

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAR O TEOR DE BIODIESEL EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Beatriz Toson Orsi ¹; Renata Borges do Nascimento ²; Edmilson Renato de Castro ²

¹ Aluna de Iniciação Científica do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

² Professor(a) do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT).

Resumo. *Este artigo apresenta uma metodologia para análise de biodiesel em misturas reacionais, durante a preparação do biodiesel por transesterificação do óleo de soja, de forma rápida e não destrutiva, empregando a espectroscopia do infravermelho próximo (NIRS). Atualmente a metodologia predominante para análise de biodiesel é a cromatografia a gás que demanda em torno de 30 min para análise de uma única amostra. No entanto, o uso do NIR possibilita a realização da mesma análise em menos de 1 min. O artigo desenvolvido propõe uma metodologia para determinação de biodiesel durante uma reação de transesterificação. Um modelo de calibração foi desenvolvido a partir da simulação de uma reação de transesterificação, utilizando-se quantidades estequiométricas de cada reagente utilizado e produto formado. O modelo de calibração foi obtido utilizando a técnica de Partial Least Squares (PLS). Para validação do modelo, foram realizadas reações de transesterificação em batelada e os resultados foram comparados com o método via cromatografia a gás. Os resultados alcançados apresentaram valores de RMSEC (Erro médio quadrático da calibração) igual a 1,67 %, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9974. O RMSEP (Erro médio quadrático da validação) foi de 1,77 % acompanhado por um R^2 de 0,9980. Esses resultados indicam um ajuste satisfatório do modelo.*

Introdução

Com a crescente demanda por fontes de energia mais sustentáveis, o biodiesel tem emergido como uma alternativa para substituir os combustíveis fósseis tradicionais e auxiliar na diminuição da emissão de gases de efeito estufa. Este biocombustível geralmente é obtido a partir de uma reação de transesterificação e, nesse processo, os triglicerídeos presentes em fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, reagem com um álcool metílico ou etílico, produzindo biodiesel (éster) e glicerina. (Suarez, P. A., et al., 2009).

De acordo com a resolução nº16 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a partir de abril de 2023 a taxa obrigatória de adição de biodiesel em diesel comercial, em território brasileiro, aumentou para 12 % e espera-se que até 2026 esta porcentagem seja de 15 %. Sendo assim, para avaliar e garantir a qualidade da mistura, torna-se necessário a criação de métodos analíticos, rápidos e precisos para quantificar o teor do biodiesel em diversos meios, como em diesel por exemplo e durante a sua produção, (CNPE, 2023).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) em conjunto com a quimiometria tem sido reconhecida como uma técnica analítica promissora para quantificar o biodiesel a partir da obtenção e da análise de espectros de absorvância. A região do infravermelho próximo (750 nm – 2500 nm) é altamente sensível às ligações químicas orgânicas (ligações que apresentam alta energia como C-H, N-H, O-H e S-H), proporcionando um método rápido e não destrutível para avaliar misturas complexas como o biodiesel (éster etílico ou metílico), (Pasquini, C., 2018).

Alguns dos primeiros trabalhos desenvolvidos com o uso da espectroscopia NIR foram os de Karl Norris, nos Estados Unidos. O trabalho pioneiro de Norris possibilitou a determinação da umidade na farinha de trigo através da correlação do teor de água e a diferença de absorvância entre dois comprimentos de onda, com a intenção de corrigir efeitos de espalhamento da radiação e auxiliar no problema da falta de seletividade de informações

analíticas dos espectros NIR. Assim, os estudos conduzidos por Karl destacaram a necessidade de abordagens matemáticas e técnicas quimiométricas para análise dos espectros NIR (Hart; N., 1965; Bengera; N., 1968).

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define a quimiometria como a ciência que relaciona medições feitas em um sistema ou processo químico com o estado do sistema por meio da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos (Hibbert, 2016). Um dos tipos de métodos quimiométricos utilizados em espectros NIR é a calibração multivariada e, os principais métodos desta calibração são: regressão linear múltipla (RLM), regressão em componentes principais (PCR, principal component regression) e mínimos quadrados parciais (PLS, partial least squares).

