

Classificação de Bioquerosene de buriti em querosene de Aviação utilizando MIR-ATR e o método quimiométrico PLS-DA

Rodrigo F. Santos¹; Gabriel R. Palazzo¹; Lucas G. Costa¹; Waldomiro B. Neto¹.

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Av. João Naves de Ávila 2121, Bloco 30, Uberlândia – MG.

Palavras-Chave: Biocombustível; Análise discriminante.

Introdução

O bioquerosene é um combustível renovável, considerado uma alternativa sustentável ao querosene de aviação tradicional, devido às suas propriedades semelhantes. Ele é obtido de matérias-primas vegetais, como o óleo de palmáceas, e contribui para a diversificação da matriz energética e a redução das emissões de carbono. A caracterização e classificação do bioquerosene são essenciais para garantir sua qualidade e desempenho.

Este estudo explora o uso do método de análise discriminante por quadrados mínimos parciais (PLS-DA), combinada com a espectroscopia no infra vermelho médio com refletância total atenuada (MIR-ATR), como ferramentas analíticas para a classificação do bioquerosene de buriti em misturas com querosene de aviação, quanto a concentração de bioquerosene presente nas amostras. O método PLS-DA permite discriminar de forma eficiente amostras com base em dados espectrais fornecidos pelo MIR-ATR, possibilitando uma análise rápida e não destrutiva.

Os resultados demonstram que a abordagem combinada PLS-DA e MIR-ATR proporciona uma classificação precisa do bioquerosene de buriti, sendo uma ferramenta promissora para a indústria de biocombustíveis. Isso pode melhorar significativamente os processos de controle de qualidade e otimização da produção de bioquerosene, promovendo maior confiança no uso comercial deste biocombustível.

O óleo de buriti é extraído dos frutos da prensagem dos frutos (*Mauritia flexuosa*), uma planta nativa da Américas Central e do Sul, amplamente cultivada em regiões tropicais. Essa palmeira tem alta produtividade de óleo, com aproximadamente 78% de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo usada em diversas aplicações industriais, como biocombustíveis, cosméticos e alimentos. A versatilidade e alta produtividade do óleo de buriti fazem dele uma matéria-prima promissora para a produção de bioquerosene.

A substituição parcial do querosene de aviação pelo bioquerosene oferece benefícios ambientais ao reduzir as emissões de gases de efeito estufa. No entanto, o uso de misturas que não seguem normas regulamentares, como a adição de bioquerosene em até 50% volume/volume, gera preocupações, assim, o monitoramento adequado dessas misturas é essencial para garantir sua conformidade segundo a Agência nacional do petróleo (ANP).

O desenvolvimento de métodos analíticos que sejam diretos, de fácil interpretação e com alta precisão preditiva é crucial. Como o bioquerosene é um combustível relativamente novo, existe uma demanda crescente por métodos capazes de realizar análises precisas de suas misturas com querosene de aviação. Neste trabalho, utilizamos a técnica de espectroscopia no infravermelho médio (MIR), associada à calibração multivariada por PLS-DA, para classificar corretamente o bioquerosene proveniente de óleo de buriti com querosene de aviação. Essa abordagem segue a norma ABNT NBR 15216, que estabelece parâmetros para a qualidade do

bioquerosene. O PLS-DA, amplamente utilizado para precisão dos resultados informações relevantes de dados espectrais.

Atualmente, não há publicações que documentem o uso de PLS-DA para classificar o teor de bioquerosene de buriti em misturas com querosene. Este estudo propõe uma abordagem inovadora ao utilizar a espectroscopia no infravermelho médio em combinação com o PLS-DA para desenvolver um método robusto, capaz de classificar o teor de bioquerosene derivado de óleo de buriti em misturas com querosene de aviação de forma eficiente.

