

Análise Quantitativa de Biodiesel por Espectrofotometria Infravermelho



ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

MODELO IRPrestige-21

SHIMADZU DO BRASIL

1. Descrição e Objetivos

Este trabalho tem por finalidade verificar a aplicabilidade e performance do espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo IRPrestige-21 Shimadzu 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 foram realizadas em equipamento FTIR Shimadzu modelo IRPrestige-21, utilizando cela selada para líquidos de caminho ótico de 0,1 mm (janela de KBr) e 0,5 mm (janela de KRS-5).

As análises desenvolvidas seguem adaptação da norma **DIN EN 14078** (*“Liquid petroleum products - Determination of fatty methyl ester (FAME) content in middle distillates - Infrared spectrometry method”*), podendo também ser adaptadas à norma **NBR 15568** (*“Biodiesel - Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio”*), que estabelece 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 por espectroscopia na região do infravermelho médio.

2. Preparação de padrões de calibração e amostras

Padrões de calibração de diversas concentrações de biodiesel em cicloexano foram preparadas para análise quantitativa por FTIR, através de método de transmissão, pela diluição direta de biodiesel em cicloexano. Foram preparadas duas curvas, utilizando-se duas matrizes de biodiesel distintas, uma de ésteres de ácidos graxos de óleo de soja e outra de misturas de ácidos graxos de diferentes fontes de matéria prima.

Amostras para análise e determinação da concentração de biodiesel foram utilizadas diretamente como recebidas, sem diluição em solvente. Estas amostras foram analisadas seguindo as mesmas condições operacionais do equipamento utilizadas para obtenção da curva de calibração.

3. Condições Operacionais e Instrumentais

Foi utilizado equipamento FTIR marca Shimadzu modelo IRPrestige-21, com software IRsolution para controle do equipamento. Foram utilizadas cela selada para líquidos de caminho ótico de 0,1 mm (janela de KBr) e 0,5 mm (janela de KRS-5), como acessórios para suporte de amostra líquida.

4. Configuração do equipamento IRPrestige-21 para análise no infravermelho médio

- Detector padrão de alta sensibilidade tipo DLATGS (sulfato de triglicina deuterada, dopado com L-alanina)
- *Beam splitter* de KBr recoberto por filme de Germânio
- Fonte de radiação de alta intensidade, composto por bloco cerâmico refrigerado a ar.

Condições de análise:

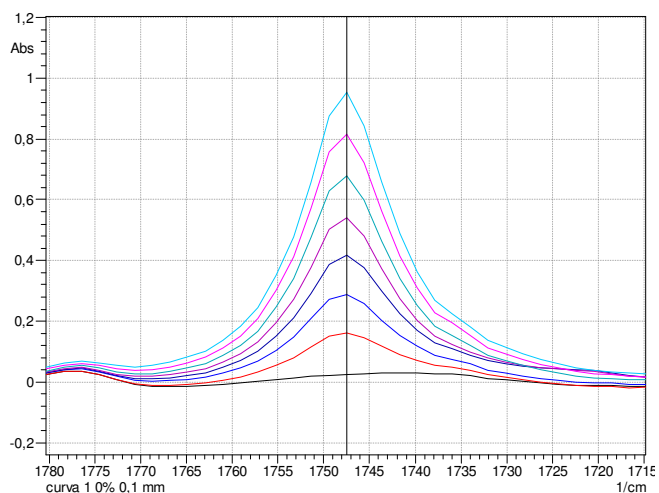
- Modo de medição: absorbância
- Número de scans: 20
- Resolução: 4 cm^{-1}
- Apodização: Happ Genzel
- Faixa comprimento de onda: $1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$
- Ganho do detector e abertura de fenda de 1 e 1,2 respectivamente
- Velocidade do espelho móvel de $2,8\text{ mm s}^{-1}$