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é um método de calibração multivariada que utiliza a técnica de análise de componentes principais para a redução da dimensionalidade do conjunto de dados para posterior correlação entre os espectros (matriz X) e as propriedades de interesse (matriz Y). Quando existe apenas uma propriedade em estudo, y é um vetor e, neste caso, o método é denominado PLS 1. A propriedade de interesse muitas vezes é a concentração de um analito, porém não se limita somente a esta, podendo até mesmo abranger propriedades físico-químicas, tais como densidade e viscosidade, as quais são relacionadas a composição da amostra. (Souza, A. M., et al., 2013).

Uma das metodologias confiáveis já utilizadas para a avaliação da qualidade do biodiesel é a cromatografia a gás (CG), para a determinação de biodiesel em uma única amostra, são necessários aproximadamente 30 min. Com a espectroscopia NIR e um modelo de calibração definido, é possível realizar a quantificação do biodiesel em amostra (considerando as mesmas condições para comparação) em menos de um minuto, otimizando assim o tempo de análise.

Este relatório, portanto, visa descrever o desenvolvimento de um método analítico via NIRS para análise de biodiesel em uma mistura reacional de transesterificação de óleo de soja, de forma rápida e precisa. Serão apresentados os procedimentos experimentais adotados para a aquisição dos dados, o processo de calibração e a validação dos resultados obtidos durante o período de pesquisa.

Materiais e Métodos

Materiais

Os pontos que constituíram a curva de calibração foram formados por glicerina, biodiesel padrão (com concentrações de 76 % e 95 %), álcool metílico, solução alcoólica de sódio metálico (metóxido de sódio em metanol) e óleo de soja in natura. Após a junção de todos os reagentes, as amostras apresentaram turbidez, o que poderia ocasionar desvios e interferências na leitura através do NIRS. Portanto, se fez necessário o uso de um solvente. Para a escolha do solvente mais adequado, foram realizados testes utilizando hexano, heptano e ciclohexanol. As duas primeiras opções apresentaram amostras com mais de uma fase (condição que poderia causar interferências na leitura em NIRS), entretanto, o ciclohexanol proporcionou amostras mais homogêneas dentre os três e de fases únicas, sendo assim, o escolhido para o método.

As proporções dos reagentes em cada ponto da curva foram calculadas de forma estequiométrica, simulando a formação de produto e consumo de reagentes em uma reação de produção de biodiesel e são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Foram utilizados dois tipos de biodiesel, o primeiro foi doado pela empresa DN, que possui 76 % de pureza. Um outro biodiesel foi preparado no laboratório de micro-ondas do IMT, em sistema batelada e purificado posteriormente, com pureza de 95 %. Não foi utilizado um biodiesel padrão devido ao seu alto custo. A Tabela 1 apresenta os valores utilizados para a comparação das curvas com biodiesel 76 % e 95 %,

Tabela 1 – Massas utilizadas para a produção dos pontos da curva de calibração com biodiesel 76%

Ponto	Óleo (g)	Metanol (g)	Glicerina (g)	Metóxido (g)	Biodiesel (g)	Amostra (g)
0	12,0018	1,3200	0,0000	0,1390	0,0000	3,0017
1	10,8119	1,1930	0,1576	0,1333	1,2128	3,0259
2	9,6024	1,0902	0,2594	0,1969	2,4207	3,0119
3	8,4070	1,9219	0,3816	0,1391	3,6236	3,0098
4	7,2058	0,7984	0,5476	0,1351	4,8331	3,0228
5	6,0064	0,6600	0,6254	0,1367	6,0350	3,0167
6	4,8038	0,5416	0,7697	0,1309	7,2474	3,0066
7	3,6160	0,4654	0,8935	0,1290	8,4506	3,0032
8	2,4058	0,2610	1,0202	0,1300	9,6568	3,0097
9	1,2244	0,1290	1,1387	0,1396	10,8531	3,0083
10	0,6022	0,0767	1,2104	0,1555	11,4680	3,0192
11	0,0000	0,0000	1,2580	0,1595	12,0626	3,0148

Tabela 2 - Massas utilizadas para a produção dos pontos da curva de calibração com biodiesel 95%