Objetivos:

O objetivo deste estudo é desenvolver e validar um método analítico baseado na combinação de PLS-DA e espectroscopia MIR-ATR para a classificação do bioquerosene de buriti em misturas com o querosene de aviação. A metodologia proposta utilizando MIR-ATR e juntamente com a técnica quimiométrica PLS-DA busca fornecer uma ferramenta eficaz para a análise de misturas de querosene com bioquerosene, otimizando os processos de controle de qualidade e contribuindo para a sustentabilidade no setor de combustíveis.

Justificativa:

A relevância deste trabalho está na necessidade de alternativas energéticas no setor de aviação, um dos maiores emissores de gases de efeito estufa. O bioquerosene, por ser produzido a partir de matérias-primas como o óleo de palmiste, é uma solução promissora para essa transição. Entretanto, para garantir sua viabilidade comercial e regulamentar, é crucial desenvolver métodos analíticos capazes de avaliar sua qualidade e conformidade.

A produção de bioquerosene a partir de óleo de buriti também pode promover o desenvolvimento sustentável nas regiões tropicais onde a palmeira é cultivada, gerando oportunidades econômicas para as comunidades locais e contribuindo para a preservação ambiental.

Substituindo gradualmente o querosene de aviação por bioquerosene também favorece a transição para uma economia de baixo carbono, alinhada às metas globais de redução de emissões. O desenvolvimento de metodologias analíticas robustas, como a proposta neste estudo, é fundamental para garantir a qualidade e segurança nas operações com bioquerosene.

Material e Métodos

Para a produção do bioquerosene utilizou-se o óleo de buriti foi adquirido de empresas que o comercializam para uso industrial, em recipientes de 1000 ml. O processo de produção do bioquerosene metílico ocorreu no Laboratório de Biocombustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Produção de Biodiesel: A primeira etapa envolveu uma transesterificação ácida, utilizando 100 g de óleo bruto, 100 g de metanol e 3 g de ácido sulfúrico, em uma solução aquecida a 90 °C por 2 horas, sob agitação magnética e refluxo. Após o processo, a solução foi levada ao rotaevaporador para remover o metanol. A segunda etapa consistiu em uma catálise básica, utilizando 100 g de óleo, 30 g de metanol e 1,17 g de KOH. A mistura foi aquecida a 55 °C por 120 minutos em refluxo e, após resfriamento, a fase inferior foi removida. O biodiesel foi lavado com água quente (80 °C) por cinco vezes, retirando-se subprodutos como álcool e catalisador. Por fim, o produto foi levado ao rotaevaporador a 400 mmHg, 100 rpm e 80 °C.

Produção do Bioquerosene: Para a obtenção do bioquerosene, realizou-se destilação fracionada do biodiesel. Na destilação utilizou uma manta acoplado a uma coluna Vigreux de

150 mm e um balão volumétrico de 100 ml, isolada com manta de fibra cerâmica e papel alumínio. A extração dos ésteres leves começou com a base a 180 °C e a saída da coluna a 120 °C.

Preparo das Amostras: As amostras foram preparadas à temperatura ambiente (26 ± 2 °C) usando uma balança analítica. Foram adicionadas alíquotas de bioquerosene e querosene em frascos de 5 mL, com concentrações variando de 1,00% a 70,00% (v/v). Utilizaram-se 45 amostras para calibração e 35 para previsão, totalizando 400 espectros.

