

PREVISÃO DE PROPRIEDADES DO BIODIESEL E SUAS MISTURAS POR REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS) USANDO OS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO MÉDIO

A. S. LUNA¹, C. L. CUNHA¹, M. L. L PAREDES¹, A. R. TORRES²

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

² Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia
E-mail para contato: asluna@uerj.br

RESUMO – As previsões da massa específica e do índice de refração do biodiesel podem ser feitas por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) usando os espectros de infravermelho médio (Mid-IR). Os bancos de dados foram obtidos com os espectros Mid-IR e as medidas de: massa específica e do índice de refração para as amostras de biodiesel de: canola, girassol, milho e soja. Foram utilizados os seguintes tipos de pré-processamentos: centralização na média, 1ª derivada e variação de padrão normal. Para a avaliação do modelo PLS de previsão foram determinados os parâmetros de mérito: o coeficiente de determinação (R^2_{Pred}) com valores iguais a 0,98 e 0,93, respectivamente, para a massa específica e o índice de refração. Ao mesmo tempo, a raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão para as duas propriedades foram iguais a $0,0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e 0,0003, respectivamente. Estes resultados corroboram a possibilidade de utilizar os espectros de Mid-IR como substituto das medidas tradicionais.

1. INTRODUÇÃO

A Resolução Nº 14 de 2012 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) define o biodiesel como um combustível renovável, biodegradável e para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão. O biodiesel tem a sua composição baseada em ésteres alquílicos de ácidos graxos, com cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2012).

Segundo Fangrui *et al.* (1999), o biodiesel apresenta algumas vantagens quando comparado ao diesel por ser biodegradável, praticamente isento de enxofre, e por sua combustão ser mais eficiente que a do diesel. Alguns estudos indicaram que o uso do biodiesel, além de reduzir a emissão de gases associados ao efeito estufa (CO_2 e CO), ocasiona uma redução de particulados e óxidos de enxofre (FANGRUI *et al.* (1999); SUAREZ *et al.* (2009)).

O biodiesel vem sendo empregado como uma fonte de energia renovável, o que contribui para a diminuição da demanda por diesel mineral, que é importado pelo Brasil. Para isto, o

biodiesel deve apresentar atributos de qualidade que devem ser monitorados para que se possa produzir e distribuir biodiesel com a qualidade especificada.

Segundo a norma ANP (ANP, 2012), diversas propriedades são utilizadas para atender aos critérios de avaliação da qualidade do biodiesel. Dentre estas propriedades está a massa específica a 20°C. Embora o índice de refração não seja considerado pela ANP um parâmetro de qualidade do biodiesel, esta propriedade foi incluída neste estudo por ser uma importante propriedade física.

A massa específica é uma propriedade muito importante para conferir qualidade ao biodiesel, visto que a resolução brasileira determina como 30 dias o prazo de comercialização do biodiesel a partir da produção/certificação do mesmo. Ultrapassado este prazo, a recomendação é realizar uma nova medida da massa específica a 20°C, e se houver uma diferença superior a 3,0 kg·m⁻³ em relação ao valor da primeira determinação contida no certificado, todos os parâmetros de qualidade da resolução deverão ser reavaliados (ANP, 2012).

O índice de refração é uma propriedade físico-química muito importante na avaliação da qualidade de óleos, além do que permite fazer uma inferência do grau de saturação do mesmo. Esta propriedade pode ser bastante útil na avaliação da qualidade do biodiesel.

Este trabalho tem como objetivo apresentar modelos de previsão da massa específica e índice de refração, de biodiesel de origens distintas, com dados de espectrofotometria de infravermelho médio usando a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

2. BIODIESEL

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia linear de hidrocarbonetos contendo de 14 a 20 átomos de carbono, obtido da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta (LÔBO *et al.*, 2009 e CARRARETTO *et al.*, 2004). Esses ésteres podem ser metílicos ou etílicos, atualmente no Brasil é utilizado o metanol para a produção do éster metílico. Dentre as vantagens de utilizar o metanol estão o maior favorecimento da reação, fácil dissolução do catalisador básico, a menor razão molar entre o óleo e o álcool, porém apresenta a desvantagem de ser tóxico e de origem não renovável. Já o etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com número de cetano maior e melhor lubrificidade (LEUNG e GUO, 2006; INNOCENTINI, 2007; MARCHETTI *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2008; LEUNG *et al.*, 2010).

