

IDENTIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL INTERIOR E METROPOLITANO NO ESTADO DO PARANÁ ATRAVÉS DE “ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS” PCA

Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR)¹, Tatiana Bittencourt de Souza² (UFPR), Mariana de Bittencourt Grötzner (UFPR)

¹ciyama@ufpr.br

²tatibit@ufpr.br

O óleo diesel é o combustível derivado do petróleo mais utilizado e, caracteriza-se por uma matriz de hidrocarbonetos preferencialmente alifáticos. A estrutura química do diesel depende do tipo de petróleo cru empregado, do seu processamento e tratamento na refinaria e, é ela que vai conferir a capacidade de auto-ignição ao diesel. No motor a diesel o ar é comprimido, é adicionado o combustível, de forma que é o calor do ar que promove a explosão. Uma das propriedades que ditam a qualidade e eficiência do diesel é o número ou o índice de cetano, que tem seus valores mínimos estipulados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), sendo que quanto maior é o valor do cetano, menor é o atraso da ignição. Problemas com o óleo diesel têm sido observados, pois além do aumento da utilização de petróleo nacional, a ANP determinou o aumento do número e índice de cetano mínimos aceitáveis. O petróleo nacional tem composição mais pesada, e aliado ao processo de craqueamento catalítico, acaba-se gerando um diesel com compostos mais estáveis e, conseqüentemente, com um menor valor de cetano. A opção de várias refinarias foi utilizar um aditivo melhorador de cetano. Este aditivo é um composto químico nitrogenado, o qual (segundo a literatura) deve ficar entre 100 e 400 ppm, pois quantidades muito pequenas não surtem efeito e grandes quantidades tornam a mistura explosiva. A fim de obter um combustível com menor impacto no meio ambiente, está sendo adicionado biodiesel ao diesel. Além disso, testes estão sendo feitos pela Petrobrás para processar óleo vegetal juntamente com o diesel, gerando um combustível conhecido como H-Bio. Além da preocupação com o valor do cetano e com a adição do biodiesel, há um ponto muito importante que foi trabalhado nas refinarias: a redução no teor do enxofre. O diesel metropolitano “D” passou de 2000 mg/kg de enxofre para 500 mg/kg, enquanto o diesel “B” passou de 3500 mg/kg para 2000 mg/kg. Propriedades físico-químicas do diesel foram obtidas para 88 (oitenta e oito) amostras; são elas: ponto de fulgor, curva de destilação (10, 50 e 85 % recuperados), massa específica, teor de enxofre e índice de cetano. Com estes dados, tem-se como objetivo a avaliação por “Análise de Componentes Principais” (PCA) da possibilidade de separar os dois grupos de diesel acima citados (B e D) pelas características físico-químicas. A PCA é um recurso que reduz a dimensão dos dados, permitindo uma visualização mais favorável de informações. Na realidade, utilizando como ferramenta o software Matlab®, faz-se combinações lineares das variáveis originais. No trabalho realizado ficou muito clara a separação dos grupos quando a PCA com o tratamento “autoescalar” foi aplicada aos dados. Como as amostras utilizadas no experimento correspondiam ao período em que a REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas) estava alterando o teor de enxofre no diesel metropolitano, foi possível verificar este fato. Neste sentido, foi necessário remover amostras da PCA do período entre junho e outubro de 2006, em que houve a transição, para que um resultado mais confiável pudesse ser obtido.

óleo diesel, propriedades físico-químicas, PCA

1. INTRODUÇÃO

Existem dois tipos de óleo diesel comercializados no Brasil que se diferenciam basicamente pelo teor de enxofre. Essa diferenciação visa diminuir a emissão de gases derivados de enxofre na atmosfera de grandes centros urbanos. Entretanto, o processamento adicional para se conseguir um teor máximo de 500 ppm para o diesel metropolitano (Diesel D) faz com que outras propriedades do diesel possam ser alteradas o suficiente em relação ao diesel comum (Diesel B) para que haja uma diferenciação entre os dois tipos de diesel através de uma análise estatística.