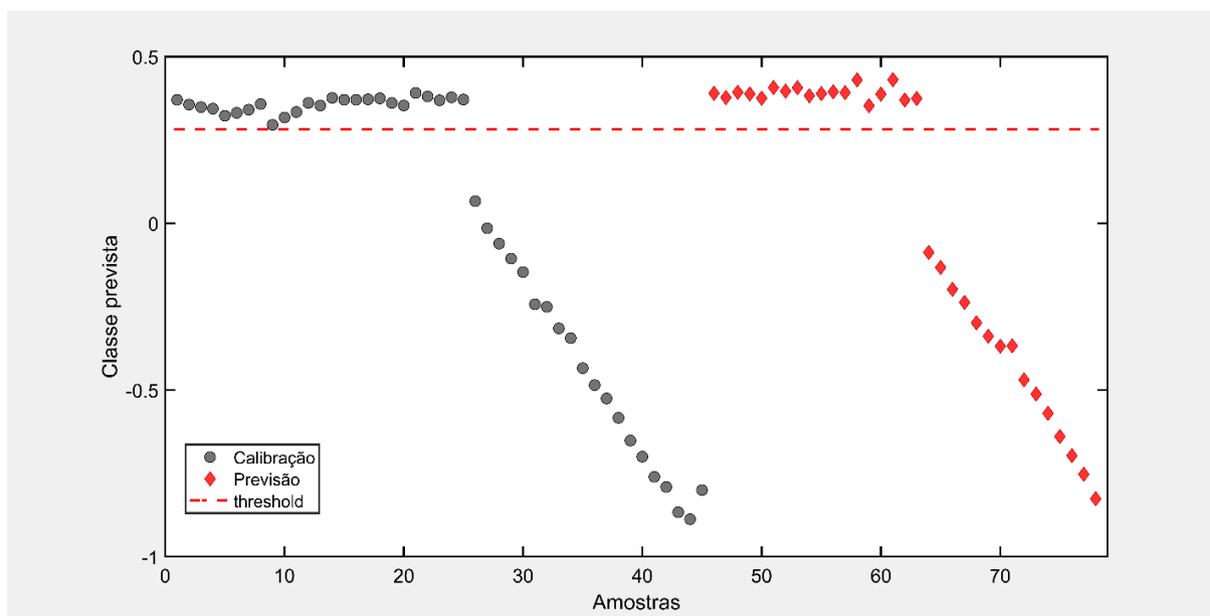
Aquisição de Dados Espectrais: Os espectros FT-MIR foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, na região de 4000 a 600 cm^{-1} , com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Os dados foram processados no MATLAB R2021a, com correção da linha de base e corte da região espectral sem informações relevantes.

Análise Quimiométrica: Os modelos PLS-DA foram construídos usando o ambiente MATLAB® versão R2021a (Mathworks Inc.) juntamente com software PLS-Toolbox® versão 9.2 (Eigenvetor Research). com 80 amostras analisadas para cada óleo em quintuplicatas (totalizando 400 espectros), 25 amostras de 1,00% a 50% (v/v) pertencentes a classe 1 ou a classe de interesse e 20 amostras de 55,00 a 70,00% (v/v) pertencentes a classe 0 ou seja a de não interesse, essas amostras foram utilizadas para o conjunto de treinamento (totalizando 45) e 20 amostras de 1,00% a 50% (v/v) pertencentes a classe 1 ou a classe de interesse e 15 amostras 55,00 a 70,00% (v/v) pertencentes a classe 0 ou seja a de não interesse, essas amostras foram utilizadas para o conjunto de teste (totalizando 35). Os dados espectrais foram organizados numa matriz de dados X.

Resultados e Discussão

No gráfico de estimativas feita do modelo PLS-Da, feito para a amostra de buriti observa que as amostras do conjunto de treinamento são (●) e de teste (◆) que pertencem à classe de interesse estão acima do *threshold*, (linha tracejada) separando-se das amostras do conjunto de treinamento (●) e de teste (◆) da classe não de interesse que estão abaixo do *threshold*, como mostras a figura a seguir.

Figura 1: Gráfico do resultado do modelo PLS-DA, para as misturas de querosene mais o bioquerosene.



Fonte: autor

Para a amostra de buriti foram utilizados um conjunto na etapa de calibração onde preparou 25 amostras contendo até 50 por cento volume/volume de bioquerosene classificadas como sendo as amostras de interesse, ou seja, pertencentes a classe 1 e 20 amostras contendo de 55 a 70 por cento volume/volume de bioquerosene pertencentes a classe de não interesse onde se atribui o valor de 0.

