



Metodologia alternativa para determinação do poder calorífico de combustíveis

Adilson Ben da Costa¹, Henrique B. Dopke², Ana Paula Wetzel³, Marco F. Ferrão⁴, Annelise Engel Gerbase⁵

¹ Departamento de Biologia e Farmácia / UNISC (adilson@unisc.br)

² Curso de Engenharia Ambiental / UNISC (hbdopke@gmail.com)

³ Curso de Engenharia Ambiental / UNISC (anapaulawetzel@yahoo.com.br)

⁴ Departamento de Química e Física / UNISC (adilson@unisc.br)

⁵ Instituto de Química / UFRGS (agerbase@ufrgs.br)

Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia alternativa utilizando a espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier e com acessório de reflectância total atenuada (ATR- FTIR) e métodos quimiométricos para a determinação do poder calorífico de combustíveis, uma vez que a metodologia oficial de determinação caracteriza-se tipicamente por serem métodos morosos e de alto custo (metodologia ASTM D 4.809). O modelo de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação do poder calorífico em blends de biodiesel/diesel, apresentou resultados promissores para sua utilização como ferramenta analítica na determinação desta propriedade dos combustíveis por espectroscopia no infravermelho apresentando baixos valores de RMSECV e RMSEP.

Palavras-chave: diesel, biodiesel, poder calorífico.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Abstract

The aim of this research was to develop an alternative methodology using the chemometric tools and attenuated total reflection fourier transform infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy for the determination of the calorific power of fuels, because the official methodology of determination is characterized typically whit as delayed and expensive methods (methodology ASTM D 4809). The model of regression for squared partial (PLS) for the determination of the calorific power in blends of biodiesel/diesel fuel, presented resulted promising for its use as analytical tool in the determination of this property of fuels for ATR-FTIR presenting low values of RMSECV and RMSEP.

Key words: diesel fuel, biodiesel fuel, calorific power.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

A problemática referente à qualidade dos combustíveis é tema recorrente em diferentes eventos científicos, sócias, políticos e econômicos, nos quais, além da qualidade dos combustíveis, discute-se a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas que tornem as análises envolvidas no seu controle da qualidade mais rápidas, simples e com menor custo.

Esta necessidade torna-se ainda mais relevante à medida que aumentam os investimentos na produção de combustíveis alternativos de fontes renováveis, em que uma diversidade de formulações de combustíveis é (ou pode ser) disponibilizada no mercado.

A necessidade do aprimoramento de métodos analíticos para o controle de qualidade de combustíveis, particularmente adequada aos combustíveis nacionais, torna-se explícito nas diferentes linhas de fomento à projetos de inovação tecnológica para resolver problemas associados à caracterização, controle de qualidade de biodiesel, bem como estimular o desenvolvimento de novas metodologias de caracterização e controle de qualidade de biodiesel e suas misturas com óleo diesel e, contribuir para o desenvolvimento de métodos rápidos e de baixo custo para controle de qualidade de biodiesel.

Os incentivos à pesquisa de metodologias analíticas para combustíveis vêm resultando numa constante produção científica neste sentido, principalmente no que se refere ao desenvolvimento de metodologias instrumentais utilizando a espectroscopia no infravermelho, que possibilita a caracterização dos combustíveis e suas misturas, de forma rápida e a custos baixos, quando comparado a métodos tradicionais de determinação (métodos oficiais). Nestas metodologias, o emprego de ferramentas quimiométricos tem sido fundamental para a interpretação das informações produzidas (OLIVEIRA et al., 2004, MARTENS & NAES, 1996).

De fato, diferentes autores (JUDGE, 2004; FERNANDES et al, 2008; PASQUINI & BUENO, 2007; GUARIEIRO et al., 2005) descrevem que a espectroscopia no infravermelho utilizando métodos quimiométricos de calibração é uma das ferramentas mais poderosas para o desenvolvimento de métodos analíticos para o controle de qualidade de combustíveis.

Contudo, nenhum destes estudos trata diretamente da utilização de métodos instrumentais indiretos para a determinação do poder calorífico de combustíveis líquidos. Esta informação, que quantifica a energia liberada pelo combustível em uma reação de queima completa, pode auxiliar tanto para identificação de combustíveis adulterados, como na seleção do combustível mais adequado para ser utilizado em sistemas de geração de calor ou energia.

Cabe salientar, que o método oficial de determinação do poder calorífico de combustíveis (método ASTM D4809) caracteriza-se por ser moroso, e necessitar da aquisição de instrumentos de alto custo e de uso exclusivo, contribuindo para a sua pouca aplicação nas rotinas de controle de qualidade.

Desta forma, o objetivo principal deste estudo foi desenvolver uma metodologia analítica utilizando a espectroscopia no infravermelho e métodos quimiométricos para determinar poder calorífico de combustíveis, que se caracterize pelo de baixo custo, e que utilize instrumentos já disponíveis na maioria dos laboratórios de controle de qualidade.