5. Curvas de Calibração e Resultados

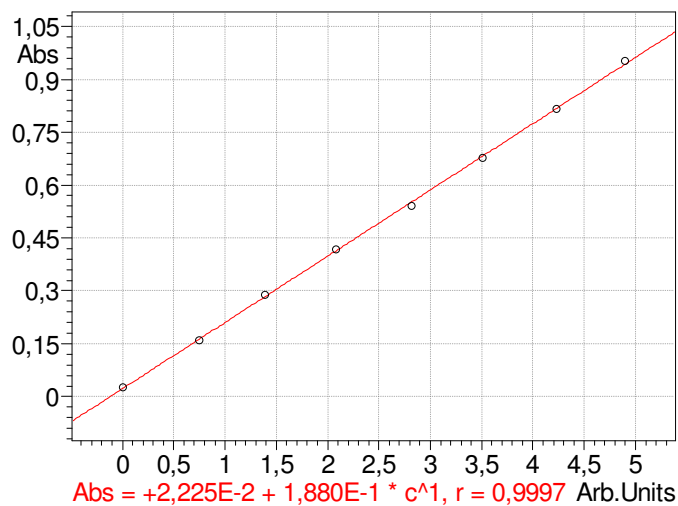
As curvas de calibração apresentadas a seguir foram obtidas utilizando-se método de múltiplos pontos, para um único número de onda ($1747,507\text{ cm}^{-1}$), utilizando-se regressão linear sem passagem da regressão linear pela origem.

A seguir, são apresentadas as curvas de calibração e os resultados obtidos:

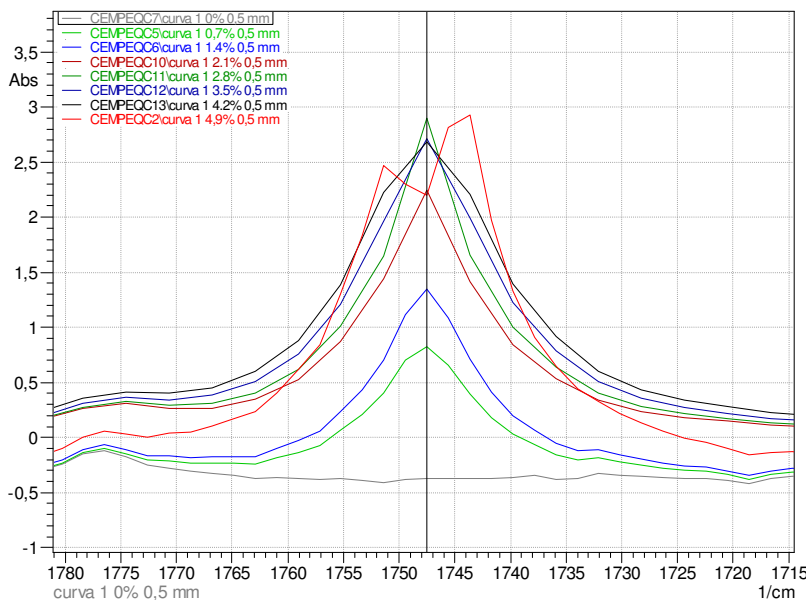
- Curva de calibração 1 (biodiesel de soja), janela de KBr, 0,1 mm de caminho ótico



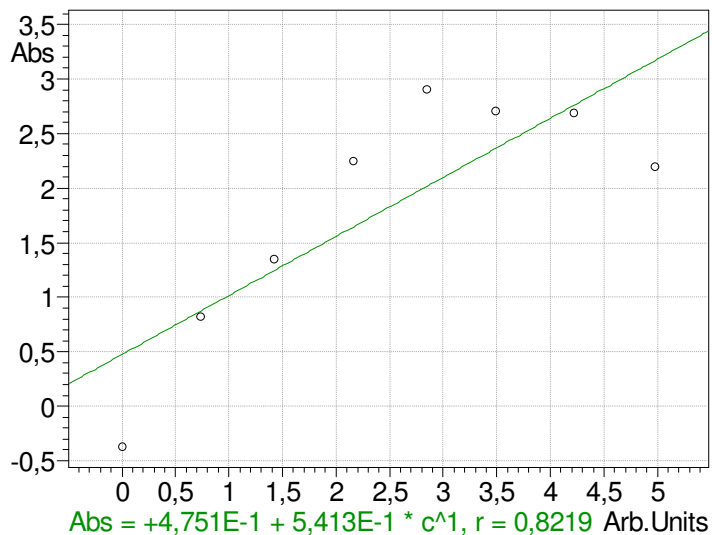
	Use	Spectrum	Concentration	Intensity
1	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC64\curva 1 0% 0,1 mm	0,000	0,025
2	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC65\curva 1 0.7% 0,1 mm	0,750	0,161
3	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC66\curva 1 1.4% 0,1 mm	1,390	0,288
4	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC67\curva 1 2.1% 0,1 mm	2,080	0,417
5	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC68\curva 1 2.8% 0,1 mm	2,820	0,540
6	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC69\curva 1 3.5% 0,1 mm	3,510	0,677
7	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC70\curva 1 4.2% 0,1 mm	4,230	0,816
8	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC71\curva 1 4.9% 0,1 mm	4,900	0,952