Serão abordadas neste trabalho, as características físico-químicas de acordo com a resolução 15/2006 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para identificar os dois grupos de óleo diesel comercializado no Brasil. Entre elas, pode-se citar: ponto de fulgor, curva de destilação (10%, 50% e 85% recuperados), massa específica, enxofre e número de cetano derivado. Duas das propriedades que ditam a qualidade e eficiência do diesel são o número e o índice de cetano, que têm seus valores mínimos estipulados pela ANP, sendo que quanto maior é o valor do cetano, menor é o atraso da ignição.

Problemas com o óleo diesel têm sido observados, pois além do aumento da utilização de petróleo nacional, a ANP determinou o aumento do número e índice de cetano mínimos aceitáveis. O petróleo nacional tem

composição mais pesada e aliando o diesel da destilação a um dos produtos oriundos processo de craqueamento catalítico (LCO: *light cycle oil*), acaba-se gerando um diesel com compostos mais estáveis e, conseqüentemente, com um menor valor de cetano. A avaliação do cetano é feita de duas maneiras: através de uma correlação em que são necessários a densidade e a curva de destilação, ou através de um motor estacionário padrão motor. O resultado via motor é caro e demorado e existe atualmente uma alternativa tecnológica que utiliza uma câmara de combustão de volume fixo. Este trabalho foi realizado num equipamento chamado IQT (*Ignition Quality Tester*), que mede o atraso de ignição para avaliar o número de cetano derivado de acordo com a ASTM D6890-06, através do método da câmara de combustão de volume fixo.

Para atender a resolução 15/2006 da ANP, a opção de várias refinarias foi utilizar um aditivo melhorador de cetano que é um composto químico nitrogenado. A fim de obter um combustível com menor impacto ao meio ambiente, está sendo adicionado biodiesel ao diesel. Além disso, testes estão sendo feitos pela Petrobras para processar óleo vegetal juntamente com o diesel, gerando um combustível conhecido como H-Bio. Os biocombustíveis apresentam a vantagem de não ter enxofre em sua composição e podem contribuir, em certas condições, para melhorar as características de detonação do diesel.

Para avaliar as propriedades físico-químicas do diesel, criou-se um modelo matemático através das Análises de Componentes Principais (PCA), uma vez que esta ferramenta permite não apenas uma visualização adequada dos dados, como também uma modelagem matemática. No trabalho realizado ficou muito clara a separação dos grupos quando a técnica PCA com o tratamento “autoescalar” foi aplicada aos dados. Como as amostras utilizadas no experimento correspondiam ao período em que a REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas) estava alterando o teor de enxofre no diesel metropolitano, foi possível verificar este fato. Neste sentido, foi necessário remover amostras da PCA do período entre junho e outubro de 2006, em que houve a transição, para que um resultado mais confiável pudesse ser obtido.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O diesel brasileiro é um combustível derivado do petróleo constituído por basicamente hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Sua cor varia de amarelo ao marrom, possuindo fluorescência azul. A composição química deste combustível é muito variável no que diz respeito à distribuição dos hidrocarbonetos, que podem ser classificados em três tipos: parafinas, naftalenos e aromáticos para os produtos de destilação direta, aparecendo ainda as olefinas quando o óleo diesel contém produtos de craqueamento [CAMPOS]. A distribuição destes diferentes tipos de hidrocarbonetos é muito importante porque afetam as propriedades do combustível. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 160°C a 380 °C, que destilam após o querosene e assemelham-se aos gasóleos mais leves [PETRÓLEO BRASILEIRO S/A, SONG].

A matriz predominantemente alifática do diesel lhe confere um caráter de auto-ignição. No ciclo de motor diesel, o ar entra na câmara de combustão, é comprimido e aquece. Em um determinado momento, é adicionado o combustível na câmara (na mesma pressão desta), o qual entra em ignição sem que haja necessidade de uma faísca. As condições da câmara são suficientes para que ocorra a explosão. A qualidade de auto-ignição do diesel é um fator determinante no seu desempenho e é caracterizada pelo número de cetano. Sendo assim, um diesel, com alto número de cetano apresenta melhor qualidade de ignição [HIGGINS]. No Brasil, o número mínimo de cetano foi estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) na resolução de número 15 (quinze). Atualmente para contornar problemas relacionados ao número de cetano estão sendo utilizados melhoradores de cetano (aditivos). Segundo Fleischhacker et. al há uma lista de aditivos com os quais se observa melhora no número de cetano e uma redução na emissão de particulados do motor; entre estes estão: nitroalcanos, nitrosamina, nitrito alquídic e nitrato alquílic. A quantidade adicionada fica entre 100 e 400 ppm de aditivo, pois quantidades muito pequenas não surtem efeito e grandes quantidades tornam a mistura explosiva.

