

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

Carla F. C. Ruschel (PG)<sup>1,\*</sup>, Chun T. Huang (IC)<sup>1</sup>, Dimitros Samios (PQ)<sup>1</sup>, Marco F. Ferrão (PQ)<sup>1</sup>  
E-mail: [carlaruschel@gmail.com](mailto:carlaruschel@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Palavras Chave: blendas de diesel/biodiesel, PLS, densidade

## 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.

## Metodologia

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 TDSP<sup>1</sup>.

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<sup>-1</sup> e obtido 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-Stone<sup>2</sup> 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.

## Resultados e Discussão

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.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Tabela 1. Melhores modelos iPLS, biPLS e siPLS.

Modelo	Intervalo	V.L. <sup>*</sup>	RMSECV	RMSEC	RMSEP	R <sub>cv</sub>
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

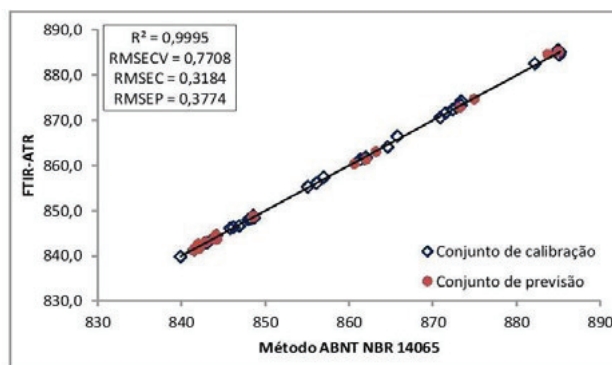


Figura 1. Valores previstos x referência da densidade para o melhor modelo empregando algoritmo siPLS.

O modelo bi16cv, apresentou o menor erro de previsão (RMSEP) e bom coeficiente de correlação (R<sub>cv</sub>) 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 CNPq, ao CECOM e à REFAP.

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

<sup>2</sup> Kennard, R.W.; Stone, L.A. *Technometrics*, **1969**, 11, 137

Secretarias Regionais SC, PR e RS