2009).

O Programa Brasileiro de Biodiesel trouxe um significativo e crescente avanço tecnológico desde que foi lançado. No entanto, muito ainda precisa ser feito para transformar o biodiesel em um produto realmente sustentável (DABDOUB & BRONZEL 2009).

O uso da mistura Diesel:Biodiesel pode prover o aumento da distribuição de rendas, principalmente devido a produção de oleaginosas e do biodiesel por pequenos produtores agrícolas. (FOLQUENIN, 2008).

Segundo Folquenin (2008) por ser uma matriz considerada complexa, o biodiesel tem recebido muita atenção quanto ao desenvolvimento de estudos de caracterização e de novos procedimentos analíticos para avaliar a qualidade e a desempenho deste combustível. E apesar dos esforços da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP), por diversas razões, ainda há muito que ser feito, principalmente, tendo em vista a necessidade de definição de um padrão de qualidade brasileiro que possibilite o uso de Biodiesel considerando as diferentes oleaginosas.

No Brasil, a Lei 11.907/2005 instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2), a partir de janeiro de 2008 (GUARIEIRO et al,

2008). Antecipando as previsões, através do Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), o Brasil antecipou a adição de 5% de Biodiesel ao Diesel, previsto apenas para 2013. Estas medidas fortalecem a indústria nacional e reduzem a participação do diesel mineral na matriz energética nacional, provocando também aumento na produção de biodiesel. As especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral são estabelecidas pela Resolução ANP nº 07 de 2008. Os padrões de qualidade desta resolução foram baseados nas normas ASTM D6751 e EN 14214. Por outro lado, a mistura diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006.

Apesar de apresentar muitas vantagens, algumas propriedades físico-químicas do Biodiesel, como a baixa estabilidade durante a estocagem, é considerada uma desvantagem quando comparada ao Diesel. O estudo das propriedades da mistura Biodiesel:diesel é de fundamental importância tendo em vista a avaliação destas propriedades. Portanto, o uso de uma metodologia analítica adequada para determinar os parâmetros de qualidade, bem como o teor de Biodiesel no Diesel é um assunto de considerável importância nesses estudos.

A ANP, órgão regulador, aponta para a necessidade de se avaliar a qualidade desta mistura a partir da realização de análises laboratoriais e emissão de Boletim de Conformidade. O desenvolvimento e/ou a validação de metodologias para análise do biodiesel e das misturas biodiesel:diesel é considerado um recurso estratégico no controle de qualidade do combustível a ser disponibilizado nos postos de abastecimento e nos produtores deste combustível. (FARIA et al, 2007)

No presente trabalho, validou-se o uso do equipamento I-SPEC, baseado na técnica de espectroscopia de impedância para quantificação de blends de biodiesel no óleo diesel, teor de acidez, índice de metanol e glicerol total. O mesmo foi recém-lançado no mercado, pela empresa *Paradigm Sensors* para a determinação do teor de Biodiesel no Diesel oferecendo portabilidade, baixo custo de manutenção e baixa complexidade de operação, se comparado às técnicas padrão (IV, CG, HPLC) podendo assim ser utilizado em avaliações de campo (linhas de produção e postos de combustível). O procedimento original foi proposto para avaliação de biodiesel proveniente de matrizes vegetais exclusivamente. A matriz avaliada (biodiesel) adicionada ao diesel foi de origem mista (um dos óleos é de origem

animal e outro vegetal) e o procedimento comparado com método normalizado pela legislação brasileira (NBR 15568) que contempla a diversidade de matrizes e caracteriza o biodiesel brasileiro.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aspectos gerais sobre o diesel

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos), contendo pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio. O diesel tem frações com ponto de ebulição superior ao querosene (pesado) e inferior aos lubrificantes (leve), correspondendo à destilação intermediária do petróleo. O diesel é composto de moléculas com oito a quarenta átomos de carbono, o qual é normalmente mais pesado e menos volátil que a gasolina. (FOLQUENIN, 2008)

A fração aromática do diesel contém hidrocarbonetos alquilados de um ou dois anéis conjugados até os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs abrangem centenas de compostos de elevada toxicidade para os seres humanos, afetam também organismos presente no solo, água e plantas. (FOLQUENIN, 2008).

O óleo diesel é classificado de acordo com as suas propriedades, tais como, ponto de fulgor, ponto de fluidez, percentagem de água e de sedimentos, carbono residual, cinzas, temperatura de destilação e viscosidade (KNOTHE, 2001 apud FOLQUENIN, 2008 p.03).

O óleo diesel é obtido a partir do refino do petróleo, sendo formulado através da mistura de diversas substâncias como gasóleos, proveniente das diversas etapas de processamento de petróleo bruto. (LEITE, 2007).

A ANP estima que a nova mistura de 5% de biodiesel ao óleo diesel consumido no Brasil, iniciada em janeiro de 2010, proporcione uma economia da ordem de US\$ 1,4 bilhão por ano devido à queda das importações de diesel, além da redução em 3% na emissão de dióxido de carbono (CO₂), em decorrência da queima do combustível no país. Em novembro de 2009, foram adquiridos 575 milhões de litros de biodiesel para atender à implementação da nova mistura.

Atualmente, o país tem 46 unidades autorizadas a comercializar biodiesel e

outras 19 aguardam a autorização da agência reguladora. Do total existente, 13 estão em processo de ampliação.

2.2 Aspectos gerais sobre o biodiesel

O biodiesel é uma mistura composta de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, como coproduto o glicerol (LOBO, 2009; KNOTHE, 2010) conforme especificação da ANP (Art. 2º da Resolução 07/2008) e normas ASTM D6751 e EN 14214 (LOBO et al, 2009) para Biodiesel.

O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcoois tendo como coproduto o glicerol. Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar (álcool:éster) comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1, (SHARMA, 2008 apud LOBO et al, 2009, p. 1596).

Diversas matérias-primas podem ser empregadas na produção do biodiesel, como óleos vegetais de fontes variadas, gordura animal, óleos e gordura residual. Os óleos vegetais e gordura são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. (GAZZONI, 2010)

Entre as culturas temporárias que mais se destacam estão a soja, o girassol e a canola. A soja apesar de possuir mais proteína que óleo, tendo com ácido predominante o ácido oleico, em sua composição é a matéria-prima de maior

destaque, já que 90% da produção do óleo no Brasil provêm dessa leguminosa. Mundialmente, a canola é a principal cultura na produção do biodiesel, e o ácido que predomina é o erúcido, indesejável para a indústria alimentícia. (FOLQUENIN, 2008 p.23)

Entre as gorduras animais, o sebo bovino destaca-se pela abundância de resíduos gerados no processamento agropecuário do gado. Outros produtos/materiais como os de peixe, mocotó e banha de porco também são utilizados, mas não são tão expressivos quanto o sebo bovino. Este último, é um resíduo gorduroso constituído por triglicerídeos que tem na sua composição principalmente os ácidos palmítico (~30%), esteárico (~20-25%) e oleico (~45%), (LON, 2009). Considerando a sua alta produção e baixo custo de comercialização, o sebo bovino apresenta-se como uma opção de matéria prima para a produção de biodiesel, combustível alternativo ao diesel de petróleo.

No Brasil, 17,1% do total produzido de biodiesel provêm do sebo bovino. Um dos fatores de particular interesse é o preço para sua utilização como matéria prima. Um pouco mais barato do que o biodiesel de óleo de soja, o combustível feito de sebo tem grande potencial, já que cada boi abatido fornece 15 quilos de sebo aproveitável (o sebo junto da pele não é usado). Com o abate de 23 milhões de cabeças no ano passado, dados do IBGE e da Scot Consultoria, o potencial brasileiro é de cerca de 350 milhões de litros de biodiesel de sebo/ano. (SEBO, 2006).

O biodiesel de sebo já foi analisado pelos laboratórios credenciados pela Petrobrás e atende as normas da ANP. Ele só não é indicado para exportação porque, a menos de 5 graus, precipita os ácidos graxos saturados, enquanto o biodiesel de soja é mais resistente, precipitando os ácidos graxos saturados a 0 grau. (SEBO, 2006).

Todas as gorduras animais são compostas de grande quantidade de ácidos graxos saturados, estando o sebo bovino entre os mais saturados.

Outra vantagem dos ésteres produzidos a partir do sebo bovino é a sua elevada estabilidade a oxidação. Esta característica é fortemente influenciada pelo

baixo número de duplas ligações presentes na cadeia carbônica, ponto em que ocorrem os efeitos de auto oxidação do biodiesel. (KNOTHE, 2010)

2.3 Misturas de diesel:biodiesel

Com a implantação do programa Biodiesel, o Brasil mostra uma atuação efetiva, através dos órgãos reguladores, no atendimento às exigências do Protocolo de Quioto, garantindo e atendendo aos critérios técnicos previamente estipulados no cronograma do protocolo e evolução do projeto. A promulgação da lei nº 11.097, de 13/01/2005 buscou incrementar o uso dos biocombustíveis, além de prever o uso opcional de misturas (biodiesel/diesel fóssil). A comercialização opcional iniciou com a mistura B2 até meados de 2008, quando passou então a ser obrigatório. A ANP, através da Resolução n. 4 de 2 de fevereiro de 2010, alterou a Resolução ANP 07/08 , que estabelece em seu artigo 1º, a nova faixa de adição do biodiesel ao diesel:

Art. 1º - Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2010.

Até 2013 está prevista a continuidade na comercialização de misturas com até 5% de biodiesel no diesel, denominado B5. Cabe ANP, monitorar, certificando a qualidade da mistura biodiesel/diesel através de análises laboratoriais, evitando que o produto seja adulterado. Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel puro e em mistura com o combustível diesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente pré-fixados pela Portaria ANP 255, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). (KNOTHE, 2005)

Além da composição biodiesel:diesel, os demais parâmetros que definem a qualidade do biodiesel puro ou em mistura, são muito importantes no desempenho do motor. Os parâmetros são divididos em dois grupos. O primeiro refere-se aos padrões especificados para o diesel e trata das propriedades gerais de um combustível. O segundo refere-se à composição química e à pureza dos ácidos

graxos presentes no Biodiesel. Faz-se necessário o monitoramento dessas propriedades dentro de um nível aceitável proposto pelas normas referentes a cada país. O ponto essencial é que as misturas biodiesel/diesel atendam as especificações do diesel, principalmente quanto aos requisitos exigidos pelos sistemas de injeção, motor, filtragem e exaustão.