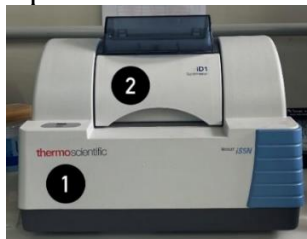
Ponto	Óleo (g)	Metanol (g)	Glicerina (g)	Metóxido (g)	Biodiesel (g)	Amostra (g)
0	12,0050	1,3035	0,0000	0,1570	0,0000	3,0146
1	10,8058	1,1997	0,1411	0,1545	1,2120	3,0009
2	9,6158	1,0673	0,2497	0,1526	2,4211	3,0082
3	8,4162	0,9302	0,4038	0,1636	3,6248	3,0194
4	7,2110	0,7952	0,5149	0,1541	4,8275	3,0180
5	6,0219	0,6615	0,6036	0,1640	6,0038	3,0071
6	4,8033	0,5336	0,7596	0,1521	7,2514	3,0157
7	3,6056	0,4018	0,9053	0,1570	8,4440	3,0104
8	2,4037	0,2699	1,0187	0,1492	9,6522	3,0177
9	1,2048	0,1357	1,2149	0,1617	10,8067	3,0146
10	0,6080	0,0712	1,2147	0,1567	11,4609	3,0096
11	0,0000	0,0000	1,3132	0,1540	12,1143	3,0013

As vidrarias e equipamentos utilizados nesta pesquisa foram os seguintes: balão volumétrico de 10 mL com tampa, pipetas de vidro, béquer de vidro de diversos volumes, cubeta de quartzo, balança analítica Shimadzu modelo AY220, espectrômetro do infravermelho próximo Thermo Scientific modelo Nicolet iS5N FT-NIR, com a descrição apresentada na tabela 3, acessório Thermo Fisher iD1 Transmission (Figura 1), cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo 2030 (Figura 2), vials de 2 mL.

Tabela 3 – Descrição dos parâmetros do método

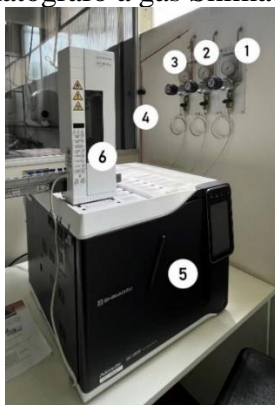
Número de scans	64
Formato final	absorbância
Correções	Nenhuma
Software de aquisição dos espectros	OMINIC™ (Thermo Fischer Scientific)
Software de análise estatística	TQ Analyst

Figura 1 – Espectrômetro Nicolet iS5N FT-NIR



(1) Espectrômetro Nicolet iS5N FT-NIR; (2) acessório iD1 Transmission

Figura 2 - Cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo 2030



(1) Gás hidrogênio; (2) Ar sintético; (3) Gás hélio; (4) Válvula reguladora de pressão para controle do fluxo gasoso; (5) Forno com coluna polar (Carbowax); (6) Injetor de amostra.

Na análise por cromatografia a gás a fase móvel utilizada foi o gás hélio em uma coluna polar com fase estacionária em polietilenoglicol. A Tabela 4 apresenta as condições de rampa de temperatura utilizadas e as demais informações necessárias para a aplicação do método analítico por cromatografia a gás.

Tabela 4 – Condições nominais de execução do método analítico cromatográfico.

Volume de Amostra	0,1 μ L
Temperatura do injetor e detector	250 °C
Temperatura inicial	120 °C por 2 min
Rampa	10 °C/min até 180 °C, 3 min 5 °C/min até 230 °C, 2 min
Tempo total da corrida	23 min
Split	1:50

Métodos

O procedimento foi iniciado com a preparação do ponto 0 em um béquer de 50 mL, no qual todos os componentes foram adicionados seguindo as proporções indicadas na Tabela 1. Após a pesagem, a mistura foi homogeneizada e, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur de vidro, foram transferidos para um balão volumétrico de 10 mL, aproximadamente 3,0 g da mistura. O balão então foi completado até o menisco com ciclohexanol e homogeneizado.