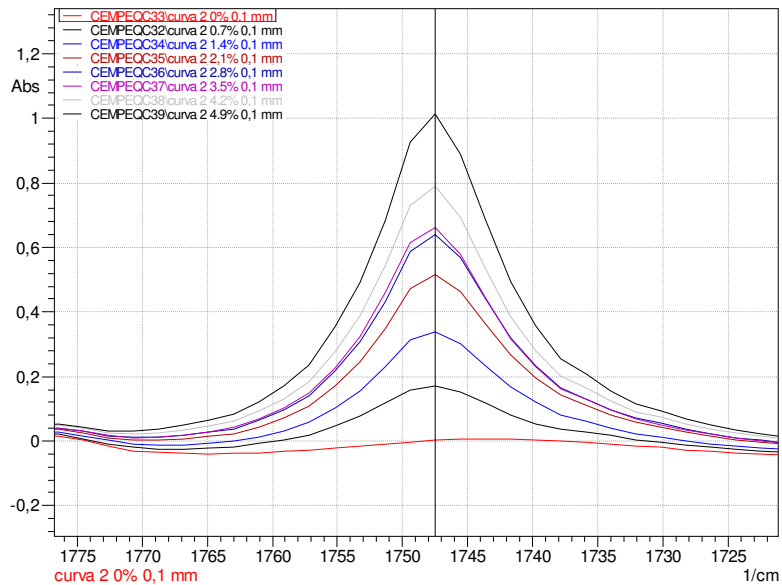
- Curva de calibração 1 (biodiesel de soja), janela de KRS-5, 0,5 mm de caminho ótico



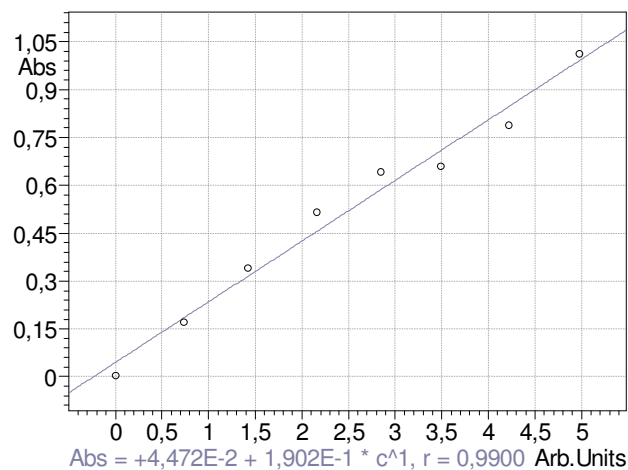
	Use	Spectrum	Concentration	Intensity
1	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC7\curva 1 0% 0,5 mm	0,000	-0,370
2	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC5\curva 1 0,7% 0,5 mm	0,730	0,822
3	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC6\curva 1 1,4% 0,5 mm	1,420	1,348
4	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC10\curva 1 2,1% 0,5 mm	2,160	2,245
5	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC11\curva 1 2,8% 0,5 mm	2,850	2,902
6	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC12\curva 1 3,5% 0,5 mm	3,490	2,710
7	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC13\curva 1 4,2% 0,5 mm	4,220	2,687
8	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC2\curva 1 4,9% 0,5 mm	4,980	2,200