Fora os parâmetros normais das blendas em si, preocupa-se também com a adulteração, já que temos uma variedade de óleos vegetais miscíveis em diesel, como por exemplo, o óleo de soja. Diante disto, a possibilidade de fraude a ser praticada por fabricantes de óleos, acaba sendo estimulada pelos incentivos fiscais oferecidos pelo Governo Federal para o biodiesel. (GUIMARÃES et al, 2007).

As características físico-químicas do biodiesel a ser utilizado em motores devem respeitar os limites da especificação da Resolução ANP nº 04 de fevereiro de 2010, em termos de vida útil desses motores, eventualmente comprometida pela formação de depósitos e contaminação do óleo lubrificante. Esta avaliação, realizada através de testes tem sido feita, em frotas de veículos, através de acordos entre a Indústria Automobilística e o Governo, visando, principalmente, validar a mistura de porcentagens superiores a 5 % de biodiesel no óleo diesel comercializado.

2.4 Metodologias analíticas empregadas nas análises do biodiesel e na mistura biodiesel:diesel

Com o desenvolvimento crescente do Programa Biodiesel no Brasil, tem se observado uma significativa evolução dos métodos analíticos instrumentais, com a obtenção de um número muito grande de informações acerca da amostra analisada.

Entre as técnicas mais utilizadas, aquelas capazes de fornecer resultados da análise do biodiesel com precisão e exatidão satisfatórias, são as cromatográficas (CG, HPLC). A desvantagem destas é a restrição ao ambiente laboratorial, não podendo assim, ser aplicadas em determinações *in situ* para monitoramento da

reação de transesterificação (ZAGONEL et al, 2004). Métodos espectroscópicos vibracionais, aliados à análise multivariada, têm apresentado vantagens por não serem métodos destrutivos, e não necessitarem de reagentes para tratamento da amostra, além de apresentarem boa precisão e exatidão, serem rápidos e pouco laboriosos, além de poderem ser aplicados ao monitoramento *in situ* da reação de transesterificação (GHESTI et al, 2008).

Vários trabalhos também já demonstraram que técnicas combinadas são utilizadas, mas o problema ainda é o alto valor investido em equipamento e na qualificação da mão de obra e manutenção. As técnicas compostas são ferramentas úteis disponíveis para identificação e quantificação de compostos em misturas. Entre elas pode-se destacar a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à: Espectrometria de Massas (CGAR-EM), a Espectroscopia na Região do Infravermelho (CGIV) e do Ultravioleta (CGUV) e a Ressonância Magnética Nuclear (CG-RMN). (KNOTHE, 2005)

O uso de ferramentas quimiométricas tem proporcionado, por sua vez, informações muito importantes além da grande vantagem de sua aplicação na análise em matrizes complexas, na presença de interferentes, o que seria impraticável para a análise univariada sem tratamento prévio da amostra (LOBO apud FERRARI, 2009).

2.4.1 Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho (IV) tem sido usada para avaliar a adulteração de óleos vegetais (OZEN & MAUER, 2002). A técnica pode ser usada também para quantificar o percentual de biodiesel presente em misturas biodiesel:diesel. Como estes combustíveis apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho deles contêm bandas inequivocadamente distintas. A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho. Assim, pode-se

propor a utilização de espectroscopia no infravermelho para análises das misturas biodiesel:diesel (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2005).

Na técnica IV há uma proporcionalidade direta entre a quantidade de radiação absorvida em comprimentos de onda específicos e a concentração dos espécimes em solução. Isso permite a utilização dessa técnica espectroscópica como método quantitativo. Através de valores de referência, são obtidas curvas de calibração, considerando as soluções das amostras de misturas biodiesel:diesel, determinando-se, matematicamente, as concentrações de cada componente.

A metodologia de análise avaliada no presente trabalho (Espectroscopia de Impedância) para quantificar o percentual de biodiesel no diesel mineral foi comparada aos resultados obtida pela metodologia padrão adotada pela ANP (NBR 15568), para fins de validação. A literatura científica apresenta relatos sobre o uso de espectroscopia no infravermelho (IV) para o monitoramento da transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol (KNOTHE, 2005), determinando a taxa de conversão desta reação. Como o diesel e o biodiesel apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho desses combustíveis contêm bandas específicas. Esta técnica pode ser usada também para quantificar o percentual de biodiesel presente em misturas biodiesel:diesel. De acordo com Knothe (2010), a espectroscopia de infravermelho próximo associada à Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H), utilizando calibração multivariada, pode ser utilizada para determinar o percentual de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. Oliveira (2007) utilizou o infravermelho para determinar o teor de biodiesel misturado ao diesel através das técnicas de PLS (Mínimos Quadrados Parciais) com ANN (Rede Neural Artificial) e PCA (Análise de Componentes Principais), respectivamente.

2.4.2 Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, entre eles eletrodos de intercalação iônica. A técnica tem como base a aplicação de um

potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável (MCDONALD, 1987). As medidas são realizadas em uma faixa de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo.

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade para os profissionais e estudantes de pós-graduação com especialização nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos.

De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sobre investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência.

Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos (BARSOUKOV, 2005 apud CHINAGLIA et al, 2008). Com os equipamentos comerciais disponíveis, essas medidas são feitas automaticamente numa faixa de frequência que vai desde 10 Hz até 32 MHz.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias: a) aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas e b) aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo. (CHINAGLIA et al, 2008).

Para auxiliar a análise ou interpretação dos resultados obtidos, o pesquisador dispõe de diversos modelos. Alguns desses modelos baseiam-se em circuitos equivalentes, outros tratam os dados do ponto de vista macroscópico e outros, ainda, procuram correlacionar às propriedades e comportamentos observados com

mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou nas suas interfaces (GOZZI, 2006 apud CHINAGLIA et al, 2008).

Um novo equipamento, denominado I-SPEC Q100®, baseado em espectroscopia de impedância, análise quimiométrica e multivariada de dados, foi desenvolvido por três engenheiros de materiais com reconhecimento internacional em química analítica, e lançado agosto de 2008 com a proposta de analisar de forma rápida quatro parâmetros do biodiesel: Blenda (BX), Glicerol Total (TG), número de acidez (AN) e metanol (M). (YOUNG, 2008).

Por tratar-se de um novo equipamento, buscou-se neste trabalho avaliar e validar o uso deste na rotina laboratorial do LPQA, nas análises de biodiesel na mistura biodiesel:diesel, proveniente da uma matriz mista (vegetal:animal), para garantir a confiabilidade dos resultados e avaliar as vantagens e desvantagens em relação a técnica padrão por Espectroscopia do Infravermelho. Pois trata-se de uma nova aplicação da técnica de espectroscopia de impedância com poucos artigos na literatura.

3 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS

O processo de avaliação da qualidade do biodiesel e das misturas biodiesel:diesel, bem como das metodologias analíticas para avaliação desta qualidade, estão em constante evolução. A cada dia novas metodologias estão sendo desenvolvidas e validadas buscando garantir a segurança e eficácia dos combustíveis utilizados.

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada: validação. (RIBANI et al, 2004)

A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência. Um processo de validação bem definido e documentado oferece às agências reguladoras evidências objetivas de que os métodos e os sistemas são adequados para o uso desejado.

Vários autores definem a validação como:

"[...] processo de definir uma exigência analítica e confirmar que o método sob investigação tem capacidade de desempenho consistente com o que a aplicação requer" (EURACHEM, 1998).

"Confirmação por testes e apresentação de evidências objetivas de que determinados requisitos são preenchidos para um dado uso intencional" (ISO/IEC - ABNT, 2005).

No Brasil, a agência credenciadora para verificar a competência de laboratórios de ensaios é o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Este órgão disponibiliza guias para o procedimento de validação de métodos analíticos, como é o caso do documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de fevereiro/2010.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) também redigiu um documento técnico para a validação de métodos analíticos que tem sido utilizado pela ISO/ABNT. A norma internacional ISO/IEC 17025, no item 5.4.5, apresenta a “validação de métodos” como um dos requisitos técnicos importantes na qualidade assegurada dos laboratórios de ensaio, bem como a documentação do trabalho de validação.

No caso do Biodiesel, qualquer método pode ser utilizado e validado em sua análise, desde que haja algumas modificações, não importando a sua origem e mesmo que o autor do método o tenha feito para um único tipo de biodiesel. O método ideal seria aquele rápido, barato, reproduzível e seletivo para quaisquer impurezas, quantificando até o menor traço. Nenhum método atual atende a todos esses requisitos, mas trabalhos estão em desenvolvimento para garantir a seleção do método ideal, seja para análise do biodiesel, seja para o monitoramento das reações de transesterificação (KNOTHE, 2005).

3.1.1 Seletividade

A seletividade de um método é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como impurezas e produtos de degradação, bem como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes (INMETRO, 2010).

Experimentos para avaliação da seletividade descritos na literatura envolvem ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito, além da avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes. Quando não há disponibilidade de interferentes, alguns autores sugerem a avaliação da habilidade de medição do analito por diferentes métodos, técnicas ou por meio de variações nas condições instrumentais. (INMETRO, 2010).

3.1.2 Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A correlação entre o sinal medido e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada muito raramente é conhecida a priori. Na maior parte dos casos, a relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinada empiricamente. Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analítica (INMETRO, 2010).

Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão a e b , também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação " r ". Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto e menor a incerteza estimada. O gráfico dos resultados é verificado a partir da equação da regressão linear, podendo ser estatisticamente testada com os teste de *Grubbs*, resíduo *Jackknife*, *Cochran* ou *Levene*, que buscam avaliar a homogeneidade da variância dos resíduos (SOUZA & JUNQUEIRA, 2008 apud INMETRO, 2010). Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. O INMETRO (2010) recomenda um valor acima de 0,90.

3.1.3 Precisão

Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões sobre condições definidas. A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto (σ). Na prática, em validação de métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e é calculada através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente

de variação (CV). Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas. A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade. (INMETRO, 2010)

3.1.4 Exatidão

Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança (ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão). Estes limites podem ser estreitos em níveis de concentração elevados e mais amplos em níveis de traços. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação; adição padrão. (INMETRO, 2010)

A Comparação de métodos consiste na comparação entre resultados obtidos empregando-se o método em desenvolvimento e os resultados conseguidos através de um método de referência, avaliando o grau de proximidade entre os resultados obtidos pelos dois métodos, ou seja, o grau de exatidão do método testado em relação ao de referência. Esta abordagem assume que a incerteza do método de referência é conhecida (INMETRO, 2010).

