

Quantificação de Biodiesel por FTIR

Nota de Aplicação – FTIR

FTIR-002

Introdução

A obrigatoriedade da utilização de biodiesel misturado ao diesel de origem mineral comercializado pressupõe a necessidade de verificação da mistura, sendo fundamental para isto um método rápido e efetivo de análise.

Esta nota de aplicação tem por finalidade verificar a utilização e desempenho do espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo IRPrestige-21 para a análise quantitativa de misturas contendo diesel de origem mineral e de origem vegetal/animal (biodiesel), visando determinar o teor da referida mistura.

As análises desenvolvidas seguem adaptação das normas **DIN EN 14078** (*“Liquid petroleum products - Determination of fatty methyl ester (FAME) content in middle distillates - Infrared spectrometry method”*), e **NBR 15568** (*“Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio”*), que estabelecem as condições para determinação do teor de biodiesel - metílico e/ou etílico – na faixa de 0,5% (v/v) a 30,0% (v/v)- em óleo diesel, utilizando espectroscopia na região do infravermelho médio.

Procedimento

Padrões de calibração de diversas concentrações (0; 0,7; 1,4; 2,1; 2,8; 3,5; 4,2 e

4,9 %) de biodiesel em diesel mineral foram preparados através da diluição direta de biodiesel B100 em diesel mineral puro, seguida de diluição 1:10 (V/V) em ciclohexano.

Amostras para análise e determinação da concentração de biodiesel foram coletadas em diferentes estabelecimentos comerciais e utilizadas diretamente como recebidas. Estas amostras foram analisadas seguindo as mesmas condições operacionais utilizadas para obtenção da curva de calibração. Opcionalmente podem-se utilizar padrões e amostras sem diluição em ciclohexano. Amostras apresentando turbidez devem ser aquecidas a 25 °C por 15 minutos em banho de ultrassom.

Utilizou-se cela para amostras líquidas de caminho ótico de 0,1 mm com janela de KBr. Alternativamente, janelas de outros materiais, como NaCl, ZnSe e KRS-5, podem ser utilizadas, assim como de diferentes caminhos óticos, levando-se em consideração neste caso que os valores de absorvância não extrapolem os limites da Lei de Beer-Lambert, em especial para elevadas concentrações onde pode ocorrer perda de radiação por efeitos de dispersão.

Resultados

Para análise quantitativa em FTIR recomenda-se a leitura em unidades de absorvância, pois esta apresenta correlação linear com a concentração.

Importante salientar que diferentes matérias primas utilizadas na produção de biodiesel podem eventualmente afetar a confiabilidade do resultado analítico. Por este motivo recomenda-se a utilização, sempre que possível, de padrões e amostras de mesma origem.

A Figura 1 apresenta a sobreposição de espectros de padrões da mistura diesel mineral/biodiesel obtidos em diferentes concentrações. Utilizando estes espectros foi possível construir uma curva de calibração utilizando-se método de múltiplos pontos, através de regressão linear sem passagem pela origem.

A calibração multivariada através do método PLS (*partial least squares*, mínimos quadrados parciais), também pode ser utilizada sendo recomendada neste caso a utilização de no mínimo 25 padrões de diferentes concentrações. Apesar da necessidade de utilização de um maior número de padrões, a calibração multivariada apresenta como vantagem a tolerância a espectros de baixa resolução e diversidade de matriz.

A escolha e utilização do comprimento de onda em $1747,5 \text{ cm}^{-1}$ refere-se a banda de absorção no infravermelho do grupo funcional carbonila, presente no biodiesel e ausente no diesel de origem mineral.

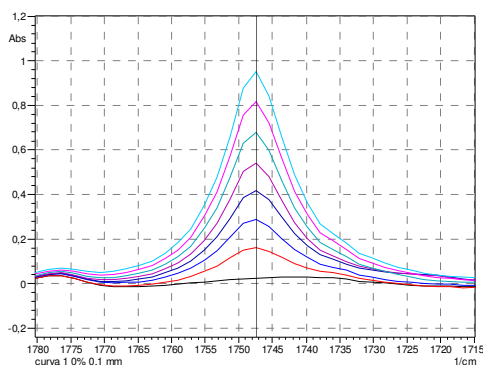


Figura 1. Espectros obtidos para diferentes concentrações de biodiesel.

Na curva de calibração obtida com janela KBr, cujo resultado é mostrado na Figura 2, denota-se excelente linearidade, obtendo-se coeficiente de correlação de 0,9998. Através dos resultados obtidos é possível determinar os limites de detecção e quantificação, sendo estes de 0,1 e 0,3 %, respectivamente.

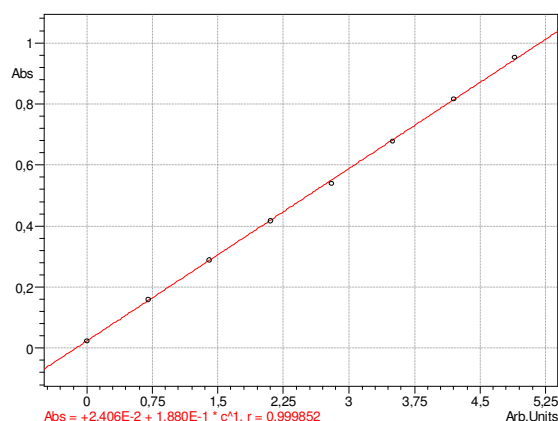


Figura 2. Curva de calibração para quantificação da mistura diesel mineral/biodiesel, utilizando-se janela de KBr de 0,1 mm de caminho ótico.

A Tabela 1 apresenta os resultados de concentração de biodiesel obtidos para diferentes amostras comerciais analisadas.

Tabela 1. Resultados obtidos para análise de biodiesel em amostras comerciais de diesel combustível.

Amostra	Concentração de biodiesel (%)	Intensidade (Abs)
A	8,5	1,625
B	3,7	0,722
C	6,8	1,312
D	6,8	1,318
E	10,4	1,984

Além da utilização de análise por método de transmissão utilizando cela selada, métodos de reflexão, como por exemplo, ATR (*Attenuated Total Reflectance*, reflexão total atenuada) podem ser utilizados.