2 Metodologia

Foram utilizadas 26 amostras, sendo duas de diesel puro (diesel interior e metropolitano), uma de biodiesel de soja e 23 blendas de biodiesel/diesel (interior) que correspondem à faixa de concentração de 1 a 45% de biodiesel (Tabela 1).



Tabela 1 – Identificação das amostras de combustíveis

Código	Tipo de combustível	Origem das amostras
DM-B2	Diesel Metropolitano	Postos de combustíveis de Porto Alegre
DI-B2	Diesel Interior	Postos de combustíveis de Santa Cruz do Sul
B-100	Biodiesel de soja	Amostras fornecidas pelo Instituto de
B1até B45	Blendas de diesel metropolitano e biodiesel de soja	Química, Departamento de Química Inorgânica da UFRGS

Todos os espectros de infravermelho médio foram coletados na faixa de comprimento de onda entre 650 e 4000 cm^{-1} em um espectrofotômetro FT-IR Magna 550 Nicolet Instrument Corp., com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro para cada espectro e, equipado com acessório para amostras líquidas por Refletância Total Atenuada (ATR).

Para a determinação do poder calorífico foi utilizada uma bomba calorimétrica *Parr Instrument Company*, modelo 1241, conforme metodologia descrita em ASTM D 4.809 (Poder Calorífico de Combustíveis Líquidos de Hidrocarbonetos por Bomba Calorimétrica) e Akers et al. (2006).

Para cada experimento foi utilizado aproximadamente 1,5 g de amostra a qual foi pressurizada com 30 bar de oxigênio para posterior combustão. Para a calibração do coeficiente calorimétrico ($\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1}$) do equipamento foi utilizado ácido benzóico ($H = 6318 \text{ cal g}^{-1}$).

Os espectros de ATR-FTIR, no intervalo entre 650 e 4000 cm^{-1} , foram registrados no formato CSV (Comma Separated Values) pelo software OMNIC 4.1a (Nicolet Instrumental Corp.) e posteriormente transferidos para a planilha eletrônica Microsoft Excel®, correspondendo a matriz X de dados. Os resultados experimentais de poder calorífico determinados com auxílio da bomba calorimétrica foram, da mesma forma, registrados na planilha eletrônica Microsoft Excel®, correspondendo a matriz Y de dados.

Posteriormente, os dados espectrais (matriz X) e os valores obtidos para o poder calorífico (matriz Y) foram modelados no software The Unscrambler 6.11b para aplicação dos modelos de calibração por mínimos quadrados parciais (PLS). O modelo de calibração por PLS utilizou toda a região espectral entre 650 e 4000 cm^{-1} , totalizando 1738 variáveis. O modelo de validação utilizado foi Leverage correction e os dados foram centrados na média.

3 Resultados e Discussão

O modelo de calibração desenvolvido para as amostras de óleo diesel e biodiesel (B100, DM-B2, DI-B2 e as amostra B1 a B45), totalizando 26 amostras.

O modelo de calibração proposto para as blendas e o biodiesel apresentou coeficiente de correlação de 0,9980, RMSECV de 7,28 e RMSEP de 12,41 kcal g^{-1} .

A Figura 1 identifica dos resultados individuais de cada amostra avaliada, pela metodologia de referência e pela metodologia proposta neste estudo. Estes resultados indicaram não haver diferenças significativa ($P < 0,0001$) entre os valores de poder calorífico, obtidos pelo método de determinação por bomba calorimétrica (método ASTM 4.809) e pelo modelo desenvolvido a partir dos espectros de ATR-FTIR.

Na Figuras 2 estão demonstrados os resultados de correlação entre os valores do poder calorífico medido segundo o método ASTM D 4.809 e os valores de poder calorífico preditos pelos modelos desenvolvidos a partir dos espectros de ATR-FTIR. Os resultados indicam uma correlação significativa ($P < 0,0001$) entre os valores de poder calorífico obtidos pelo método de determinação por bomba calorimétrica e pelo modelo desenvolvido neste estudo,



constituindo-se numa ferramenta analítica na determinação desta propriedade em combustíveis.