Com o NIRS previamente ligado, foi realizada uma leitura da cubeta vazia (background), em seguida, a ambientação da cubeta com uma pequena parte da solução e, por fim, a leitura da amostra através do software OMNIC. Para isso, a mesma foi posicionada no NIRS e submetida a 3 leituras na mesma cubeta, o conteúdo então foi descartado e outra amostra da mesma solução foi adicionada e igualmente submetida a 3 leituras. Esse procedimento foi repetido para todos os pontos das tabelas 1 e 2.

Os espectros de absorvância obtidos através das leituras das amostras (representados nas figuras 3 e 4), foram convertidos em primeira derivada (figuras 5 e 6) para uma melhor precisão, diminuição de ruídos e eliminação de desvios. Após a conversão, os espectros foram transferidos para o software TQ Analyst, de modo que, para cada ponto foi atribuída uma porcentagem teórica de biodiesel, necessária para a calibração e a validação dos pontos na curva, utilizando as equações 1 e 2. Nas equações foram consideradas as concentrações de 76 % e 95 % para o biodiesel padrão utilizado, e os valores calculados estão apresentados nas tabelas 5 e 6.

Figura 3 – Espectros de absorvância das amostras com biodiesel 76 % (pontos 0 a 11).

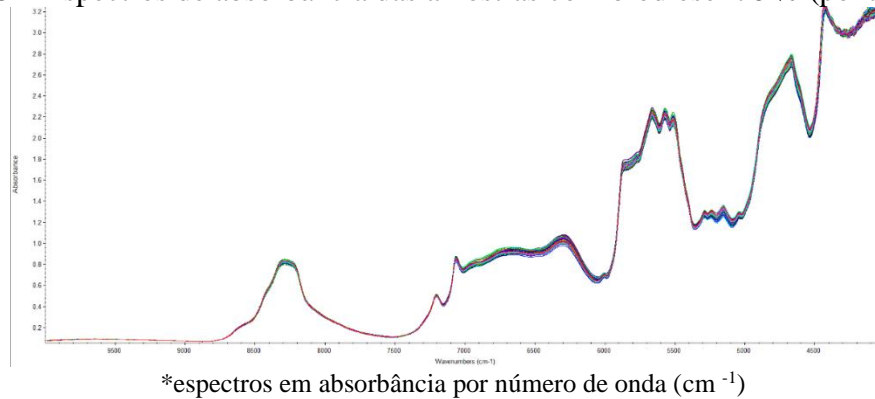


Figura 4 – Espectros de absorvância das amostras com biodiesel 95% (pontos 0 a 11).

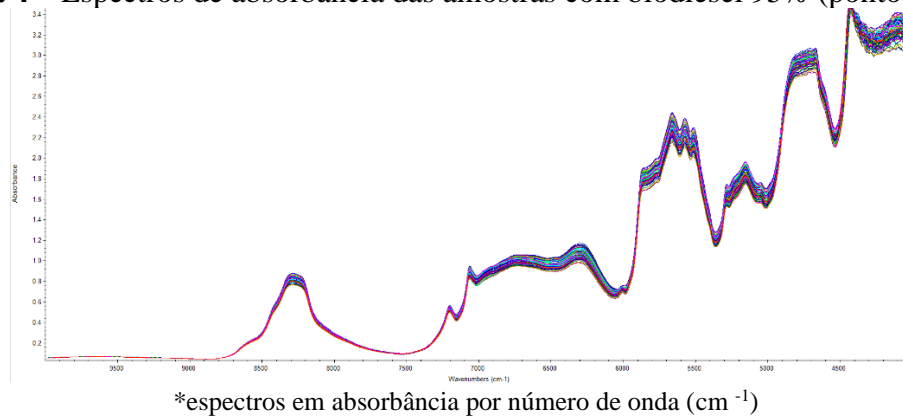


Figura 5 – Derivada dos espectros de absorvância das amostras com biodiesel 76% (pontos 0 a 11).