Com o objetivo de reduzir impactos ambientais, o biodiesel está sendo adicionado ao diesel. Segundo Pimentel et. al o termo biodiesel é usado para definir uma mistura de alquil ésteres de cadeia longa que pode ser obtida a partir de óleo vegetal, gordura animal ou óleos de cozinha reciclados e é produzido tipicamente pela transesterificação com álcool em presença de catalisador. Na França, (cinco) 5% (em volume) de biodiesel é colocado no diesel e nos Estados Unidos é obrigatório o uso de (dois) 2%. No Brasil, desde 2005 foi autorizada a adição de biodiesel no diesel em quantidade de (dois) 2%. Esta mistura é chamada de B2. Este percentual será obrigatório a partir de 2008 e, em 2010, será obrigatório adicionar (cinco) 5% de biodiesel no diesel [PIMENTEL]. Além disso, a Petrobrás está testando o processamento de óleo vegetal em conjunto com o diesel, gerando um combustível conhecido como H-Bio [PETROBRAS – REPAR].

Além da preocupação com o valor do cetano e com a adição do biodiesel, o teor de enxofre do combustível também é um tópico muito importante. Em geral, um teor de enxofre elevado pode gerar a liberação de compostos sulfurados para a atmosfera (SOx), a corrosão de partes internas do motor, aumentar a deposição de carbono nos cilindros e pistões, além de aumentar emissão de particulados [SONG]. Atualmente, a legislação

exige um teor de enxofre máximo de 500 ppm no diesel metropolitano (conhecido como diesel D) e 2000 ppm no diesel interior (conhecido como diesel B). Essa legislação entrou em vigor em julho de 2006, sendo que anteriormente o diesel D podia conter 2000 ppm e o B, 3500 ppm de enxofre. Com isso, nota-se que o óleo diesel automotivo é dividido em subgrupos que permitem sua adequação às necessidades ambientais e dos usuários.

Outras propriedades do diesel comumente monitoradas são o ponto de fulgor, a curva de destilação (10, 50 e 85% recuperados) e a massa específica. Os valores de temperatura da curva de destilação são utilizados para avaliar a qualidade do diesel e também para calcular o índice de cetano, através da correlação ASTM D4737 [SONG]. O ponto de fulgor é a temperatura na qual é produzida uma mistura vapor/ar que entra em ignição e se espalha sobre a superfície do líquido quando uma chama é aplicada. A norma utilizada para avaliar este ponto é a ASTM D93. Valores típicos variam entre 38 e 52°C [SONG]. A massa específica é a massa por unidade de volume do diesel a uma determinada temperatura, que fornece indicações sobre a composição do combustível. A massa específica é importante na operação do ciclo diesel uma vez que a injeção de combustível na câmara de combustão é feita em um sistema de medida volumétrica. Uma alteração na massa específica gera diferença na saída do combustível devido ao valor de massa injetada [SONG].

Com isso, tem-se um conjunto de propriedades físico-químicas que avaliam a qualidade do diesel produzido. Logo, para fazer uma avaliação de dados do óleo diesel é preciso utilizar uma ferramenta que analise as diversas variáveis envolvidas e apresente uma tendência.

Segundo Ribeiro, a análise de componentes principais (PCA) é uma técnica de estatística multivariada que permite uma redução da dimensão dos dados originais para uma melhor visualização. A PCA é um ponto de partida para vários métodos de análise multivariada. Neste método, cada uma das componentes é gerada a partir da combinação linear das variáveis originais e são ortogonais entre si, isto é, completamente não correlacionadas.

Este trabalho será desenvolvido com o objetivo de avaliar pelo PCA, se é possível separar dois grupos de diesel (B e D) a partir das suas características físico-químicas.