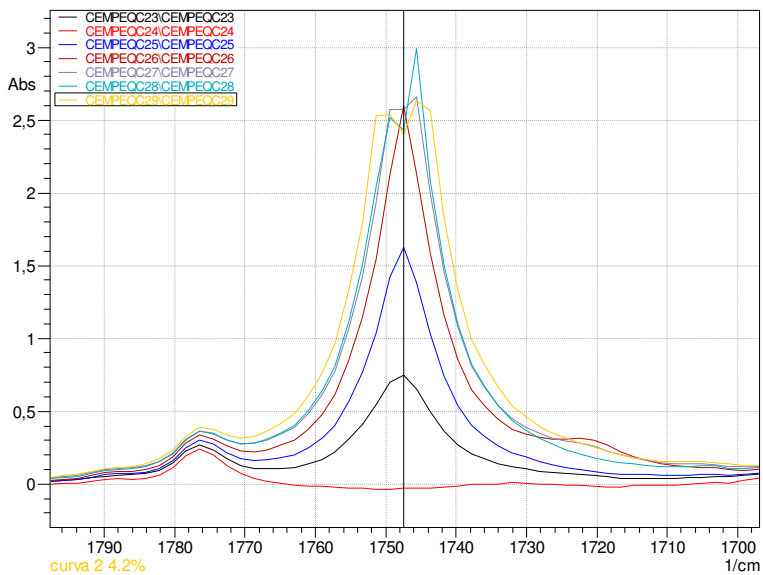
- Curva de calibração 2 (mistura de matrizes), janela de KRS-5, 0,5 mm de caminho ótico



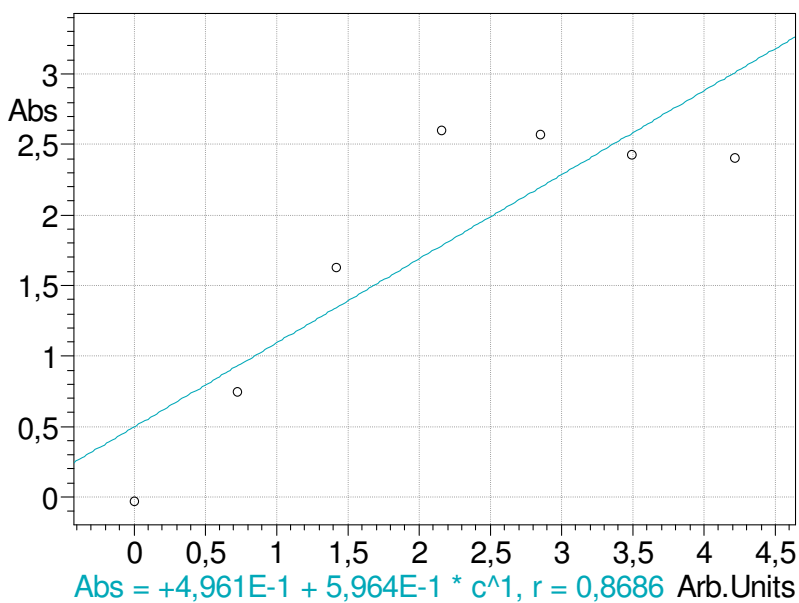
	Use	Spectrum	Concentration	Intensity
1	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC33\curva 2 0,0% 0,1 mm		0,003
2	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC32\curva 2 0,7% 0,1 mm	0,730	0,171
3	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC34\curva 2 1,4% 0,1 mm	1,420	0,340
4	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC35\curva 2 2,1% 0,1 mm	2,160	0,516
5	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC36\curva 2 2,8% 0,1 mm	2,850	0,641
6	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC37\curva 2 3,5% 0,1 mm	3,490	0,661
7	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC38\curva 2 4,2% 0,1 mm	4,220	0,788
8	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC39\curva 2 4,9% 0,1 mm	4,980	1,013



- Curva de calibração 2 (biodiesel de mistura), Janela de KBr, 0,1 mm de caminho ótico