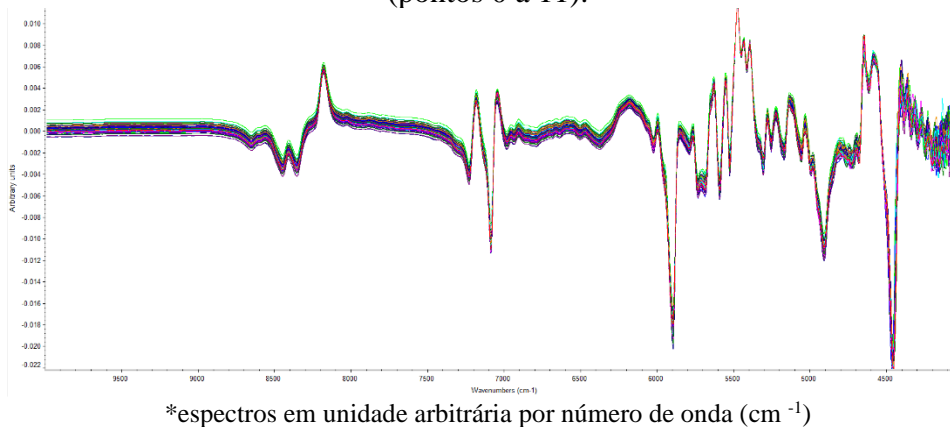
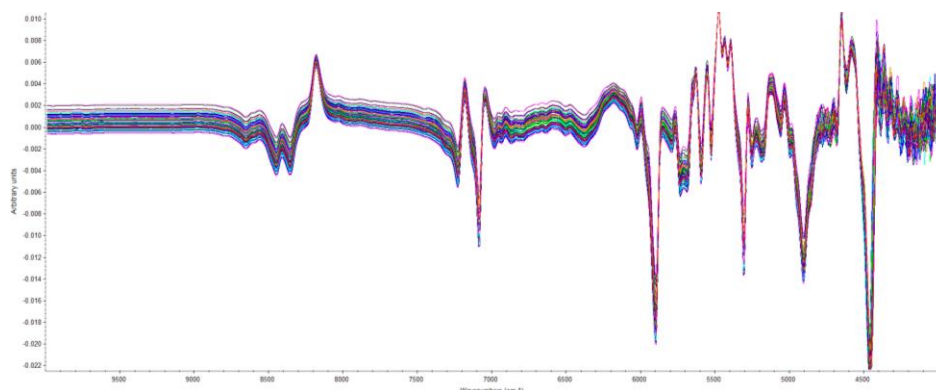


Figura 6 – Derivada dos espectros de absorvância das amostras com biodiesel 95% (pontos 0 a 11).



*espectros em unidade arbitrária por número de onda (cm⁻¹)

Após definir todas as configurações no software como o tipo de análise (Partial Least Squares PLS), regiões a serem analisadas, concentrações de referência para cada espectro, espectros utilizados para a calibração e validação (2 de validação para 4 de calibração), entre outros parâmetros, foi desenvolvido o modelo de calibração a partir dos espectros tratados, que são apresentadas nos resultados e discussões.

As equações 1 e 2 apresentam o cálculo para determinar a porcentagem de biodiesel.

$$\text{massa real de biodiesel} = \text{massa de biodiesel} \cdot \% \text{ de biodiesel} \quad (1)$$

$$\% \text{ biodiesel} = \frac{\text{massa real de biodiesel padrão}}{\text{massa total de amostra}} \quad (2)$$

Tabela 5 – Porcentagem teórica de biodiesel em cada ponto da curva com o biodiesel 76 %

Ponto	Massa total (g)	Massa biodiesel (g)	Massa real biodiesel 76% (g)	% Biodiesel
0	13,46	0,0000	0,0000	0,00
1	13,51	1,2128	0,9217	6,82
2	13,57	2,4207	1,8397	13,56
3	14,47	3,6236	2,7539	19,03
4	13,52	4,8331	3,6732	27,17
5	13,46	6,0350	4,5866	34,07
6	13,49	7,2474	5,5080	40,82
7	13,55	8,4506	6,4225	47,38
8	13,47	9,6568	7,3392	54,47
9	13,48	10,8531	8,2484	61,17
10	13,51	11,4680	8,7157	64,50
11	13,48	12,0626	9,1676	68,01