3. METODOLOGIA

O óleo diesel é coletado periodicamente em postos de combustíveis no Estado do Paraná pelo programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis. Este é, então, rigorosamente analisado de forma que haja confiabilidade dos dados. Para o trabalho foram escolhidas algumas amostras e feitas as seguintes análises: ponto de fulgor, curva de destilação (10, 50 e 85% recuperados), massa específica, enxofre e número de cetano derivado.

Na tabela 1 a seguir estão colocadas às normas utilizadas para realização de cada ensaio, assim como o nome dos equipamentos.

Tabela 1 – Equipamentos e normas utilizados nos ensaios

Ensaio	Equipamento	Norma utilizada
Ponto de fulgor	Semi-automático TAG	ASTM D56 ASTM D93
Destilação	Destilador automático D86 Destilador automático D86	NBR 9619 ASTM D86
Massa Específica	Densímetro digital	NBR 7148 NBR 14065 ASTM D4052
Enxofre	Analizador de enxofre por fluorescência	ASTM D4294
Número de cetano derivado	AET Ignition Quality Tester, IQT	ASTM D6890-06

Com os dados fornecidos para 122 (cento e vinte e duas) amostras pelas análises citadas na Tabela 1, e comparando com os parâmetros da Resolução 15/2006 da ANP da Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Valores para o diesel segundo Resolução 15/2006

Características	Unidade	Limite B	Limite D
Enxofre total, max.	Mg/Kg	500	2000
Destilação a 10%vol. recuperados, max	°C	Anotar	Anotar
Destilação a 50%vol. recuperados, max	°C	245 a 310	245 a 310
Destilação a 85%vol. recuperados, max	°C	360	370

Massa específica	Kg/m ³	820-865	820-880
Ponto de fulgor, min.	°C	38	38
Número de Cetano Derivado, min.	-	42	42

Com base nesta tabela coletaram-se amostras feitas pelo Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis no Paraná pelo LACAUTets e observaram-se as seguintes variações como mostra a tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Valores encontrados no monitoramento do diesel no Paraná entre junho / 06 e março / 07

Características das amostras analisadas	Unidade	Limite inferior	Limite superior
Enxofre total	mg/Kg	371	2049
Destilação a 10%vol. recuperados	°C	172,1	238,8
Destilação a 50%vol. recuperados	°C	259,7	287,2
Destilação a 85%vol. recuperados	°C	326,5	360,3
Massa específica	Kg/m ³	835,1	863,6
Ponto de fulgor	°C	27,5	70,5
Número de Cetano Derivado	-	42,10	57,63

Com isso, utilizando o software Matlab[®], foi possível fazer uma análise de componentes principais (PCA), lembrando que o tratamento empregado foi o autoescalar, uma vez que as variáveis possuem grandezas diferentes.

4. RESULTADOS

Com os dados do monitoramento do LACAUTets foi possível verificar a separação do óleo diesel em dois grupos: B e D. Entretanto, para obter um melhor modelo foi necessário fazer a remoção de sete amostras, pontos que se mostraram discrepantes com o restante dos dados. Duas amostras apresentaram um ponto de fulgor muito alto, sendo que uma das amostras era óleo diesel marítimo e uma amostra por apresentar uma destilação inferior a das outras amostras.

Com isso, uma nova tabela de dados foi obtida e os resultados da PCA podem ser observados nos gráficos dos Gráficos 1 e 2 a seguir.