Face ao exposto e considerando a diversidade de possíveis fontes de biodiesel, optou-se para este trabalho por utilizar biodiesel de origem controlada e sintetizado sob as mesmas condições. A variedade de óleos vegetais e suas misturas utilizadas foi prevista para testar a robustez dos métodos utilizados. Em conjunto com as amostras de biodiesel de composição própria foi utilizado um biodiesel já misturado de origem não documentada, em relação aos óleos e gorduras utilizados em sua síntese, cedido por um distribuidor da região sul do Brasil.

2.1. Síntese e purificação do biodiesel

Foram produzidos 10,5 litros de biodiesel de soja, 5 litros de biodiesel de canola, 4 litros de biodiesel de girassol e 4 litros de biodiesel de milho, totalizando 23,5 litros de biodiesel que foram utilizados na composição das misturas.

A síntese, para obtenção do éster metílico, foi processada com razão molar de 6:1 álcool metílico / óleo de soja, com 1% do catalisador básico (KOH), sob constante agitação (280 rpm) e temperatura controlada de 45 °C, em sistema fechado, em um reator com capacidade volumétrica de 2 litros durante 30 minutos.

A fase mais leve, ou seja, a fase que contém o biodiesel e impurezas foi submetida ao processo de purificação. As etapas de purificação do biodiesel incluíram sucessivas lavagens, com o objetivo de purificar os ésteres presentes, removendo impurezas e álcalis residuais.

As composições das misturas binárias propostas nesse trabalho são: 10, 30, 50, 70 e 90% de biodiesel de soja com biodiesel de canola, girassol, milho e região sul. Para as misturas ternárias e quaternárias as composições são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição das misturas ternárias e quaternárias.

Misturas ternárias e quaternárias							
Biodiesel_1	% v/v_1	Biodiesel_2	% v/v_2	Biodiesel_3	% v/v_3	Biodiesel_4	% v/v_4
Soja	50	Milho	40	Canola	10	-	-
Soja	40	Milho	30	Canola	30	-	-
Soja	50	Milho	10	Canola	40	-	-
Soja	50	Milho	40	Girassol	10	-	-
Soja	40	Milho	30	Girassol	30	-	-
Soja	50	Milho	10	Girassol	40	-	-
Soja	50	Canola	40	Girassol	10	-	-
Soja	40	Canola	30	Girassol	30	-	-
Soja	50	Canola	10	Girassol	40	-	-
Soja	25	Milho	25	Canola	25	Girassol	25
Soja	40	Milho	40	Canola	10	Girassol	10
Soja	40	Milho	10	Canola	40	Girassol	10
Soja	40	Milho	10	Canola	10	Girassol	40
Soja	10	Milho	40	Canola	40	Girassol	10
Soja	10	Milho	40	Canola	10	Girassol	40
Soja	10	Milho	10	Canola	40	Girassol	40

Todas as misturas supracitadas foram preparadas em base volumétrica e em triplicata. Sendo assim, como foram estabelecidas 36 misturas distintas, foi necessário o preparo de 108 misturas no total. As amostras dos puros das cinco diferentes origens de biodiesel totalizaram 40 amostras. No total geral foram utilizadas 148 amostras para compor o banco de dados, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Resumo das misturas que constituem as amostras de biodiesel e suas misturas.

Tipo	Puro	Binária	Ternária	Quaternária	Total
Quantidade	40	60	27	21	148

3. OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES E DOS ESPECTROS Mid-IR

Para todas as amostras de biodiesel puro e de suas misturas foram obtidos os espectros de infravermelho médio e feitas medidas de massa específica e índice de refração.

3.1. Massa específica e índice de refração

O biodiesel quando comparado ao diesel mineral, apresenta um valor de massa específica maior. A massa específica do biodiesel está relacionada diretamente com a estrutura molecular das moléculas que o compõe. Então, quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica do éster alquílico, maior será a massa específica do combustível, contudo esta será menor quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula (CANCIAM, 2013).

O índice de refração está fundamentado como um parâmetro físico importante para garantir a qualidade dos óleos, mas pode ser usado também como um parâmetro auxiliar para garantir a qualidade do biodiesel, embora esta propriedade físico-química não tenha sido incluída pela ANP na resolução Nº 14 de 2012.