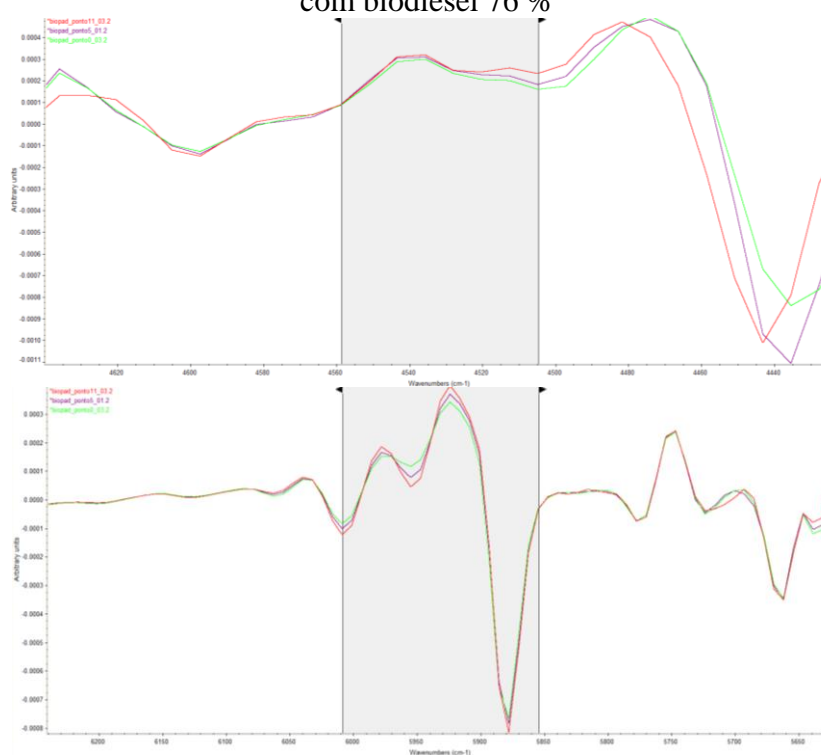
Tabela 6 – Porcentagem teórica de biodiesel em cada ponto da curva com o biodiesel 95 %

Ponto	Massa total (g)	Massa biodiesel (g)	Massa real biodiesel 95 % (g)	% Biodiesel
0	13,4655	0,0000	0,0000	0,00
1	13,5131	1,2120	1,1514	8,52
2	13,5065	2,4211	2,3000	17,03
3	13,5386	3,6248	3,4436	25,44
4	13,5027	4,8275	4,5861	33,96
5	13,4548	6,0038	5,7036	42,39

Ponto	Massa total (g)	Massa biodiesel (g)	Massa real biodiesel 95 % (g)	% Biodiesel
6	13,5000	7,2514	6,8888	51,03
7	13,5137	8,4440	8,0218	59,36
8	13,4937	9,6522	9,1696	67,95
9	13,5238	10,8067	10,2664	75,91
10	13,5115	11,4609	10,8879	80,58
11	13,5815	12,1143	11,5086	84,74

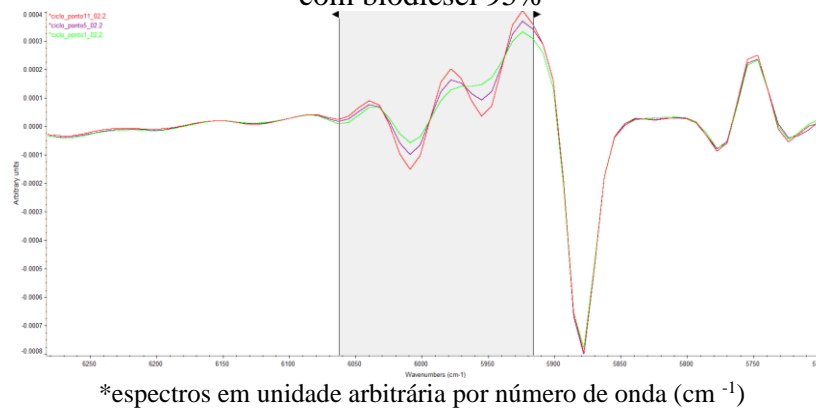
Para o desenvolvimento do modelo com o biodiesel 76 % foram utilizadas duas regiões dos espectros, a primeira com o número de onda entre 4 559 e 4 505 cm^{-1} e a segunda entre 6 009 a 5 855 cm^{-1} . Já para o modelo com o biodiesel de rendimento 95 % foi utilizada apenas a região de número de onda entre 6 063 e 5 917 cm^{-1} . Estas regiões foram sugestões do software TQ Analyst, que analisa o comportamento do espectro de acordo com a variável de interesse para definir a região (neste caso, o aumento da concentração a cada ponto), e estão indicadas abaixo nas figuras 7 e 8.