3.1.5 Robustez

De acordo com o INMETRO (2010), a robustez de um método (“*robustness*”) mede a sensibilidade que este apresenta em face de pequenas variações. Diz-se que um método é robusto quando ele não é afetado por uma modificação pequena e deliberada em seus parâmetros. As mudanças introduzidas refletem as alterações

que podem ocorrer quando um método é transferido para outros laboratórios, analistas ou equipamentos. A IUPAC utiliza o mesmo conceito de robustez para a palavra “ruggedness”. Se estas mudanças estiverem dentro dos limites de exatidão, e precisão e seletividade aceitáveis, então o método possui robustez e tais variações podem ser incorporadas ao procedimento (INMETRO, 2010).

4 OBJETIVOS

4.1 Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral, validar o uso do equipamento I-SPEC Q100 para determinação do teor de Biodiesel em misturas de biodiesel:diesel em uma matriz mista (vegetal:animal);

4.2 Específicos:

- Estudar a viabilidade analítica do procedimento;
- Aperfeiçoar as condições experimentais do procedimento analítico, relativas à curva analítica, considerando a percentagem de 5% de biodiesel em diesel (B5);
- Determinar as Figuras de mérito relativas ao procedimento em estudo (linearidade, robustez, exatidão, precisão e seletividade);

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos do presente trabalho foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – LPQA, da Universidade Federal do Maranhão e do Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis – LAPQAP, que conta com uma infraestrutura laboratorial bastante satisfatória, na área de Química Analítica.

O biodiesel pode ser usado em qualquer concentração com o óleo diesel de petróleo nos motores diesel atuais, com pouca ou nenhuma modificação. 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. (ALISKE et al, 2007 apud SILVEIRA, 2010)

5.1 Equipamentos

5.1.1 I-SPEC Q100 (*Espectroscopia de Impedância*)

As medidas espectrométricas de impedância das amostras contendo biodiesel foram realizadas pelo analisador portátil espectrômetro de impedância, modelo I-SPEC Q100® da *Paradigm Sensors*. O Equipamento é constituído da base leitora e do sensor, Figura 1. Cada sensor vem acondicionado em uma embalagem específica junto com uma seringa para evitar contaminações da amostra. Após a leitura, o sensor só poderá ser reutilizado mediante recondicionamento realizado pelo próprio fabricante.



Figura 1 - Conjunto I-SPEC: Leitor, Sensor e Seringa

5.1.2 Analisador por infravermelho para análise de blend

Um Espectrômetro de Infravermelho, modelo IR200 FT-IR, da *Thermo Nicolet*, (Figura 2) foi usado na validação do procedimento. O infravermelho foi escolhido, tendo em vista que a técnica FT-IR é a norma oficial, regulamentada pela ANP, conforme norma NBR 15568 (DIN EN 14078). As leituras foram realizadas em janela de KBr de 1mm. Foi realizada varredura na faixa de comprimento de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 2 - Analisador por Infra Vermelho da Thermo Nicolet

5.2 Padrões e Reagentes

Para a calibração do experimento, foi utilizada uma amostra padrão de biodiesel (B100), lote 01/2009, previamente analisado pelo Programa Interlaboratorial coordenado pela ANP. Esta amostra padrão de biodiesel era composta por uma matriz mista (soja:sebo), com teor de ésteres igual a 99,98%, número de acidez 0,40; Glicerol Total: 0,20% e resíduo de metanol: 0,19%.

O diesel utilizado no presente estudo (S1800, lote ODC 0743/10), cedido pelo Laboratório de Análise de Combustíveis - LAPQAP-UFMA estando previamente analisado (Cor ASTM: 1,5; Teor de biodiesel: 0,0%; Massa específica 834 Kg/m³; Destilação (50%): 281,8°C; Destilação (85%): 328,6°C; Índice de cetano: 55,2). A análise do diesel pelas técnicas padrão não apontaram resíduos ou sinais de biodiesel, sendo este, portanto considerado B0.

O além da adição com biodiesel, foram preparadas amostras com adições de óleo vegetal (soja, adquirido no mercado local) ao diesel com objetivo de determinar se o equipamento é capaz de identificar interferentes diferentes daqueles encontrados no óleo diesel puro, uma vez que segundo o relatado pela ANP, as principais adulterações do biodiesel e no diesel acontecem pela adição do óleo vegetal por este ser barato e miscível.

5.3 Procedimentos

5.3.1 Limpeza das vidrarias

A vidraria usada no presente estudo foi submetida à limpeza utilizando-se o detergente neutro EXTRAN da MERCK, enxaguando-as em seguida com água deionizada e ultrapurificada.

5.3.2 Preparo das misturas biodiesel:diesel

Considerando a percentagem de 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel, as amostras foram preparadas na faixa de 2% a 10% de biodiesel no diesel, conforme apresentado na Tabela 1. No preparo foram utilizadas pipetas automáticas de 100 µL a 1000 µL e balões volumétricos de 10,0 mL.

As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 10,0mL. Adicionou-se, primeiro, 5,0 mL de diesel, sendo em seguida, com auxílio de uma micropipeta, adicionados os volumes necessários para o percentual desejado, conforme tabela abaixo. Em seguida, aferiram-se as misturas ao volume total dos balões (10,0mL) e, homogeneizou-se a mistura.

Tabela 1 - Preparo das misturas de Biodiesel:Diesel

BLEND	VOLUME DE BIODIESEL (ML)	VOLUME DE DIESEL (ML)
B2	0,2	9,8
B3	0,3	9,7
B4	0,4	9,6
B5	0,5	9,5
B6	0,6	9,4
B7	0,7	9,3
B8	0,8	9,2
B9	0,9	9,1
B10	1,0	9,0

Para avaliação da seletividade e precisão foram preparadas misturas Biodiesel:Diesel contendo 2%, 5% e 10%, denominadas B2, B5 e B10, respectivamente. Foram também medidos, o diesel e o biodiesel puros, denominados B0 e B100. Além de determinar se o diesel gerava interferentes na quantificação do biodiesel, buscou-se determinar se o método também seria capaz de detectar presença de óleo vegetal no diesel, preparando-se mistura do óleo (soja) em diesel nas concentrações 2%, 5% e 10%.

5.3.3 *Leitura das amostras no I-SPEC Q100*

Para as medidas de impedância das amostras no equipamento I-SPEC Q100, (Figura 3), uma alíquota de 0,5mL de cada solução foi injetada no espaço destinado no sensor. Um excesso de amostra foi injetado para garantir que todo o espaço tenha sido completamente preenchido, garantindo a ausência de bolhas de ar, conforme apresentado na Figura 4. Em seguida os sensores foram inseridos na base de leitura.



Figura 3 - Preparo do sensor para leitura



Figura 4 - Entrada e saída da amostra no sensor I-SPEC

5.4 Validação da metodologia

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 (ALISKE et al, 2007 apud SILVEIRA, 2010). Dessa forma o desenvolvimento e validação de metodologias novas ou já existentes se faz necessário para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos.

A validação da metodologia foi realizada baseada nos testes propostos pelo Guia de Orientação sobre validação de métodos analíticos (INMETRO, 2010) e pela ABNT NBR 17025, através da aplicação dos seguintes testes: Faixa de trabalho, precisão, seletividade, exatidão e robustez. Não foram realizados os testes de Limite de detecção e quantificação, pois o método avalia componente principal e em maior concentração e não análise de traços.

Antes do início das análises, todos os materiais envolvidos eram deixados por pelo menos 30 minutos sobre a bancada para minimizar a diferença de temperatura entre o equipamento, vidrarias e amostras.

No início das leituras, cada sensor era previamente calibrado pelo equipamento, Figura 5, sendo descartados os sensores que não passavam no teste. O equipamento também rejeita cartuchos defeituosos ou já utilizados, garantindo a não contaminação das amostras durante as análises.



Figura 5 - Teste de calibração dos sensores

5.4.1 Linearidade

A linearidade do método foi testada construindo-se, com analistas diferentes, duas curvas analíticas com concentrações conhecidas da mistura biodiesel:diesel. Optou-se por construir a curva dentro da faixa de 2% (B2) a 10% (B10), em acréscimos de 1%, pois esta contempla a faixa de concentração exigida pela ANP para comercialização do biodiesel, que é de 5% ±1% (B5).

A curva analítica foi construída de modo a determinar a equação da reta e o valor de “r”, através do software Origin 8.0.

O calculo utilizado para obtenção da equação da reta foi o mesmo descrito pelo guia do INMETRO (2010) onde:

Equação 1 - Determinação da Reta - Regressão Linear

$$y = a + bx$$

Sendo:

y = resposta média

x = concentração

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

b = inclinação da curva analítica = sensibilidade.

As variâncias associadas para cada reta foram submetidas ao teste estatístico de *Cochran* para verificação da sua homogeneidade, através do software *Statcalc*, conforme recomendações do Guia de Validação. O valor de $C_{\text{calculado}}$ foi obtido pela equação e comparado com o valor tabelado de C_{tabelado} (tabela 2), sendo utilizado 4 graus de liberdade:

Equação 2 - Valor $C_{\text{calculado}}$ (Cochran)

$$C_{\text{calculado}} = \frac{\text{Maior variância}}{\text{Somatório das variâncias}} = \frac{s^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2}$$

Tabela 2 - Teste de *Cochran*: C_{tabelado} (fonte: *Annals of Eugenics* – 1941, p50)

Nº Conjuntos "q"	Graus de liberdade "v"				
	1	2	3	4	5
2	-	0,975	0,939	0,906	0,877
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707
4	0,906	0,768	0,684	0,629	0,690
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,506
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,445
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,300

5.4.2 Precisão

A precisão do método foi avaliada pela repetitividade e precisão intermediária das medidas.

Para a repetitividade foram lidas 5 amostras para cada concentração (2%, 5% e 10%), pelo mesmo analista em pequenos intervalos de tempo (média de 5 minutos entre amostras). Para cada concentração foi calculado o desvio padrão relativo e o limite de repetitividade (r), com 4 graus de liberdade, expresso pelas equações:

Equação 3 - Desvio Padrão Relativo (DPR) ou Coeficiente de Variação

$$C.V = DPR = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

Sendo:

CV = coeficiente de variação ou desvio padrão relativo (DPR)

s = desvio padrão

X = concentração média

Equação 4 - Limite de repetitividade

$$r = t_{(n-1)}\sqrt{2}.s$$

Sendo:

r = repetitividade

t = valor de Student

s = desvio padrão amostral

Para a precisão intermediária, foram comparados os resultados obtidos pelo segundo analista, em outro dia, utilizando-se as mesmas concentrações de amostra. Foi gerado um gráfico de controle dos resultados para facilitar a identificação de valores discrepantes ao longo das medidas. Para cada concentração, foi calculado o seu DPR entre os analistas.