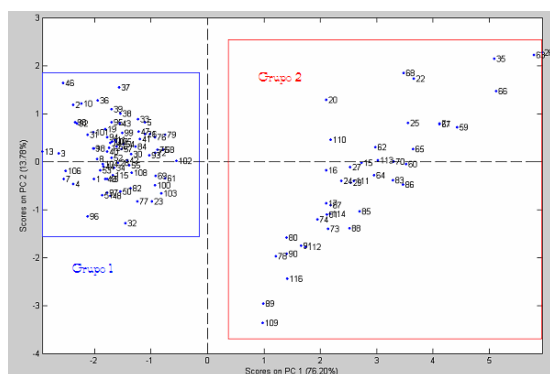


Gráfico 1 – Gráfico PCA: Scores

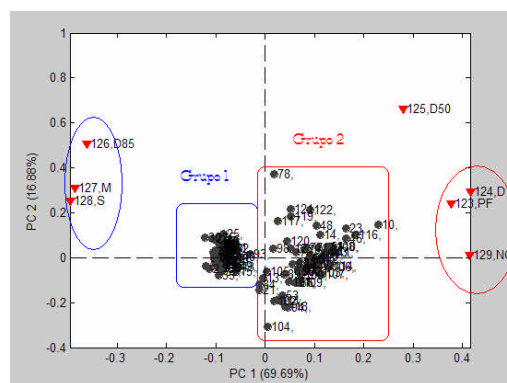


Gráfico 2 - Gráfico PCA: Biplot

Nos Gráficos 1 e 2, o Grupo 1 corresponde ao Diesel Interior (Diesel B) que possui número de enxofre limite igual a 2000 ppm, enquanto o Grupo 2 corresponde ao Diesel Metropolitano (Diesel D). O segundo Gráfico identifica que as variáveis de destilação de 10% recuperado, número de cetano e ponto de fulgor influenciam mais o grupo 2, enquanto que o grupo 1 sofre maior influência da destilação de 85% recuperados, enxofre e massa específica.

Como houve uma atualização na legislação muito grande com relação ao óleo diesel metropolitano. Observou-se que estas amostras não ficaram bem agrupadas como o óleo diesel interior, devido à necessidade em que a refinaria teve que se submeter para atender à legislação.

Para facilitar esta identificação, tentou-se tirar algumas variáveis para minimizar o custo e tempo de análises. Primeiramente retirou-se o Enxofre Total por ser teoricamente a maior diferença vista na legislação entre as propriedades físico-químicas entre os dois grupos de óleo diesel. Além disso, seria interessante diferenciar amostras de diesel B e D sem realizar o ensaio de teor de enxofre. Refazendo-se os cálculos, obteve-se o seguinte gráfico:

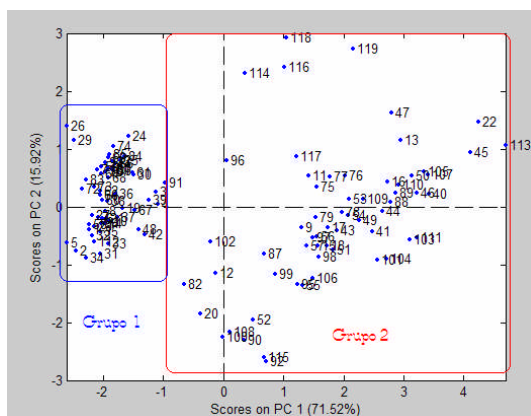


Gráfico 3- Novo gráfico das PCA sem o Enxofre

Pode-se observar que apesar desta ser a maior diferença na legislação, existem maiores diferenças no refino do petróleo que influenciam a separação dos grupos do que se previa no início deste trabalho. A hidrodesulfurização provocou mudanças mais profundas na estrutura do diesel do que se imaginava. Com isso criou-se a expectativa de retirarem-se outras variáveis. A segunda variável retirada para estudo foi o ponto de fulgor, como o gráfico abaixo indica:

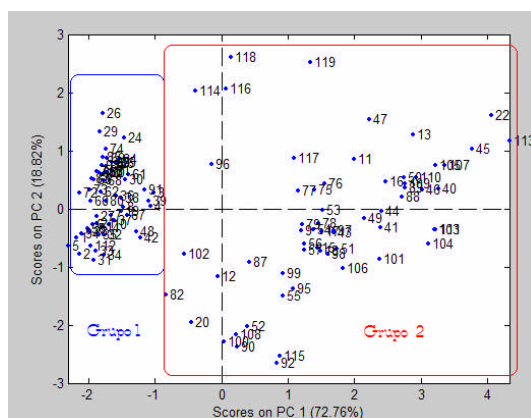


Gráfico 4- Novo gráfico das PCA sem o Ponto de Fulgor

Novamente constatou-se que a influência desta propriedade não era essencial para a separação dos grupos, podendo ser retirada, diminuindo o tempo e o custo operacional para se obter essa informação. Partiu-se para a retirada da terceira variável, o número de cetano derivado, como representado no gráfico a seguir:

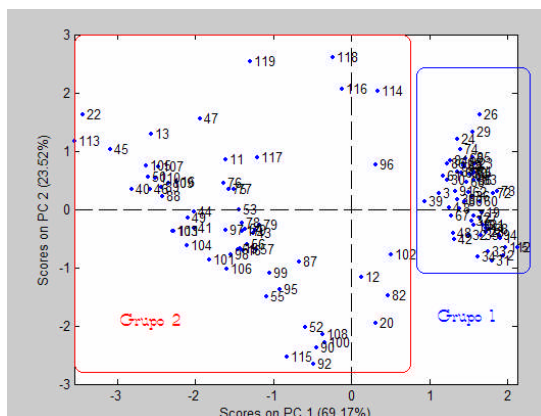


Gráfico 5- Gráfico PCA sem o número de cetano derivado

Ao analisar este gráfico, verificou-se a possibilidade de classificar as amostras sem o conhecimento do seu número de cetano derivado, pois este ensaio requer equipamento sofisticado e tem um custo muito alto de operação. Ainda verificou-se a importância da informação do uso de aditivo pela refinaria nesta etapa do processo. Porém observou-se a inversão das influências das variáveis no conjunto de dados da composição da Componente Principal 1 que são consideradas para a construção deste modelo matemático. Como pode ser verificado nos gráficos abaixo:

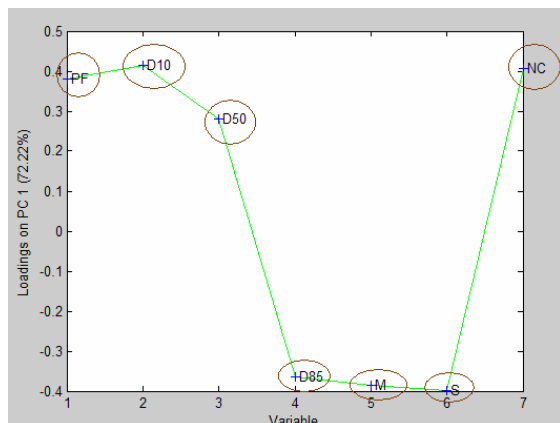


Gráfico 6- PCA: Loadings todas as variáveis

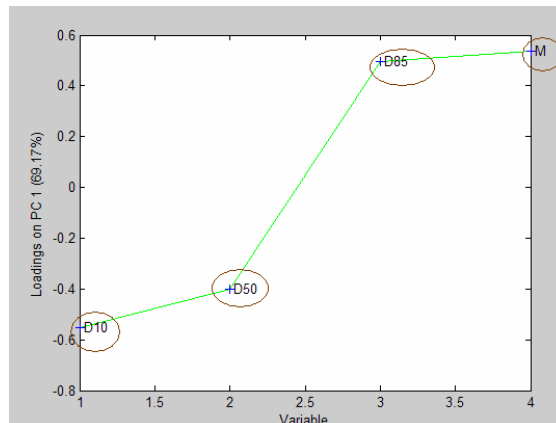


Gráfico 7- PCA: Loadings sem o número de cetano

5. CONCLUSÃO

Com o monitoramento de combustíveis realizado pelo LACAUTets e a utilização de uma ferramenta estatística e matemática foi possível analisar as propriedades físico-químicas do diesel de modo que uma separação segundo a resolução 15/2006 da ANP fica nítida. Ainda observou-se a transição da refinaria em conseguir se adequar à nova realidade de produção de óleo diesel. O diesel é uma matriz complexa e que varia de acordo com o tipo de petróleo empregado, de processamento e tratamento. Ao concluir que pode-se fazer uma avaliação inicial para a separação do óleo diesel Interior e Metropolitano só com os ensaios de Destilação e massa específica, isso gera um ganho de tempo de análise e custo de operação interessante para a avaliação da qualidade do diesel. Um estudo sistemático regional com a ferramenta PCA permite reduzir o custo de análises para classificar o diesel em interior e metropolitano, sendo necessário o ensaio de amostras que estão na fronteira dos dois grupos. Desta forma, pode-se implantar um procedimento laboratorial para agilizar a avaliação do diesel.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUTets) por ceder o espaço e equipamentos para que o trabalho pudesse ser desenvolvido.

