

Método Verde para Determinação da Densidade de Blendas de Diesel/Biodiesel Através de FTIR-HATR e Regressão Multivariada.

Carla F. C. Ruschel (PG)^{1,*}, Chun T. Huang (IC)¹, Dimitros Samios (PQ)¹, Marco F. Ferrão (PQ)¹
E-mail: carlaruschel@gmail.com

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Cep: 91501-970.

Palavras Chave: *blendas de diesel/biodiesel, PLS, densidade, infravermelho, seleção de variáveis.*

Introdução

Os modelos desenvolvidos através de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) e suas variantes têm sido empregados para modelar, por exemplo, informações espectrais e de propriedades físico-químicas com objetivo de obter uma relação linear entre esses dados.

Neste estudo foram aplicados os seguintes modelos: mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), por exclusão (biPLS) e por sinergismo de intervalos (siPLS), para prever a propriedade densidade de blendas de diesel/biodiesel através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada horizontal (FTIR-HATR). Esta técnica espectroscópica pode fornecer resultados mais rápidos através de uma análise mais "limpa", empregando pequena quantidade de amostra, se comparado a da norma ABNT NBR 14065 utilizada como método padrão.

Resultados e Discussão

Para este estudo foram produzidos diferentes biodieseis a partir de óleo de soja comercial, óleo residual de fritura e gordura vegetal hidrogenada com metanol e etanol, seguindo a metodologia TDSP¹.

As blendas em estudo foram preparadas a partir de óleo diesel S500 e dos biodieseis, em várias proporções: 5, 10, 20, 50 e 75% de biodiesel, além do óleo diesel e do biodiesel puros. Posteriormente, foram adquiridos, em duplicata, os espectros de FTIR-HATR num espectrofotômetro Spectrum 400 Perkin Elmer, para cada blenda de 4000-650 cm⁻¹ e posteriormente foram obtidos os espectros médios. Os dados de FTIR foram modelados utilizando o software Matlab® e iPLSToolbox. No total foram utilizadas 55 amostras. Pelo algoritmo de Kennard-Stone² foram selecionados 35 espectros para o conjunto de calibração e 20 para o conjunto de previsão. Como pré-processamento, os dados foram centrados na média.

Os melhores resultados para os modelos iPLS, biPLS e siPLS utilizando 4, 8, 16, 32 e 64 intervalos são mostrados na Tabela 1.

Pode-se verificar que o modelo que apresentou o melhor resultado, no geral, foi o modelo biPLS onde o espectro foi dividido em 16 intervalos.

Tabela 1. Melhores modelos iPLS, biPLS e siPLS.

Modelo	Intervalo	V.L. [*]	RMSECV	RMSEC	RMSEP	R _{cv}
global		8	0,733	0,341	0,422	0,9974
i4cv	4	6	0,746	0,430	0,487	0,9973
bi16cv	15 16 6 11 5 14	7	0,771	0,318	0,377	0,9971
s3i32cv	23 28 31	6	0,510	0,347	0,527	0,9987

* número de variáveis latentes; cv=validação cruzada

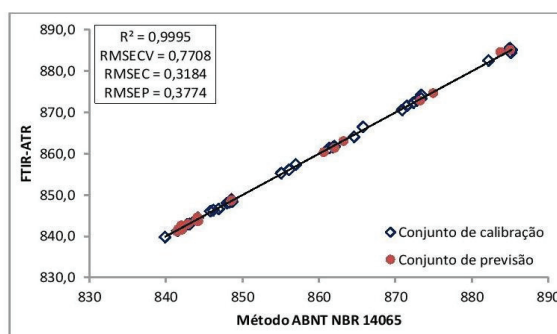


Figura 1. Valores previstos x referência da densidade para o melhor modelo empregando algoritmo siPLS.

O modelo bi16cv, apresentou o menor erro de previsão (RMSEP) e bom coeficiente de correlação (R_{cv}) combinando seis regiões espectrais do FTIR, dentre elas, as que compreendem sinais dos hidrocarbonetos do diesel, além da carbonila do éster (biodiesel), indicando a dependência da densidade tanto com o grau de insaturação quanto com o tamanho da cadeia carbônica.

Conclusões

A utilização de FTIR-HATR para análise da densidade de blendas de diesel/biodiesel resultou em modelos de regressão com seleção da(s) faixa(s) espectral(is) mais adequada(s), com potencialidades para desenvolvimento de novos métodos não destrutivos e pouca quantidade de amostra, em sintonia com a Química Analítica Verde.

Agradecimentos

Agradecimentos ao INCT-Bioanalítica, ao CNPq, ao CECOM e à REFAP.

¹ Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M. *Fuel Proc. Techn.* **2009**, 90, 599.

² Kennard, R.W.; Stone, L.A. *Technometrics*, **1969**, 11, 137.