5.4.3 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada através do erro relativo entre a metodologia validada (I-SPEC) e a metodologia padrão por Infravermelho (NBR 15568/DIN EM 14078), estabelecida pela ANP. Cada contração foi lida em triplicata e foi encontrado o valor médio.

Equação 5 - Erro Relativo

$$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \cdot 100$$

Sendo:

X_{lab} = valor obtido experimentalmente ou média aritmética de valores obtidos

X_v = valor aceito como verdadeiro.

Os resultados encontrados foram comparados com os resultados obtidos no ensaio interlaboratorial para avaliar o desempenho do método. A comparação foi feita através do índice z (z score), e teste t Student calculados pelas fórmulas, respectivamente:

Equação 6 - Índice Z score

$$z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{s}$$

Sendo:

X_{lab} = valor obtido pelo laboratório;

X_v = valor aceito como verdadeiro;

s = desvio-padrão.

Equação 7 - Teste t Student (t calculado)

$$t_{calculado} = \frac{|media - valor conhecido|}{s} \sqrt{n}$$

Sendo:

n = numero de replicatas;

s = desvio padrão;

Após a construção da curva analítica, os resultados obtidos pelo I-SPEC foram comparados com os resultados obtidos pela técnica de referência, de modo a compara o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos. O grau de proximidade foi calculado através do teste F, que compara a variância entre os dois métodos. Para não haver variação não significativa, deve-se considerar o $F_{calculado} < F_{tabelado}$.

Equação 8 - Teste F (F calculado)

$$F_{calc} = sa^2/sb^2$$

Sendo:

sa^2 = variância do 1º grupo

sb^2 = Variância do 2º grupo

5.4.4 Seletividade

Três amostras do diesel puro (B0) foram lidas, através do ISPEC e do Infravermelho para garantir a ausência de biodiesel ao diesel testado. Em seguida, foram adicionadas ao diesel puro, quantidades equivalentes ao limite máximo (10%) o limite mínimo (2%) e o limite ideal (5%), de biodiesel (B100) para avaliar se a metodologia é capaz de diferenciar o biodiesel do diesel e se algum interferente no diesel pode alterar o resultado esperado.

Além disso, testou-se se a metodologia é capaz de diferenciar um biodiesel contaminado com óleo bruto, adicionando-se quantidades de óleo vegetal (soja) ao biodiesel puro nas mesmas concentrações do biodiesel, descritas acima.

5.4.5 Robustez

Avaliou-se o tempo de leitura entre amostras com tempo zero (análise inicial) e 1 hora após. Avaliou-se a interferência da temperatura na leitura, já que o próprio equipamento faz a leitura desse parâmetro no momento da análise.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os testes estatísticos utilizados incluíram a análise de resíduo, os testes de *Grubbs* e *de Cochran*. A exatidão foi avaliada por ensaios de comparação com a técnica padrão e a precisão foi avaliada por estudo de repetitividade e precisão intermediária a partir da comparação entre a inclinação das retas obtidas por dois analistas. Esse estudo foi realizado baseando-se nas orientações sobre validação descritas pelo Guia de Validação Química do INMETRO (2010). A seguir serão apresentados os resultados de cada critério de desempenho.

6.1 Caracterização do Sistema em Estudo (Biodiesel:Diesel) e Seletividade do Procedimento

Para avaliar a viabilidade do procedimento, estudos de caracterização do sistema Biodiesel:Diesel foi feito, tanto pela técnica FT-IR como pela técnica I-SPEC, que são, respectivamente, a técnica padrão (NBR 15568) e o procedimento a ser validado.

As Figuras 6 e 7 mostram os espectros de FT-IR relativos ao B0 (óleo diesel puro) e ao B5 (faixa ideal da mistura biodiesel:diesel), respectivamente. Cada espectro foi gerado através da varredura das amostras de óleo diesel puro e com adição de biodiesel, no modo absorbância no comprimento de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} .

Podemos observar que o espectro do B0 (diesel puro) possui formato diferente dos espectros da mistura B5 (biodiesel 5%). Dentro a área de 1850 – 1650 cm^{-1} não é possível notar o estiramento da banda característico da carbonila presente no biodiesel (1745 cm^{-1}). Nesta região, o espectro de diesel não apresenta nenhuma absorção, como pode ser visualizado na Figura 6. Pode-se observar também que, com o aumento da concentração de biodiesel na mistura biodiesel:diesel, há um aumento proporcional do tamanho da banda de C=O. Isto é esperado, porque os compostos presentes no diesel são misturas de hidrocarbonetos, e não possuem

substâncias carboniladas, já presentes no biodiesel. Já na Figura 7 os espectros apresentam estiramento na área de 1745 cm^{-1} . Esta região é características do biodiesel, pois os ésteres apresentam carbonilas dando origem uma absorção característica que têm origem nos estiramentos da ligação C=O (bastante intensas). A mesmas amostras foram submetidas à técnica I-SPEC, conforme visto nas Figuras 8 e 9 demonstrando resposta equivalente para as mesmas amostras.

O objetivo deste estudo foi aferir a resposta das misturas pelos dois métodos, assegurando que a resposta analítica correspondente a cada mistura biodiesel:diesel.

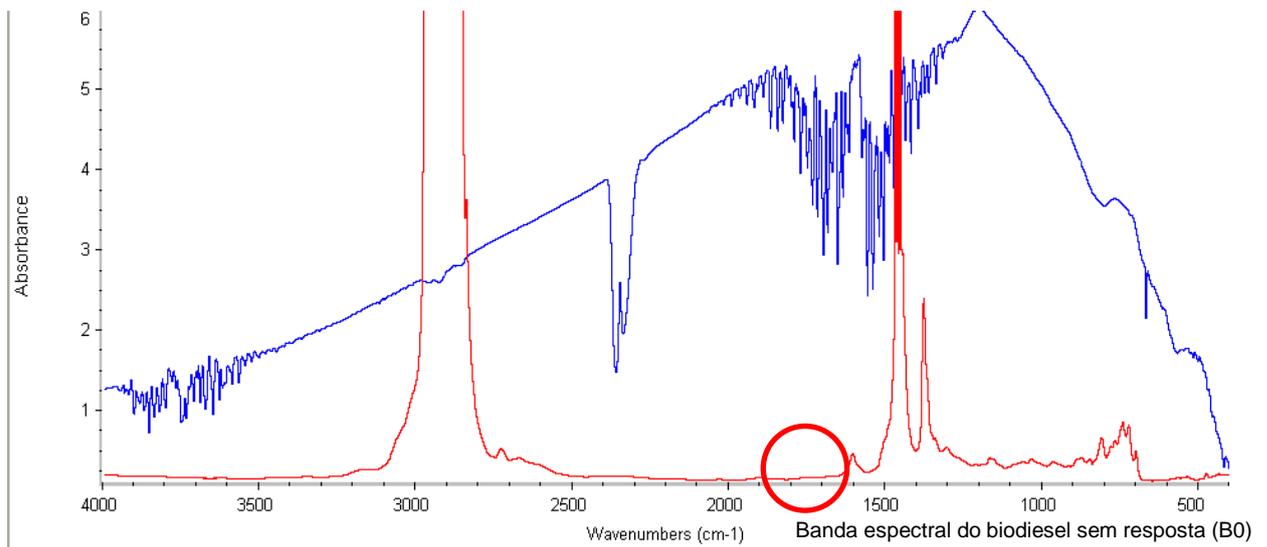


Figura 6- Leitura do B0 (Óleo Diesel puro) no FT-IR.

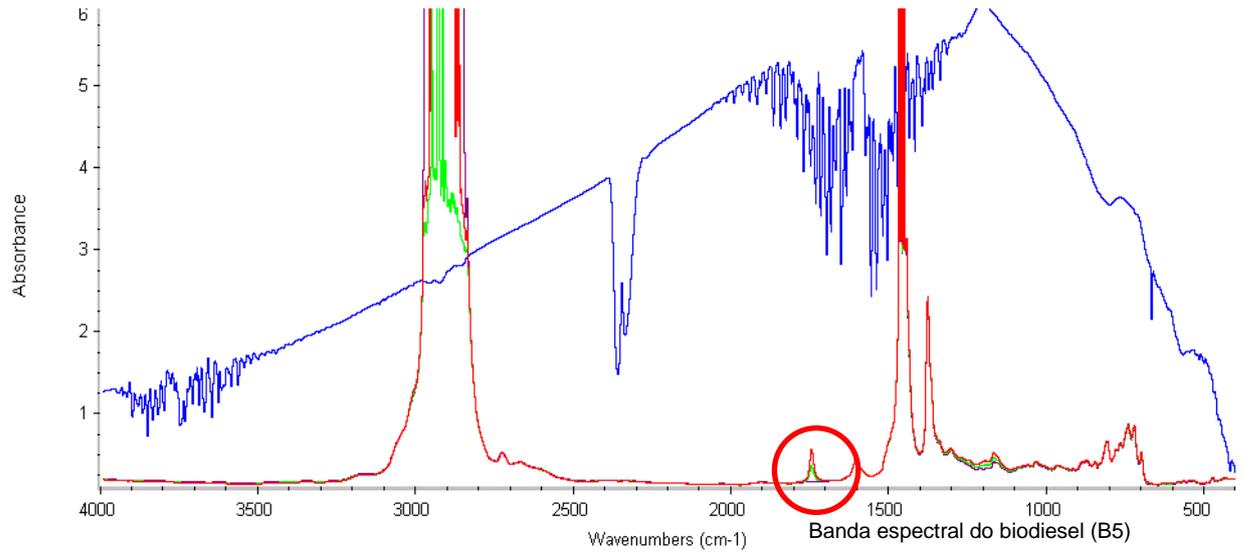


Figura 7 - Leitura do B5 (Óleo Diesel) no FT-IR

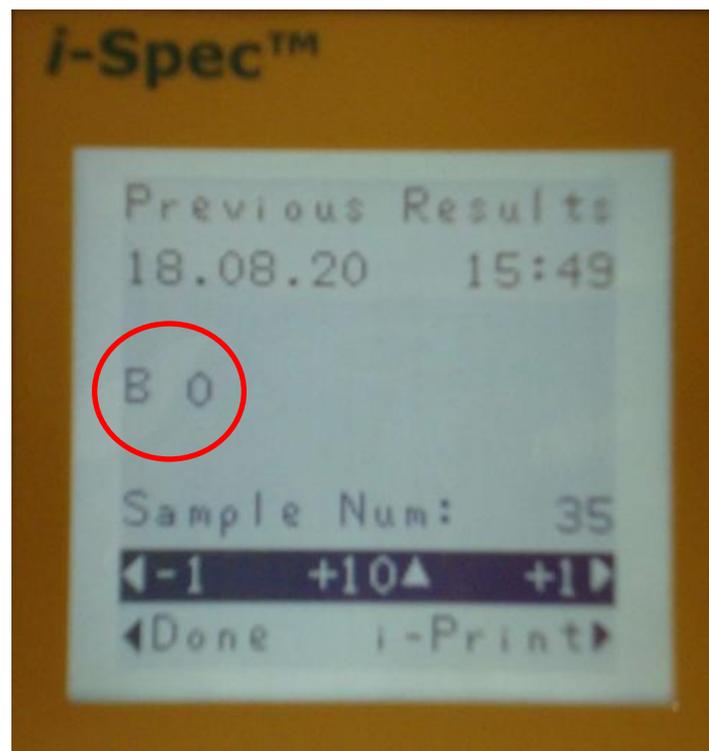


Figura 8 - Leitura do B0 (Óleo Diesel)