As medidas de massa específica e índice de refração foram realizados simultaneamente no densímetro DM40 acoplado ao refratômetro RX40 com amostrador automático SC1, Mettler Toledo, Suíça. O procedimento de análise baseia-se na adição de aproximadamente 10 mL da amostra no frasco que acompanha o equipamento. O método de análise foi construído com as seguintes características: temperatura de amostragem de 20°C; com configuração do amostrador SC1 ajustado para operar com velocidade automática, taxa de enchimento de 120% e máxima duração do enchimento de 30 s; a limpeza da linha foi ajustada para ser realizada com a eluição de dois solventes (álcool e acetona).

3.2. Espectrometria de infravermelho médio

Os espectros de infravermelho médio (Mid-IR) das amostras de biodiesel puro e de suas misturas foram adquiridos na faixa de 7.800 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , intervalos de dados de 1 cm^{-1} e 20 varreduras, utilizando um acessório de reflectância total atenuada (ATR) horizontal com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) da PIKE Technologies acoplado a um

espectrofotômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer modelo Frontier (Figura 1). A faixa espectral é determinada pelo instrumento dependendo do tipo da fonte de radiação e do transdutor do modelo.



Figura 1 – Espectrofotômetro de infravermelho com acessório ATR.

Um volume de 0,2 mL de cada amostra de biodiesel ou suas misturas foi colocado no porta-amostra (cristal). A Figura 2 mostra os espectros de infravermelho médio do biodiesel puro e de suas misturas, onde foram suprimidas duas regiões do espectro: 7800 – 4001 e 600 – 450 cm^{-1} , pois estas apresentam somente sinais ruidosos.

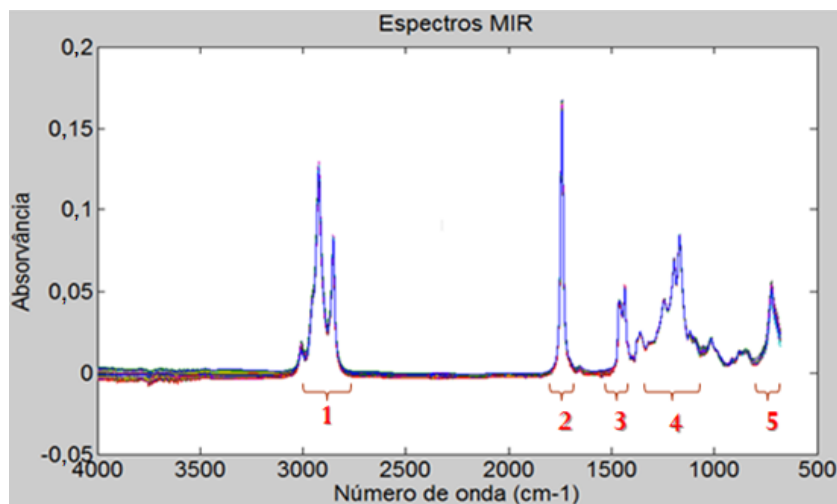


Figura 2 – Espectros originais de infravermelho médio das amostras de biodiesel e suas misturas.

As regiões espectrais assinaladas na Figura 2 foram identificadas conforme apresentado na Tabela 2, evidenciando a presença de bandas de deformações axiais e angulares da ligação C-H, e de ésteres com as deformações angulares das ligações C=O e C-O.

Tabela 2 – Identificação das regiões espectrais (Mid-IR) das amostras de biodiesel.

Banda	Nº de onda (cm ⁻¹)*	Grupo provável	Classe das substâncias
1	3000-2840	νC-H	Alcanos
2	1750-1730	νC=O	Éster
3	1500-1400	δC-H	Alcanos
4	1300-1000	νC-O	Ésteres
5	750-700	δC-H	(CH ₂) _n ; n ≥ 4

*(Silverstein e Webster, 2000)

4. RESULTADOS

Neste estudo foi utilizado o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), de forma a obter modelos de calibração multivariada para a previsão do índice de refração e massa específica usando os espectros de infravermelho médio. Os resultados deste estudo para cada uma das propriedades físico-químicas são apresentados nas Figuras 3 e 4. Para a obtenção dos modelos de previsão das propriedades estudadas foi escolhida a validação cruzada blocos contíguos (com 10 divisões) e testados os pré-processamentos na matriz dos espectros (Bloco X), tais como, centralização na média, 1ª derivada e variação de padrão normal (SNV). Para o vetor das propriedades (Bloco Y) foi mantido o mesmo pré-processamento, o auto-escalamento. Dentre os pré-processamentos testados, o melhor resultado foi obtido com a utilização do pré-processamento centralização na média para a matriz dos espectros para ambas as propriedades.