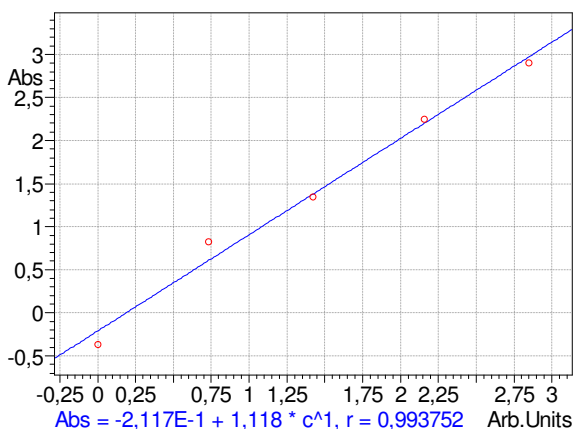
	Use	Spectrum	Concentration	Intensity
1	✓	CEMPEQC23\CEMPEQC23	0,730	0,746
2	✓	CEMPEQC24\CEMPEQC24	0,000	-0,031
3	✓	CEMPEQC25\CEMPEQC25	1,420	1,625
4	✓	CEMPEQC26\CEMPEQC26	2,160	2,598
5	✓	CEMPEQC27\CEMPEQC27	2,850	2,572
6	✓	CEMPEQC28\CEMPEQC28	3,490	2,430
7	✓	CEMPEQC29\CEMPEQC29	4,220	2,402



Pode-se observar dos resultados anteriores, que as curvas de calibração obtidas quando da utilização de cela de KRS-5 de 0,5 mm, apresenta saturação da Lei de Lambert-Beer para pontos de concentração mais elevada (acima de 2,8% v/v para curva 1 e acima de 2,1% v/v para curva 2).

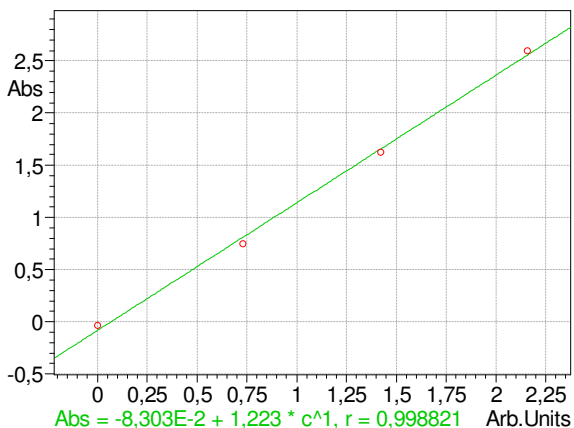
Observa-se ainda que abaixo dos valores mencionados, não ocorre saturação da Lei de Lambert-Beer, obtendo-se curva de calibração de excelente linearidade, com coeficiente de correlação de 0,9937 e 0,9988 para as curvas 1 e 2 respectivamente, conforme mostrado nos gráficos abaixo.

Neste ponto duas alternativas são possíveis: (i) diminuição do caminho óptico da cela de líquidos ou (ii) diluição da amostra para valores que não causem perda de linearidade de acordo com a Lei de Lambert-Beer



	Use	Spectrum	Concentration	Intensity
1	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC7\curva 1 0% 0,5 mm	0,00	-0,370
2	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC5\curva 1 0,7% 0,5 mm	0,73	0,822
3	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC6\curva 1 1,4% 0,5 mm	1,42	1,348
4	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC10\curva 1 2,1% 0,5 mm	2,16	2,245
5	<input checked="" type="checkbox"/>	CEMPEQC11\curva 1 2,8% 0,5 mm	2,85	2,902
6	<input type="checkbox"/>	CEMPEQC12\curva 1 3,5% 0,5 mm	3,49	2,710
7	<input type="checkbox"/>	CEMPEQC13\curva 1 4,2% 0,5 mm	4,22	2,687
8	<input type="checkbox"/>	CEMPEQC2\curva 1 4,9% 0,5 mm	4,98	2,200

Curva de calibração e tabela de dados para Curva 1



	Use	Spectrum	Concentration	Intensity
1	<input checked="" type="checkbox"/>	curva 2 0% 0,5 mm	0,00	-0,031
2	<input checked="" type="checkbox"/>	curva 2 0,7% 0,5 mm	0,73	0,746
3	<input checked="" type="checkbox"/>	curva 2 1,4% 0,5 mm	1,42	1,625
4	<input checked="" type="checkbox"/>	curva 2 2,1% 0,5 mm	2,16	2,598
5	<input checked="" type="checkbox"/>	curva 2 2,8% 0,5 mm	2,85	2,572
6	<input type="checkbox"/>	curva 2 3,5% 0,5 mm	3,49	2,430
7	<input type="checkbox"/>	curva 2 4,2% 0,5 mm	4,22	2,402

Curva de calibração e tabela de dados para Curva 2.