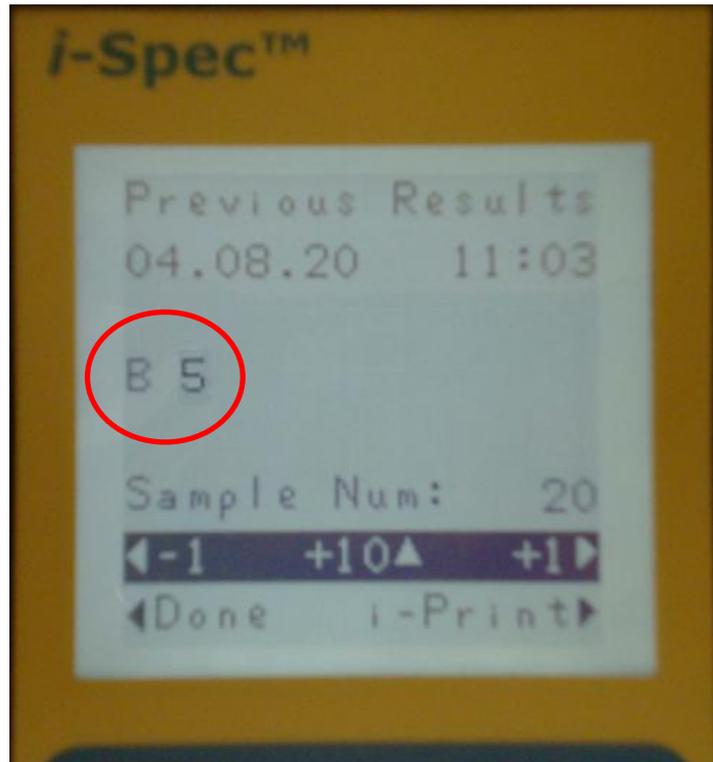


Figura 9 - Leitura da mistura Biodiesel:Diesel (B5)

6.2 Viabilidade Analítica do Procedimento

Para avaliar a desempenho analítico do procedimento estudado (Espectroscopia de Impedância) na determinação da percentagem de Biodiesel na mistura Biodiesel:Diesel, primeiro, foi feita uma série de misturas, de B0 até B10, com a finalidade de conhecer o comportamento em termos de linearidade e seletividade das misturas em estudo pela técnica padrão escolhida (FT-IR), que atende a Norma NBR 15568.

A Figura 10 mostra os espectros do diesel (0% biodiesel) e das misturas de biodiesel no diesel (adição de 2 à 10%). Além da boa forma dos espectros, observou-se uma sensibilidade adequada para as medidas, havendo uma proporcionalidade crescente no estiramento da banca espectrográficas correspondente a carbonila, à medida que o biodiesel era adicionado ao diesel.

A partir dos valores encontrados, tabela 3, foram calculados os valores de % de Biodiesel:diesel, através do software do equipamento Omnic 8.1.11. Com estes dados construiu-se a curva analítica correspondente às adições citadas, calculando-se a equação da reta, que apresentou um valor de coeficiente de correlação, “r”, igual a 0,9985, conforme apresentado na Figura 11.

Estes resultados garantiram que as misturas Biodiesel:diesel encontravam-se dentro das concentrações preparadas, gerando resposta linear aceitável.

Tabela 3 - Relação Absorbância x Concentração - IV

	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
Abs - IV	0,472	0,733	0,927	1,165	1,364	1,601	1,789	1,988	1,195
[%] IV	2,0%	3,0%	4,0%	5,0%	6,0%	7,0%	8,0%	9,0%	10,0%

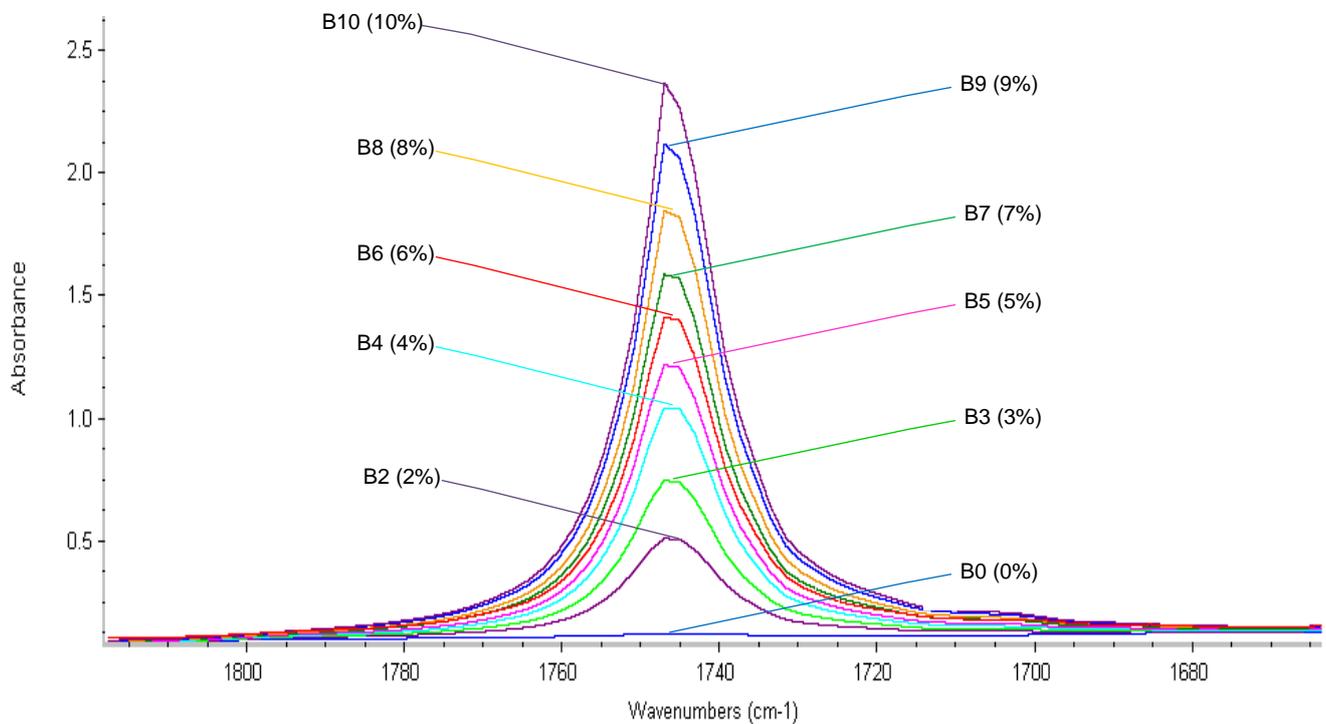


Figura 10 – Espectro IV: Espectros vibracionais em razão do IV para o diesel e mistura biodiesel:diesel em função da adição de biodiesel na mistura.

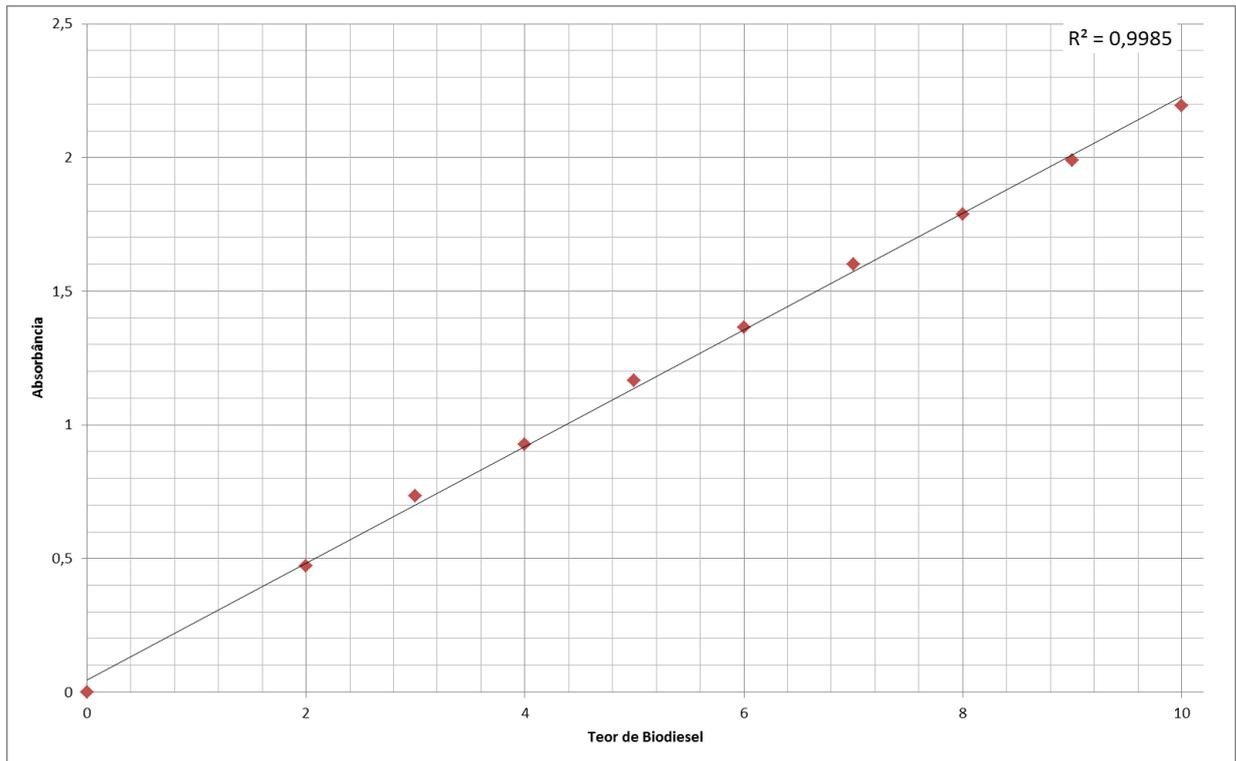


Figura 11 - Curva analítica para determinação de biodiesel em diesel por espectroscopia vibracional de infravermelho.