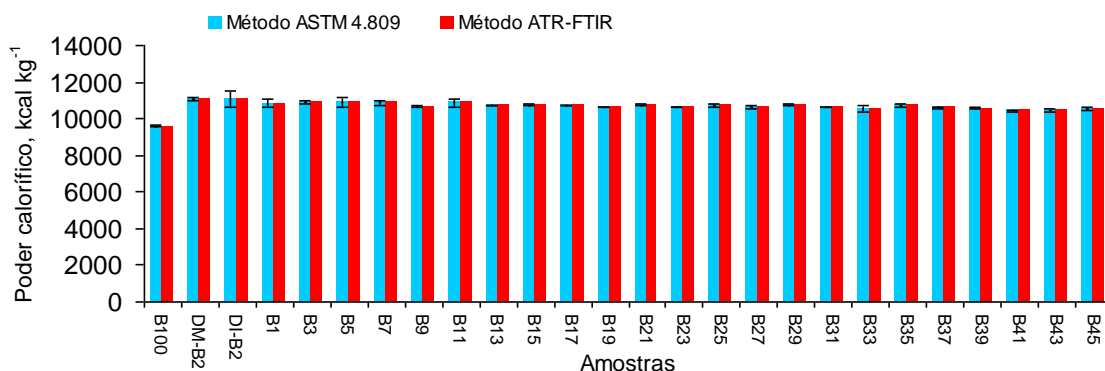


Figura 1 – Resultados de poder calorífico medidos segundo o método ASTM D 4.809 (média±DP, n=3) e preditos a partir dos espectros de ATR-FTIR para as amostras de diesel e biodiesel

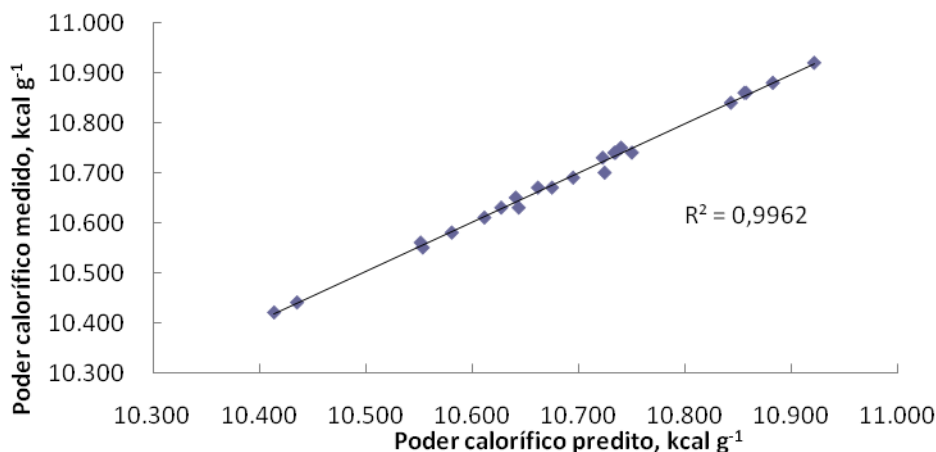


Figura 2 – Gráfico de correlação entre os valores de poder calorífico medidos segundo o método ASTM D 4.809 e preditos a partir dos espectros de ATR-FTIR para as amostras de diesel e biodiesel

4 Conclusão

O modelo de regressão por mínimos quadrados parciais apresentou resultados promissores na utilização dos espectros de ATR-FTIR como fonte de informação para a determinação do poder calorífico das amostras dos combustíveis investigadas, apresentando baixos erros de calibração e predição.

Além disto, foi possível evidenciar as seguintes vantagens do método proposto quando comparado método de referência (ASTM D 4.809):

- Caracteriza-se por ser um método não destrutivo, permitindo várias replicatas com a mesma amostra (caso necessário);
- Apresenta uma frequência analítica da ordem de 15 determinações por hora em quanto no método ASTM esta é inferior a 2 determinações por hora;
- Dispensa a aquisição de um instrumento dedicado exclusivamente a este fim (refere-se aqui a aquisição da bomba calorimétrica);
- Apresenta menor custo por determinação, pois dispensa a utilização de reagentes específicos;



- Maior segurança operacional por trabalhar a temperatura e pressão ambiente.

Na continuidade deste estudo, pretende-se ainda identificar as correlações entre os resultados de poder calorífico com as diferentes regiões do espectro de infravermelho, de forma a possibilitar a construção de modelos de calibração que utilizem apenas as regiões espectrais com maior nível de informação, o que pode minimizar, ainda mais, os erros de predição, produzindo métodos de calibração mais robustos. Para isso serão utilizados modelos de calibração por iPLS e siPLS.

Referências

FERNANDES, H.L., RAIMUNDO JR, I.M., PASQUINI, C., ROHWEDDER, J.J.R. Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition. *Talanta*, 75, 804–810, 2008.

GUARIEIRO, L.L.N., RIBEIRO, N.M., PINTO, A.C. Desenvolvimento de metodologia para quantificação das misturas biodiesel: diesel por infravermelho. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

JUDGE, M.D. The application of near-infrared spectroscopy for the quality control analysis of rocket propellant fuel pre-mixes. *Talanta*, 62, 675–679, 2004.

MARTENS, H., NAES, T. Multivariate Calibration. *Wiley*, New York, USA, 1996.

OLIVEIRA, F.C.C.; SOUZA, A.T.P.C.; DIAS, J.A., DIAS, S.C.L., RUBIM, J.C. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. *Quím. Nova*, 27, 2, 218-225, 2004.

PASQUINI, C, BUENO, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, 86, 1927–1934, 2007.