Optando pela utilização de cela de líquidos de menor caminho ótico, foi utilizada cela de KBr de 0,1 mm de caminho ótico.

Nas curvas de calibração, obtidas com janela de 0,1 mm, cujos resultados são mostrados anteriormente, denota-se excelente linearidade, obtendo-se coeficientes de correlação de 0,9997 e 0,9900 para as curvas 1 e 2 respectivamente.

Observa-se neste ponto que a curva 1 foi obtida com padrões de calibração preparados no dia de análise, sendo a curva 2 obtida com padrões preparados e estocados por cerca de 4 semanas, segundo informação do usuário.

Em função de que os valores obtidos para curvas de calibração utilizando-se janela de 0,5 mm de caminho ótico não obedecem a Lei de Lambert-Beer para pontos de mais alta concentração, os resultados calculados para concentrações das amostras de análise são apresentados a seguir apenas para as curvas 1 e 2 utilizando a cela de 0,1 mm de caminho ótico.

	Spectrum	curva 1 0,1 mm [% v/v]	Intensity
1	amostra 1 0,1 mm	2,173	0,431
2	amostra 2 0,1 mm	1,570	0,317
3	amostra 3 0,1 mm	2,823	0,553
4	amostra 4 0,1 mm	2,623	0,515
5	amostra 5 0,1 mm	0,863	0,185
6	amostra 6 0,1 mm	2,201	0,436
7	amostra 7 0,1 mm	1,960	0,391
8	amostra 8 0,1 mm	2,662	0,523
9	amostra 9 0,1 mm	1,516	0,307
10	amostra 10 0,1 mm	2,849	0,558
11	amostra 11 0,1 mm	1,838	0,368
12	amostra 12 0,1 mm	1,744	0,350
13	amostra 13 0,1 mm	1,080	0,225
14	amostra 14 0,1 mm	2,363	0,466
15	amostra 15 0,1 mm	2,109	0,419
16	amostra 16 0,1 mm	1,367	0,279
17	amostra 17 0,1 mm	2,735	0,536
18	amostra 18 0,1 mm	1,074	0,224
19	amostra 19 0,1 mm	2,772	0,543
20	amostra 20 0,1 mm	1,792	0,359

Resultados para amostras 1 a 20, utilizando-se curva de calibração 1.

	Spectrum	curva 2 0,1 mm [% v/v]	Intensity
1	amostra 1 0,1 mm	2,030	0,431
2	amostra 2 0,1 mm	1,433	0,317
3	amostra 3 0,1 mm	2,672	0,553
4	amostra 4 0,1 mm	2,475	0,515
5	amostra 5 0,1 mm	0,735	0,185
6	amostra 6 0,1 mm	2,057	0,436
7	amostra 7 0,1 mm	1,819	0,391
8	amostra 8 0,1 mm	2,513	0,523
9	amostra 9 0,1 mm	1,380	0,307
10	amostra 10 0,1 mm	2,697	0,558
11	amostra 11 0,1 mm	1,698	0,368
12	amostra 12 0,1 mm	1,605	0,350
13	amostra 13 0,1 mm	0,950	0,225
14	amostra 14 0,1 mm	2,217	0,466
15	amostra 15 0,1 mm	1,966	0,419
16	amostra 16 0,1 mm	1,233	0,279
17	amostra 17 0,1 mm	2,585	0,536
18	amostra 18 0,1 mm	0,943	0,224
19	amostra 19 0,1 mm	2,622	0,543
20	amostra 20 0,1 mm	1,653	0,359

Resultados para amostras 1 a 20, utilizando-se curva de calibração 2.

Dos resultados obtidos para as curvas 1 e 2, observa-se que embora de matrizes distintas, os resultados são bastante aproximados, sugerindo a possibilidade de utilização de uma metodologia universal, tanto para amostras de biodiesel de soja quanto para misturas de diferentes matrizes, caso típico de análise das amostras comerciais.

6. Comentários e Conclusão

Os resultados obtidos para análise quantitativa de misturas de biodiesel em diesel mineral realizadas no equipamento IRPrestige-21 Shimadzu do Brasil e descritas no presente relatório de análise, confirmam a perfeita possibilidade de utilização do equipamento utilizado para atender as normas DIN EN 14078 ou mesmo NBR 15568, seguindo exigências da ANP.