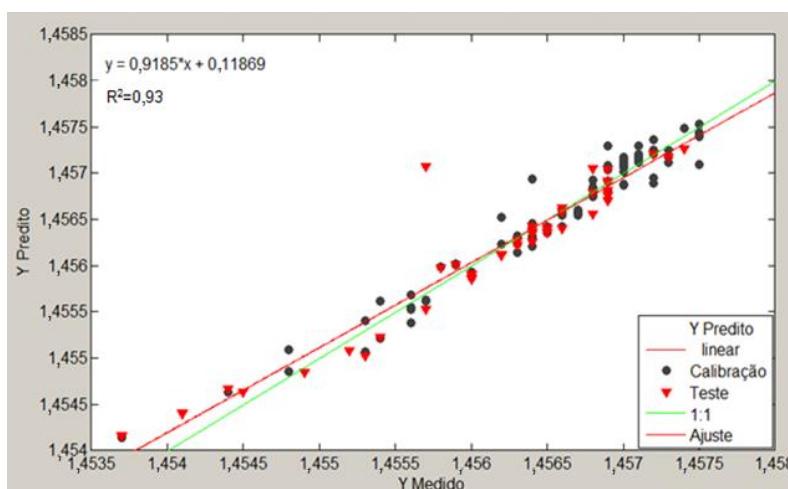


Figura 3 – Gráfico do Y previsto *versus* Y medido para o índice de refração.

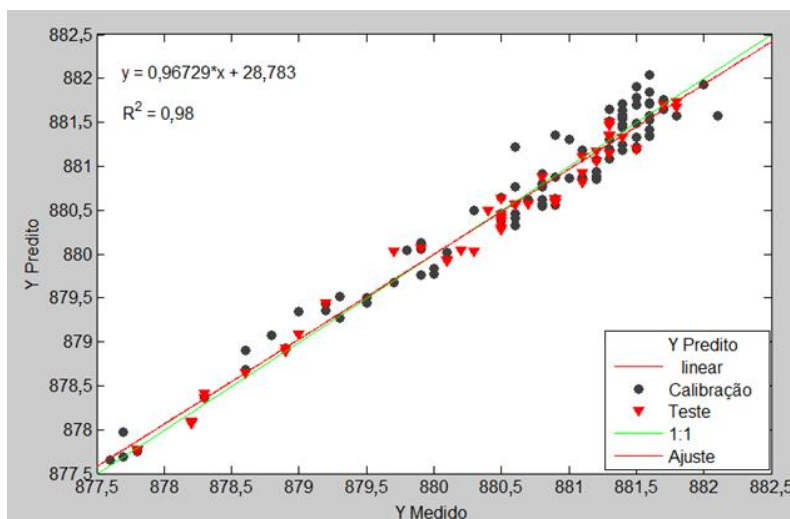


Figura 4 – Gráfico do Y previsto *versus* Y medido para a massa específica.

Dos gráficos apresentados nas Figuras 3 e 4, podem ser obtidas informações relevantes sobre os modelos para previsão do índice de refração e da massa específica utilizando espectros de Mid-IR.

O desempenho do modelo de calibração multivariada foi avaliado a partir dos baixos valores de erro e do coeficiente de determinação da previsão (R^2_{Pred}). Assim, avaliando o ajuste dos modelos (Figuras 3 e 4), ao longo da correlação entre os valores de referência e os valores calculados com os modelos de previsão do conjunto, obtivemos excelentes coeficientes de determinação, $R^2_{\text{Pred}}=0,93$ e $0,98$, para os modelos de previsão do índice de refração e da massa específica, com somente três variáveis latentes e raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP) de $0,0003$ e $0,0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. Relembrando que neste estudo foram utilizados os espectros de Mid-IR, região entre 4001 a 600 cm^{-1} , para a previsão dessas propriedades para os puros e misturas de biodiesel. Além desse intervalo, não foram observadas informações espectrais relevantes.