Figura 7 – Regiões seleccionadas dos espectros para construção do modelo de calibração para com biodiesel 76 %



*espectros em unidade arbitrária por número de onda (cm^{-1})

Figura 8 – Regiões selecionadas dos espectros para construção do modelo de calibração para com biodiesel 95%



Para os testes em batelada, que foram utilizados para validação externa, as quantidades de reagentes para a reação são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Massa dos reagentes e de catalisador utilizadas na produção de biodiesel em batelada.

Reagentes	Massa (g)
Óleo <i>in natura</i>	235,12
Álcool metílico	34,12
Metóxido de sódio	5,00

Resultados e Discussão

As curvas calibradas podem ser observadas nos gráficos gerados pelo próprio software TQ Analyst, que são expostos nas figuras 9 e 10.

Figura 9 – Modelo PLS obtido para o biodiesel padrão 76 %

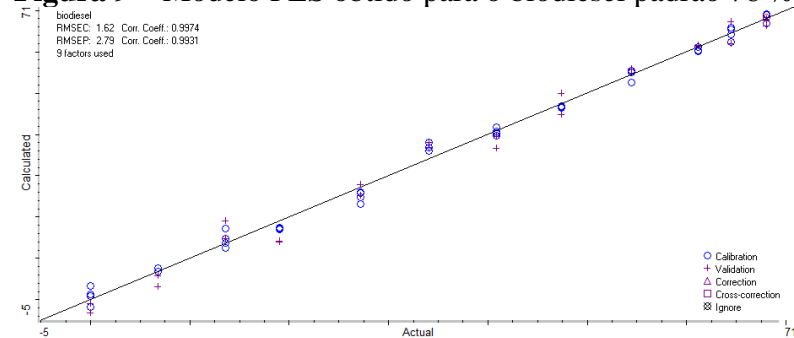
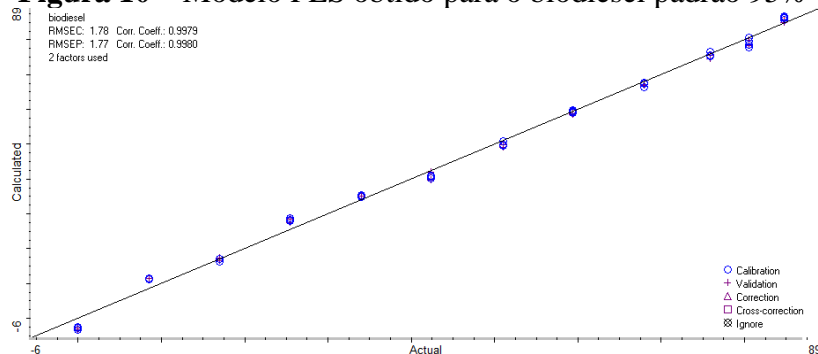


Figura 10 – Modelo PLS obtido para o biodiesel padrão 95%



Com base no modelo de calibração obtido, observa-se que houve um ajuste satisfatório, uma vez que os valores de RMSEC (erro médio quadrático da calibração) foram baixos apresentando valores de 1,6 % e 2,8 % respectivamente, para o biodiesel de 76 % e RMSEP (erro médio quadrático da predição) de 1,8 % para ambas as concentrações de biodiesel, 76 % e 95 %

Após a conclusão dos métodos, foi realizada uma validação externa na qual uma amostra pura de biodiesel, com concentração de 76%, foi analisada pelos dois modelos obtidos 76 % e 95 %. Os rendimentos estimados pelos modelos foram de respectivamente 68,63 % e 76,33 %. Assim, o primeiro método apresentou um erro percentual de 9,7 % em comparação ao valor estabelecido de 76 %, enquanto o segundo método atingiu-se um erro percentual de 0,43 %.