6.3 Validação do Procedimento (I-SPEC)

A validação foi realizada, com base nas recomendações do documento DOQ-CGCRE-008, Orientações sobre validação de métodos analíticos (INMETRO, 2010) e envolve os seguintes parâmetros: Linearidade, precisão, exatidão, seletividade, robustez. Os Limites de quantificação e detecção não foram executados, pois conforme o guia de validação são recomendados somente para as análises que buscam elementos traços.

6.3.1 Linearidade

Foram construídas duas curvas de calibração (Figuras 12 e 13) para a correlação Infravermelho x I-SPEC, sendo cada uma realizada por um analista diferente (Analista A e Analista B). Cada curva foi constituída com nove pontos (de 2% a 10%) e cada ponto obtido é a média cinco replicatas.

Os dados foram tabulados e tratados pelo programa Origin 8.0. Através do cálculo matemático obteve-se a equação da reta através da correlação entre os valores lidos pela técnica padrão (FT-IR) e pela metodologia proposta (I-SPEC).

A equação da 1ª reta calculada foi igual a $y=0,9952x + 0,1106$ (Figura 12) e o coeficiente de correlação foi igual a $R=0,9973$. O valor calculado para o teste estatístico de Cochran foi menor que o valor tabelado ($0,797 < 0,906$), com nível de confiança de 95% ($p=0,05$) e 4 graus de liberdade, indicando homogeneidade dos resultados entre a técnica padrão e o método validado. Os dados utilizados para a construção da reta podem ser observados na Tabela 4, junto com o valor do desvio padrão relativo (DPR) entre cada concentração analisada.

Tabela 4 - Dados analíticos linearidade (1º Analista)

	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
[%] I-SPEC	1,8%	3,0%	4,0%	5,0%	5,7%	6,7%	8,0%	9,0%	10,0%
Abs - IV	0,656	0,670	1,121	1,465	1,557	1,601	1,751	2,068	2,265
[%] IV	1,91%	2,94%	4,14%	5,05%	5,85%	7,07%	7,89%	8,97%	10,09%
DPR	5,76%	2,04%	3,38%	0,99%	3,08%	5,23%	1,39%	0,33%	0,89%
Eq. reta	$y=0,9952x + 0,1106$								
R²	R=0,9973								
C_{calculado}	0,797								
C_{tabelado}	0,906								

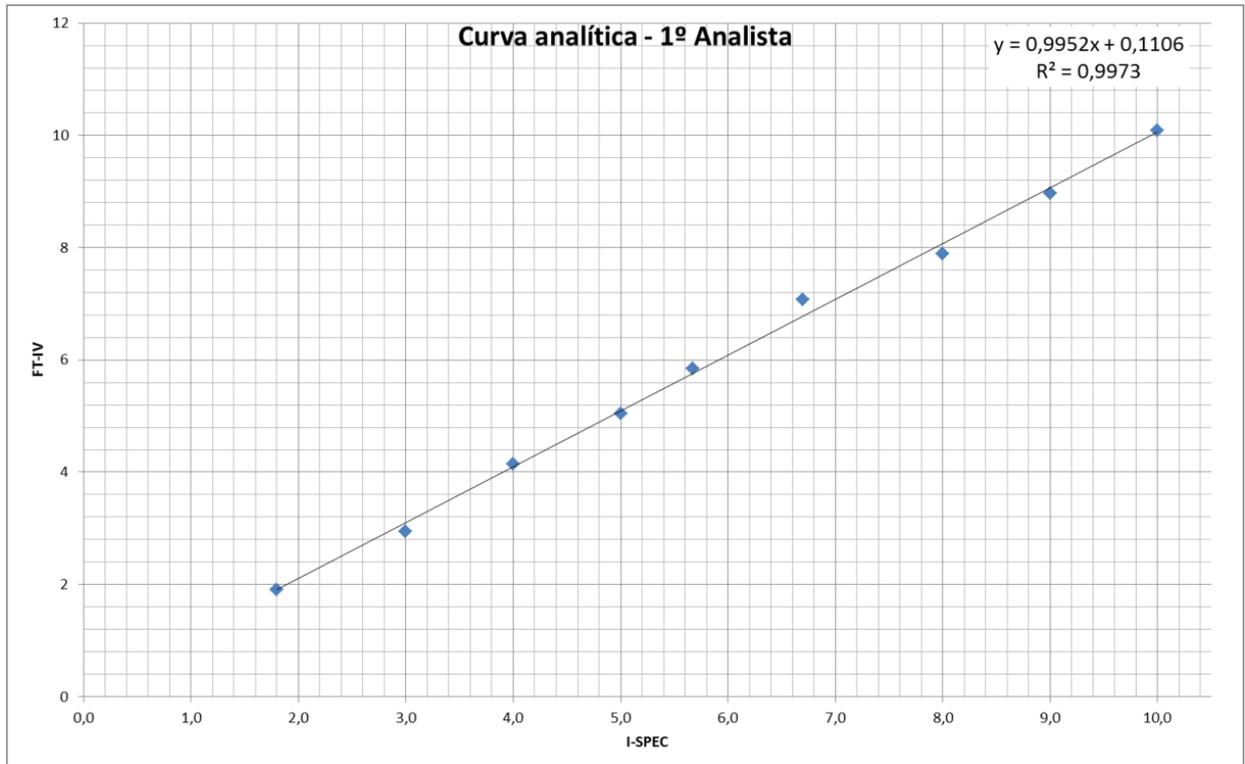


Figura 12- Correlação entre IV e ISPEC. (1º analista)

A equação da 2ª reta calculada foi igual a: $y=1,0272x - 0,1295$ (Figura 13) e o coeficiente de correlação igual a $R=0,9964$. O valor do teste de *Cochran* foi menor que o valor tabelado ($0,825 < 0,906$) com nível de confiança de 95% ($p=0,05$) e 4 graus de liberdade, indicando homogeneidade dos resultados. Os dados utilizados para a construção da reta podem ser observados na Tabela 5, junto com o valor do desvio padrão relativo (DPR) entre cada concentração analisada.

Tabela 5 - Dados analíticos linearidade (2º Analista)

	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
[%] I-SPEC	2,0%	3,0%	4,0%	5,0%	6,0%	6,7%	8,0%	8,8%	10,0%
Abs - IV	0,643	0,668	1,108	1,460	1,551	1,598	1,751	2,075	2,276
[%] IV	1,85%	2,9%	4,12%	5,03%	5,84%	7,05%	7,89%	8,98%	10,1%
DPR	8,11%	3,45%	2,91%	0,60%	2,74%	5,39%	1,39%	2,00%	0,99%
Eq. reta	$y=1,0272x - 0,1295$								
R²	R=0,9964								
C_{calculado}	0,825								
C_{tabelado}	0,906								

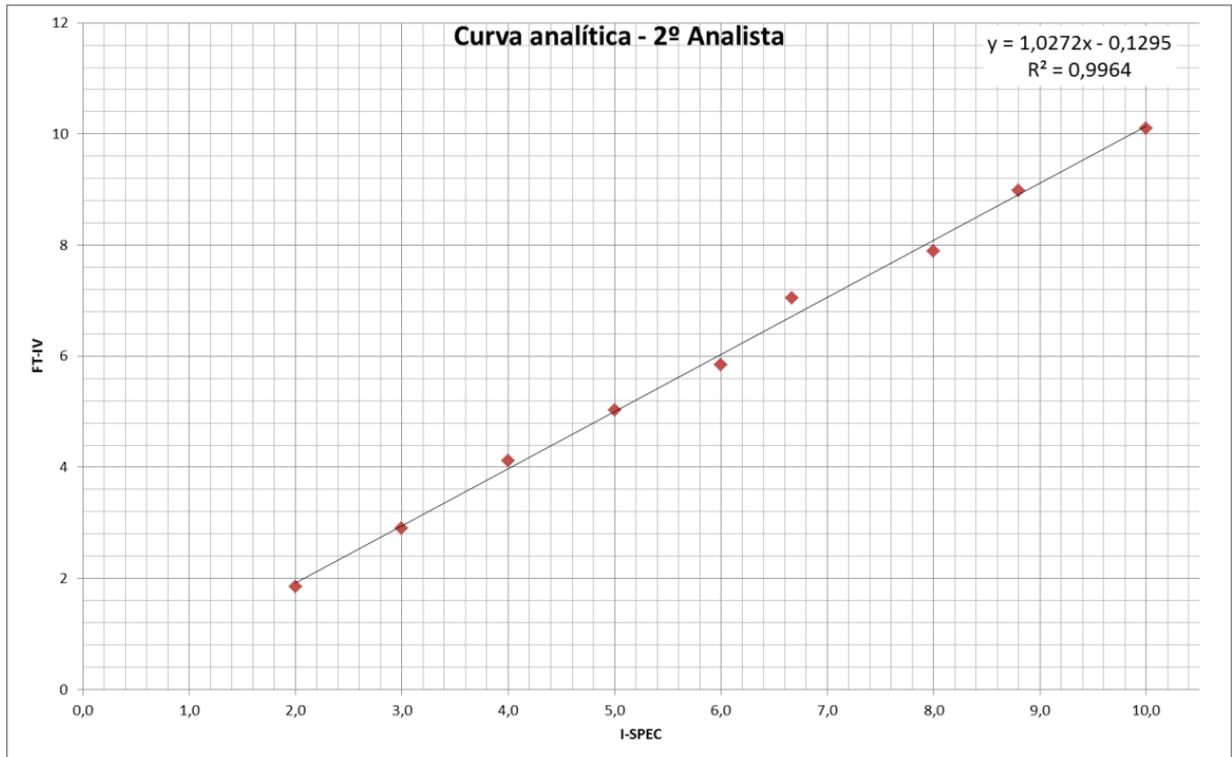


Figura 13 - Correlação entre IV e ISPEC (2º Analista)

Empregou-se o ajuste dos dados ao modelo de regressão linear ($y = a + bx$) como procedimento para construção da curva de calibração. Os valores de “r” foram maiores que o recomendado pelo guia do INMETRO ($r = 0,90$), demonstrando uma resposta linear equivalente na correlação dos métodos (validado e padrão).