7. REFERÊNCIAS

- CAMPO, A.C.; EPAMINONDAS, L. Petróleo e Derivados – JR Editora Técnica Ltda. Rio de Janeiro, 1989
- DISTRIBUIDORA PETROBRÁS S/A. Disponível no endereço: www.br.com.br/portalbr/calanda.nif. Acessado em 20 de maio de 2006
- FLEISCHHACKER, K.; SCHEUER, F.; LENK, G. Bestimmung von 2-Ethylhexyl nitrat in Dieselmotoren. **Erdöl Erdgas Kohle**. Deutschland, 116. Jahrgang, Heft 3, März 2000
- HIGGINS, B.; SIEBERS, D; MUELLER, C. Effects of 2-ethylhexyl nitrate on Diesel-Spray process. **Sandia National Laboratory**, Canada, 1998
- PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G.M.G.S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; FILHO, J.G.A.P.; TEIXEIRA, L. S.G. **Microchemical Journal** 82 (2006) 201 – 206
- PETRÓLEO BRASILEIRO S/A (Petrobrás). Disponível no endereço: <http://www2.petrobras.com.br/português/index.asp>. Acessado em 20 de maio de 2006
- PETRÓLEO BRASILEIRO S/A – REPAR. Disponível no endereço: <http://www2.petrobras.com.br/pt/petrobras/portugues/noticias/repar.htm#2>. Acessado em 14 de maio de 2007
- RIBEIRO, F.A de L. Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – **Dissertação de mestrado**, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas em 2001.
- SONG, C.; HSU, C.S.; MOCHIDA, I. **Chemistry of Diesel Fuels**. Ed. Taylor & Francis, p.18-19, 2000. (4)

IDENTIFICATION OF THE DIESEL OIL COUNTRY AND DOWNTOWN IN THE STATE OF THE PARANÁ THROUGH “PRINCIPAL COMPONENTS ANALYSIS” PCA

Diesel Oil is the most used fuel obtained from crude oil and its composition is constituted by a preferable aliphatic hydrocarbon chain. The chemical structure from diesel depends on the crude oil used, processing and treatment in the industry and it is the responsible from diesel auto-ignition quality. In the diesel engine, air is compressed, fuel is added, so that the chamber heat will promote the explosion. Cetane number or index is a property that shows the quality and efficiency from diesel and, its minimum value is set up by the National Petroleum Agency. The higher is the cetane value; the lower is the ignition delay. Problems with diesel oil have been observed not only because of the improvement on national crude oil use, but also due the improvement on the minimum acceptable cetane number and index. Brazilian crude oil has a heavier composition which generates a diesel with more stable compounds and, because of that, with a lower cetane value. Many refineries in Brazil have made a choice: they use an additive, called cetane booster, to improve the cetane. This compound is a nitrogenated chemical that may be in quantity from 100 to 400 ppm because low quantities do not make any difference and high amounts can be explosive. Trying to obtain a fuel that damage less the environment, biodiesel is being added to diesel. Moreover, experiments that process vegetable oil together with diesel are being made by Petrobrás S/A, generating a fuel known as H-Bio. The refineries worry not only about biodiesel and cetane number, but also about lowering sulfur content. Diesel for town, called Diesel D (country), used to be produced with a sulfur content up to 2000 ppm that now must have less than 500 ppm, while Diesel B (downtown), that used to be produced with 3500 ppm now correspond to 2000 ppm. Physical-chemical properties from diesel were obtained for 88 samples, which are: flash point, distillation (10, 50 and 85% recovered) density, sulfur content and cetane index. In this way, the goal is analyzing the data using Principal Components Analysis (PCA), so that the diesel can be divided in two groups above mentioned (B and D). PCA is a very useful tool that allows reducing the data dimension, improving the information view. Actually, using a tool as the software Matlab, linear arrangement from the original variables can be made. In this paper, the separation into groups is very clear when PCA with “autoscale” treatment was employed. Since some samples used in the experiment corresponded to the changing period for sulfur content in the REPAR (REFINARIA PRESIDENTE GETÚLIO VARGAS), it was possible to verify this occurrence. Therefore, some samples, from June up to October 2006, have been removed for the PCA, in order to get a better result.

oil diesel, properties physical - chemical, PCA