Para avaliar os resultados dos modelos de calibração, foram analisadas, através do NIRS e do cromatógrafo gasoso (CG), amostras de 3 produções de biodiesel em batelada. O CG foi escolhido como método comparativo pois apresenta confiabilidade em seus resultados, porém, por falta de um reagente necessário para a solução padrão utilizada na determinação da concentração do biodiesel por CG, os resultados obtidos por este método podem apresentar incertezas significativas. A Tabela 8 expõe os valores obtidos dos teores de biodiesel nas amostras coletadas.

Tabela 8– Resultados das análises realizadas no CG e no NIRS (76 % e 95 %).

Produção	Amostra	CG (%)	NIRS -	
			Método 76 % (%)	NIRS - Método 95 % (%)
1 ^a	1	2,09	-41,89	-19,49
	2	69,57	18,85	78,08
	3	94,05	25,00	88,79
	4	41,17	29,29	88,95
	5	78,89	31,64	90,70
	6	18,76	33,72	94,42
Continuação da Tabela 8 – Resultados das análises realizadas no CG.				
2 ^a	7	0,33	-19,30	-13,22
	8	46,86	27,54	63,64
	9	30,41	31,99	71,14
	10	40,00	36,52	74,63
	11	44,30	36,49	75,86
	12	41,26	36,40	73,96
3 ^a	13	0,48	-18,14	-14,85
	14	43,05	24,33	62,93
	15	34,68	28,02	67,61
	16	48,15	32,77	69,05
	17	26,17	28,27	71,03
	18	95,21	27,76	69,99

Conclusões

Foi possível desenvolver um modelo de calibração com base em amostras simuladas de uma reação de transesterificação de óleo de soja para obtenção de biodiesel. O modelo de calibração obtido apresentou um ajuste satisfatório, com valores de RMSEC (erro médio quadrático da calibração) de 1,6 % e RMSEP (erro médio quadrático da predição) de 2,8 % para o biodiesel de 76 % e para o biodiesel de 95 % obteve-se o valor de 1,8 % tanto para o RMSEC quanto o RMSEP.

Ao analisar uma amostra padrão de biodiesel de 76 % observou-se um erro percentual de 0,43 % ao utilizar o modelo para o biodiesel de 95 %, evidenciando a robustez do modelo.

Na análise das amostras de uma batelada de produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja, comparando o método cromatográfico com o modelo desenvolvido, foi verificado uma diferença significativa. Essa disparidade pode ser atribuída à ausência de um dos reagentes para determinação da concentração do biodiesel por cromatografia a gás.

Referências Bibliográficas

- Bengera, I.; Norris, K. H. (1968) Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products. *Journal of Food Science*, **33**, 64-67.
- Brasil. Conselho Nacional. Resolução Nº 17, de 21 de março de 2023. Evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, 03/2023
- Hart, J. H.; Norris, K. H. (1965) Direct spectrophotometric determination of moisture content of grain and seeds. Humidity and moisture, principles and methods of measuring moisture in liquid and solids. *Reinhold Publishing Co.*, **4**, 19-25.
- Hibbert, David B. (2016) *Vocabulary of concepts and terms in chemometrics*. Nº 4. *Pure and Applied Chemistry*, **88**, 407-443.
- Pasquini, Celio. (2018) Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives—A review. *Analytica chimica acta* **1026**, 8-36.
- Souza, A.M.D., Breitzkreitz, M.C., Filgueiras, P.R., Rohwedder, J.J.R. and Poppi, R.J., (2013) Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. *Química Nova*, **36**, 1057-1065.
- Suarez, P. A., Santos, A. L., Rodrigues, J. P., & Alves, M. B. (2009). Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química nova*, **32**, 768-775.
- Tibola, C.; Salet E. P.; Medeiros, M. L.; Ferreira S.; Oliveira, M. A. (2018) *Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar indicadores de qualidade tecnológica e contaminantes em grãos*. Embrapa: Brasília, Brasil.