As curvas analíticas obtidas foram submetidas ao teste de *Cochran* para avaliar o desvio bilateral das variâncias a um nível de significância de 95%. Este teste avalia a homogeneidade das variâncias, o que permite utilizar a curva de calibração obtida com um limite de confiança aceitável.

O valor de Cochran calculado foi menor que o valor de Cochran tabelado para as duas curvas, mostrando variâncias homogêneas conforme o aumento da concentração. Isto caracteriza um comportamento homocedástico para as curvas analíticas.

6.3.2 Precisão

A precisão foi avaliada pela repetitividade calculada individualmente para cada analista, através da média, desvio padrão e DPR (tabela 5). Para o valor ideal (5%) o DPR calculado foi de 8,6%.

A partir do desvio padrão dos resultados dos ensaios sobre condições de repetitividade, calculou-se o limite de repetitividade “r” que capacita o analista a decidir se a diferença entre análises duplicatas de uma amostra, determinada sobre condições de repetitividade, é significativa ou não. Para um nível de confiança de 95%, o limite de repetitividade (r) calculado para os dois analistas foi igual a 0,587. Observou-se que à medida que as concentrações aumentavam, havia uma tendência inversa na variabilidade dos resultados que diminuía, conforme observado na tabela 6.

Tabela 6 - Repetitividade e reprodutibilidade

	Teórico	Analista A (1º dia)	Analista B (2º dia)
Amostra 1	2%	2%	2%
Amostra 2	2%	2%	2%
Amostra 3	2%	2%	2%
Amostra 4	2%	1%	2%
Amostra 5	2%	2%	2%
Média		1,8%	2%
Desvio Padrão		0,004472	0
DPR		24,8%	0
Amostra 6	5%	5%	5%
Amostra 7	5%	5%	5%
Amostra 8	5%	5%	5%
Amostra 9	5%	5%	6%
Amostra 10	5%	5%	5%
Média		5	5,2%
Desvio Padrão		0	0,4472
DPR		0	8,6%
Amostra 11	10%	10%	10%
Amostra 12	10%	10%	10%
Amostra 13	10%	10%	10%
Amostra 14	10%	10%	10%
Amostra 15	10%	10%	10%
Média		10%	10%
Desvio Padrão		0	0
DPR		0	0

6.3.3 Exatidão

A exatidão foi calculada através do Erro Relativo (ER), entre as leituras realizadas pelo I-SPEC e foram comparadas com as leituras geradas, na mesma faixa de concentração, pela técnica padrão por Infravermelho (Tabela 7).

Tabela 7 - Resultados e cálculos de ER

Nº da Amostra	Teor%	% I-SEPC ¹	% Infravermelho	ER	Teste Z score	Teste t Student
Analista A	5%	5,0%	5,03%	0,59%	0	0,0
Analista B	5%	5,2%	5,05%	2,97%	0,335	0,75

Os resultados encontrados, também foram submetidos ao teste de Z Score. Os resultados obtidos foram comparados com a técnica padrão, sendo o valor de $Z=0,0$ para o primeiro analista e $Z=0,335$ para o segundo analista. Os dois resultados são considerados estatisticamente significantes, já que atendem ao requisito: $|Z| \leq 2$. Isso demonstra que o método é capaz de quantificar o biodiesel adicionado no diesel, alcançando valores próximos do real, se comparado à técnica padrão (FT-IR), garantindo assim segurança fidelidade nos resultados analíticos.

Além do teste Z score, submeteu-se os resultados do teste de repetitividade e o valor real (IV) para o valor ideal (5%) ao teste t de Student. O valor de $t_{\text{calculado}}$, com nível de confiança de 95% e 4 graus de liberdade para o primeiro analista foi igual a 0,0 e 0,75 para o segundo analista. Conforme a tabela do teste t, ambos os resultados não são significantes, pois os valores calculados são menores que o valor de t_{tabelado} (2,776).

¹ A relação sinal resposta (espectroscopia de impedância) é calculada pelo sensor através da análise quimiométrica e multivariada do sinal (teórico/real). Este cálculo é protegido por patente e não pode ser explorado.

6.3.4 Seletividade

Esse estudo teve como critério a verificação de possíveis interferentes (compostos presentes) no diesel e se eles poderiam interferir nas leituras realizadas pelo equipamento I-SPEC.

O diesel puro, utilizado para esse teste foi previamente analisado pelo I-SPEC e pelo método padrão por Infravermelho (FT-IR), não apresentando qualquer sinal entre 1650 e 1800 cm^{-1} (Figuras 6 e 8). Esta região refere-se à análise do biodiesel no diesel. **Como o diesel não possui banda de carbonila, as bandas observadas no espectro das misturas na região entre 1750 e 1735 cm^{-1} são provenientes da carbonila do biodiesel.**

Os resultados obtidos, Tabela 8, demonstram que os componentes presentes no diesel não interferem na quantificação do biodiesel adicionado ao diesel. O biodiesel puro (B100) foi submetido à leitura direta no I-SPEC, somente nessas condições foi possível detectar e ler os outros parâmetros propostos pelo equipamento, que são: Glicerol Total (TG), Numero de acidez (AN) e resíduo de metanol (MeOH), Figura 14.

Tabela 8 - Resultados seletividade

Nº	Teor (%) Biodiesel	I-SEPC (%)	Glicerol Total (%)	Nº Acidez	Metanol (%)
Amostra 1	2%	2%	--	--	--
Amostra 2	2%	2%	--	--	--
Amostra 3	2%	2%	--	--	--
Amostra 4	5%	5%	--	--	--
Amostra 5	5%	6%	--	--	--
Amostra 6	5%	5%	--	--	--
Amostra 7	10%	10%	--	--	--
Amostra 8	10%	10%	--	--	--
Amostra 9	10%	10%	--	--	--
Amostra 10	100%	100%	0,19	0,41	0,16
Amostra 11	100%	100%	0,21	0,41	0,21
Amostra 12	100%	99%	0,22	0,35	0,18

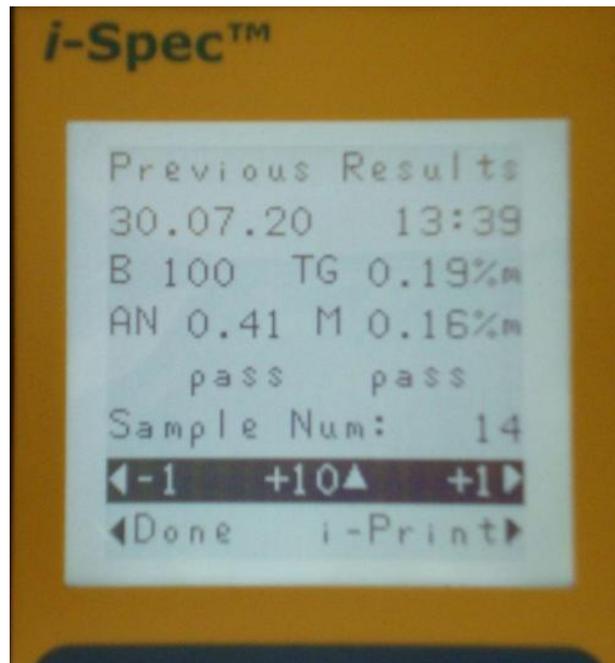


Figura 14 - Leitura do Biodiesel Puro (B100)

Buscando-se avaliar a capacidade do método em detectar adulterações devido à presença de óleo vegetal bruto no diesel, adicionaram-se ao diesel puro, quantidades equivalentes a 2%, 5% e 10% de óleo vegetal bruto (soja) e submeteram-se as amostras a leitura pelo I-SPEC (Tabela 9).

Os resultados demonstraram baixa reprodutibilidade e baixa sensibilidade de leitura dentro da faixa estudada, além do que os resultados gerados estão dentro da faixa de leitura do biodiesel, caracterizando um interferente, assim o método não é capaz de distinguir ou quantificar adulterações, devendo estar ser feitas pelo método padrão (FT-IR) (Tabela 9).

Algo que se pôde observar, entretanto, foi que amostras estudadas da mistura óleo vegetal:diesel apresentaram leituras do parâmetro glicerol total (TG), diferente do que ocorre no nas leituras do biodiesel adicionado ao diesel. Tal resultado justifica-se pelo fato do óleo vegetal não ter sido processado e conseqüentemente possuir altos valores de glicerol total em relação ao biodiesel, gerando um sinal capaz de ser lido pelo I-SPEC.

Tabela 9 - Adição de óleo bruto ao diesel.

Nº	Teor (%) Óleo vegetal	I-SEPC (%)	Glicerol Total (%)	Nº Acidez	Metanol (%)
Amostra 1	2%	4%	--	--	--
Amostra 2	2%	8%	--	--	--
Amostra 3	2%	5%	--	--	--
Amostra 4	5%	5%	0,19	--	--
Amostra 5	5%	8%	0,24	--	--
Amostra 6	5%	9%	0,20	--	--
Amostra 7	10%	13%	0,22	--	--
Amostra 8	10%	10%	0,26	--	--
Amostra 9	10%	12%	0,30	--	--

Dessa forma, estudos posteriores podem ser realizados para observar se tal resposta associadas nas leituras do óleo vegetal podem servir para avaliação qualitativa (presença/ausência) de óleo vegetal no diesel (Figura 15).