Os resultados obtidos neste estudo para a massa específica utilizando espectros Mid-IR podem ser comparados a outros estudos similares encontrados na literatura, tais como o de Baptista *et al.* (2008) e Ferrão *et al.* (2011). Baptista *et al.* (2008) desenvolveram uma metodologia para a determinação da massa específica de misturas de biodiesel produzidos a partir de misturas de soja, palma, colza e óleo de fritura utilizando espectros de infravermelho próximo (NIR) na região entre 9.000 a 4.500 cm^{-1} , e com seis variáveis latentes conseguiram construir um modelo por PLS com RMSEP ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) igual a $0,0009$ e R^2_{Pred} de $0,99$. Ferrão *et al.* (2011) obtiveram com oito variáveis latentes um modelo de previsão de massa específica de misturas biodiesel/diesel por PLS utilizando espectros Mid-IR (4000 a 650 cm^{-1}) com RMSEP ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) igual a $0,0007$ e R^2_{Pred} igual a $0,99$, utilizando infravermelho próximo (NIR). O que comprova a eficiência de nosso estudo utilizando somente três variáveis latentes para obter um modelo de previsão para a massa específica, com baixo erro de predição e elevado coeficiente de predição quando comparado aos resultados obtidos pelos autores citados.

Para o índice de refração, os resultados obtidos neste estudo podem ser comparados a outros estudos equivalentes encontrados na literatura para previsão do índice de refração em óleos vegetais, tais como o de Pereira (2007). Este desenvolveu uma metodologia para a determinação índice de refração em quatro tipos de óleos vegetais (soja, milho, girassol e canola) utilizando espectros de NIR (6184 a 3068 cm^{-1}) e com três variáveis latentes conseguiram construir um modelo por PLS com RMSEP igual a 0,0006 e R^2_{Pred} de 0,83.

Neste estudo, a previsão do índice de refração para misturas de biodiesel foi realizada utilizando três variáveis latentes para construir modelos por PLS com RMSEP igual a 0,0003 e R^2_{Pred} 0,93, demonstrando a eficácia do modelo de previsão do índice de refração obtido por este trabalho.

5. CONCLUSÃO

Pode se concluir que para a previsão do índice de refração e da massa específica usando dados espectrais de infravermelho médio com modelagem PLS mostrou-se bastante adequado, pois forneceu baixos valores de erro de previsão e elevados coeficientes de determinação da predição. Estes resultados sugerem a possibilidade de utilizar os espectros de Mid-IR como um método substituto das medidas tradicionais, diminuindo o número de ensaios para determinação das propriedades e facilitando a obtenção destas em ambiente industrial.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CENPES (Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello) pelo auxílio financeiro ao projeto de pesquisa. A. S.L. agradece ao CNPq, ao Programa Prociência da UERJ e a FAPERJ pela bolsa de produtividade e apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº. 14 de maio de 2012. Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em: 21 de maio de 2012.
- BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40 °C and density at 15 °C of biodiesel. *Talanta*, v. 77, p. 144–151, 2008.
- CANCIAM, C. A. Aplicação da análise de regressão linear na estimativa do coeficiente de dilatação térmica dos ésteres palmitoleato de metila e oleato de metila. *Ver. Univ. Vale do Rio Verde*, v. 11, n. 1 (2013), p. 512-521, 2013.
- CARRARETTO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.; TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. *Energy*, v. 29, p. 2195-2211, 2004.
- DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production from vegetable oils

and fats. *Energ. Convers. Manag.*, v. 49, p. 125, 2008.

- FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, v. 70, p. 1, 1999.
- FERRÃO, M. F., VIERA, M. S., PAZOS, R. E. P., FACHINI, D. GERBASE, A. E., MARDER, L. Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions. *Fuel*, v. 90, p. 701–706, 2011.
- INNOCENTINI, M. D. M. O Processo de produção industrial do biodiesel. 7ª Jornada Científica da UFSCar. Estudo desenvolvido pelo LADEBIO da Universidade de Ribeirão Preto – UNEARP, 2007.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energ.*, v. 87, p. 1083, 2010.
- LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.*, v. 87, p. 883 - 890, 2006.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1596, 2009.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 11, p. 1300, 2007.
- PEREIRA, A. F. C. Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis. Dissertação (mestrado em química) - UFPB, João Pessoa, Paraíba, 2007.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Bicom bustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*, v. 32, p. 768, 2009.