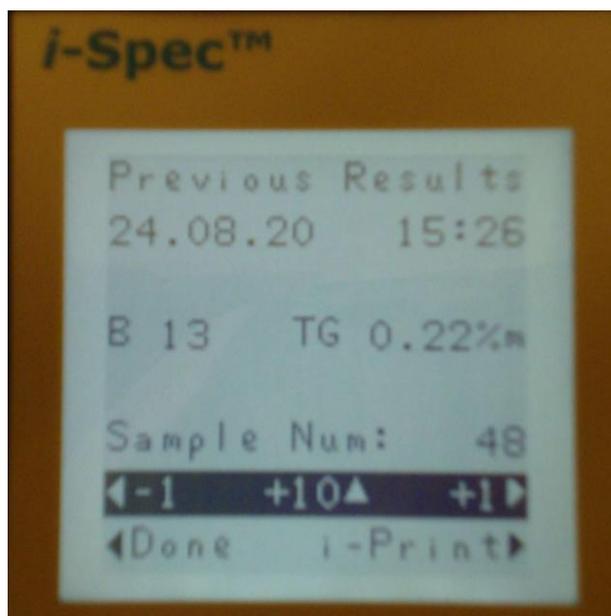


Figura 15 - Leitura de óleo diesel contaminando com óleo vegetal (soja)

6.3.5 Robustez

A robustez do método foi avaliada quanto à temperatura de análise e o tempo de leitura das amostras.

Observou-se que Sempre que as amostras eram tiradas diretamente da geladeira e lidas sem aguardar o tempo para ambientação, o equipamento acusava erro (*Temp. drift fail*) e não conseguia emitir os resultados. Dessa forma observa-se que as análises não podem ser realizadas em ambientes com brusca mudança de temperatura, já que a constante dielétrica complexa é variável dependente da temperatura. Variações maiores que $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ (equipamento x amostra) geraram falha na leitura das amostras, T abela 10 e Figura 16. Verificou-se que para minimizar o problema, basta estabilizar a temperatura da amostra com o ambiente, deixando as amostras e o material de análise no mesmo ambiente por no mínimo 30 minutos.



Figura 16 - Status de erro quando não há estabilização na temperatura de análise.

Tabela 10 - Temperatura de Leitura (Início e final da análise)

Amostra	Teor % Teórico	Temperatura Inicial - °C	Temperatura Final - °C	Varição ($T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$)	Teor % Biodiesel
01	5%	19,1°	21,7°	2,6°	Erro de leitura
02	5%	20,4	22,1	1,7°	Erro de leitura
03	5%	22,4°	23,1°	0,7°	B5
04	5%	23,2°	23,7°	0,5	B5
05	5%	23,5	23,9	0,4°	B5

7 CONCLUSÕES

As conclusões apresentadas decorrentes do estudo de validação realizado foram:

- O procedimento avaliado, com o equipamento portátil I-SPEC, baseado na técnica Espectroscopia de Impedância, mostrou-se viável para a determinação do teor de Biodiesel na mistura Biodiesel:Diesel, do ponto de vista analítico, tendo em vista a detecção e a quantificação em níveis confiáveis, obtidas;
- O método mostrou-se adequado para a análise da mistura na faixa de concentração de 2% a 10% de biodiesel misto (vegetal:animal) adicionado no diesel, apresentando resposta linear satisfatório e proporcional às adições realizadas ($r \geq 0,90$). Os resultados da comparação entre a técnica estudada e a técnica padrão (FT-IR) mostraram erro relativo inferior a 10%, considerado bastante aceitável, do ponto de vista analítico.
- A avaliação estatística, através das Figuras de mérito selecionadas demonstrou que o procedimento avaliado apresenta resultados semelhantes à técnica padrão.
- Em termos de exatidão, o erro relativo encontrado na metodologia proposta foi considerado aceitável, não acarretando em discordância na quantificação do teor de Biodiesel na mistura biodiesel:diesel no nível de 5% (B5);
- O método validado foi considerado eficaz, apresentando bons indicadores analíticos gerais, além da rapidez, simplicidade e portabilidade, que garante monitoramento rápido e seguro em postos e linhas de produção além do baixo custo operacional e de manutenção se comparado às técnicas padrão.
- O método não foi capaz de detectar quantitativamente, adulterações com o óleo vegetal, mas a presença do mesmo no óleo diesel acusa a leitura do parâmetro glicerol total (ausente nas adições biodiesel ao diesel), podendo ser um indicativo qualitativo de adulteração, a ser estudado em trabalhos posteriores.

- Sempre que as amostras eram tiradas diretamente da geladeira e lidas sem aguardar o tempo para ambientação (30 minutos), o equipamento acusava erro (*temperature drift fail*) e não conseguia emitir os resultados, visto que os cálculos do equipamento levam em consideração a temperatura da amostra. Isto pode ser devido a constante dielétrica ser dependente da temperatura de leitura do material.
- Após a leitura de cada amostra, o sensor utilizado não pode ser lido novamente, havendo a necessidade de acondicionamento deste. Por um lado isso se torna uma vantagem por evitar a contaminação das amostras entre si, mas acaba se tornando uma desvantagem em termos econômicos, pois há um custo junto ao fabricante/representante para o acondicionamento dos sensores.

Com estes resultados, conclui-se, que o procedimento estudado é semelhante em termos de aplicabilidade, quando comparado com o método padrão (FT-IR). O método apresentou comportamento satisfatório para a determinação de misturas biodiesel:diesel, dentro da faixa estudada (2% a 10%), garantindo segurança analítica dos resultados estudados. Como desvantagem o equipamento apresenta uso único dos sensores (após leitura precisam ser acondicionados pelo fabricante) e resultados são absolutos para o teor de biodiesel no diesel (apenas 1 algarismo significativo), o mesmo não é capaz de detectar contaminações do biodiesel com óleo vegetal e necessita de locais com baixa variação de temperatura ($\pm 1,0^{\circ}\text{C}$) para realização das análises.

REFERÊNCIAS

ABNT, Requisitos Gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. **ISO/IEC NBR 17025**. 2 ed. Rio de Janeiro, RJ. 2005. Disponível em: <http://www.lcp.inpe.br/Plone/LCP/docs/nbr_iso_iec_17025_2005.pdf> Acessado em: 29 de março de 2010.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução n.7** de 19 de março de 2008.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 15, 2006**.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 42, 2005**.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. **Portaria N° 310**, de 27 de Dezembro de 2001. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20310%20-%202001.xml> Acessado em: 10 de abril de 2010.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); **Resolução RE nº 899**, de 29/05/2003.

CHINAGLIA, D.L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, São Paulo, v. 30, n. 4, Dezembro. 2008 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S18061172008000400013&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 01 de fevereiro de 2010.

DABDOUB, M.J; BRONZEL, J. L.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Rev. Quím. Nova**, Vol. 32, No. 3, 776-792, 2009

EURACHEM Working Group; The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 1998.

FARIA, R. C. M. et al . Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, 2007 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422007000800020&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 12 junho de 2010.

FOLQUENIN, E. K. F. Validação de análises Físico-Químicas Exigidas pela ANP para mistura Biodiesel:Diesel. **Dissertação de Mestrado**. Ponta Grossa, PR. 2008.

Disponível em: <http://www.bicen-tede.uepg.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=189> Acessado em: 12 de junho de 2010

GAZZONI, D. L. Matéria prima para biodiesel. **Site da internet**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>> Acessado em: 03 de maio de 2010.

GHESTI, G. F. *et al.* Determinação de Biodiesel por Espectroscopia Raman e ¹H RMN Durante a Transesterificação de Óleo de Soja com Etanol. **Soc. Brasileira de Quím.** Brasília, 2008.

GUARIEIRO, L. L. N. *et al.* Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Quím. Nova**. 2008, vol.31, n.2, pp. 421-426. ISSN 0100-4042.

GUIMARÃES, A. K. *et al.* Proposta para identificar adulteração de biocombustível: adição ao diesel de óleos vegetais ao invés de biodiesel. **Resumo**. Salvado, BA, 2007. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/38.pdf>> Acessado em: 10 de março de 2010.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial: Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, **DOQ-CGCRE-008**, 2010. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00298&num_documento=008> Acessado em: 02 de março de 2010.

KNOTHE, G. *et al.* The biodiesel Handbook. **AOCS**, USA, Urbana, IL, 2005

KNOTHE, G. *et al.* Manual do biodiesel. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2010.

LEITE, R. C. S: Degradação ambiental de óleo diesel aditivado e em mistura com biodiesel. **Dissertação de Mestrado**. Londrina – PR, 2007. Disponível em: <http://www2.uel.br/grupo-pesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/mestrado/rosa_cristina_souza_leite.pdf> Acessado em: 12 de junho de 2010.

LOBO, I. P. *et al.* Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n.6, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044&lng=en&nrm=iso>. Acessado em 28 abril de 2010.

LON, F. Resposta Técnica: Sebo Bovino. **Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT**. São Paulo, 24 de março 2009. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt-referencial10219.pdf>> Acessado em: 12 de maio de 2010.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987.

MACHADO, P. R. Ésteres combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço de injeção. **Tese de doutorado**. Santa Maria – RS. 2008. Disponível em: < http://coralx.ufsm.br/ppgea/admin/teses/1806081331_teseCompleta.pdf> Acessado em: 14 de abril de 2010.

OLIVEIRA, F. C. C. et al. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Anal. Chim. Acta**, 2007, 587, 194.

OZEN, B. F., MAUER, L. J. Detection of Hazelnut Oil Adulteration Using FT-IR Spectroscopy. **J. Agric. Food Chem.** v. 50, p. 3898-3901, 2002.

RIBANI, M. *et al* . Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, Oct. 2004 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500017&lng=en&nrm=iso>. Acessado em: 28 maio. 2010.

SEBO de boi pode virar biodiesel. **O Estado de São Paulo**, São Paulo [site]. 14 de junho de 2006. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/sebo-boi-virar-biodiesel-14-06-06.htm>>. Acessado em: 28 de maio de 2010.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. São Paulo: Livros a Técnicos e Científicos Editora. 7 ed, 2005.

SILVEIRA, L. G. D. Aplicação de espectroscopia de impedância no estudo de blendas de biodiesel/diesel. Dissertação de Mestrado. Maringá, 2010. Disponível em <http://www.pfi.uem.br/mfi/disserta_teses/teses_pdf/luiz_%20gustavo_davanse_dasilveira_2010.pdf> Acessado em: 25 de outubro de 2010

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P.; **Talanta**, 2004, v. 63, p.1021

YOUNG, R. Biodiesel Analysis Utilising Alternating Current Small-Signal Impedance Spectroscopy -The i-SPEC™ Q 100 Handheld Analyser. **Biofuel Industry News**. Outubro, 2008. Milwaukee, USA. Disponível em: <http://www.paradigmsensors.com/images/PetroIndustry%2010_10_2008.pdf>. Acessado em: 01 de fevereiro de 2010.