Na etapa de previsão foi utilizado 20 amostras como sendo pertencentes a classe 1 ou seja a de interesse contendo uma concentração de bioquerosene de até 50 por cento volume/volume e 15 amostras pertencentes a classe 0 ou seja a de não interesse contendo de 55 a 70 por cento volume/volume de bioquerosene.

O modelo PLS-DA para a amostra de buriti foi validado usando as amostras do conjunto de teste os resultados dos parâmetros de classificação estão apresentados na Tabela a seguir.

Parâmetros de classificação obtidos para o modelo PLS-DA de Buriti.

Parâmetros	Valores do modelo PLS-DA
RMSEC	0,59
RMSECV	0,64
RMSEP	0,55
Especificidade (Cal, CV, Prev)	1,0
Sensibilidade (Cal, CV, Prev)	1,0

Cal = calibração; CV = validação cruzada; Prev = previsão.

Os valores da sensibilidade e especificidade para o modelo PLS-DA para a amostra de buriti foi igual a 1 isso significando que o modelo foi classificado corretamente todas as amostras verdadeiras positivas e verdadeiras negativas, respectivamente.

A tabela de confusão do modelo PLS-DA para a amostra de buriti na qual se observa que as taxas de verdadeiros positivos (**vp**) e verdadeiros negativos (**vn**) foi de 100% e as taxas de falso positivo (**fp**) e falso negativo (**fn**) foi de 0% para os conjuntos de treinamento e de teste das amostras de bioquerosene de buriti. Isso significa que:

A eficiência nas etapas de treinamento e teste foi igual a 1 o que significa que o modelo PLS-DA apresenta um bom ajuste e alto desempenho, o coeficiente de Correlação de Matthew's também resultou 1 para ambas as etapas o que representa uma classificação perfeita.

Conclusões

A aplicação da técnica espectrometria no infravermelho médio associada ao método quimiométrico PLS-DA permitiu o desenvolvimento do método de classificação de bioquerosene de buriti utilizando apenas informações relevantes dos espectros de infravermelho das amostras. A eficiência do método foi avaliada com base nos parâmetros de exatidão, sensibilidade e especificidade que apresentaram classificação correta das amostras do conjunto de treinamento e conjunto de teste de 100% para o modelo PLS-DA. Demonstrando do que o método *multiclass* (PLS-DA) é extremamente confiável para a classificação de bioquerosene em querosene utilizado na aviação.

Os resultados quimiométricos obtidos no trabalho são de fácil interpretação e eficientes, fazendo com que sejam alternativas viáveis para serem implementados visando o controle rigoroso do querosene de aviação utilizados em aeronaves.

Os resultados de classificação para os modelos foram bastante satisfatórios sendo de 100% de classificação correta no PLS-DA.

De modo geral, o método PLS-DA forneceram resultados promissores e concordantes para fazer a classificação do bioquerosene em misturas com querosene de aviação podendo informar a qual classe o biocombustível se enquadra.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES-PROEX, pelo auxílio fornecido para a participação no 63º CBQ 2024, ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU) pelo suporte técnico e científico ao longo deste trabalho. Nosso sincero agradecimento também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa. Estendemos nossa gratidão à Petrobras Transporte S.A. (TRANSPETRO) pela parceria e fornecimento de materiais essenciais para a realização deste estudo.

Referências

POTT, A. Buriti – *Mauritia flexuosa* « Fauna e Flora do Cerrado. 2023. acesso em 15/05/2023. Disponível em: <https://cloud.cnpqg.embrapa.br/faunaeflora/plantas-uteis/buriti-mauritia-flexuosa/>. Acessado em: 26 jul. 2023.

FERREIRA, Maria Teresa Carvalho. Uso de FT-MIR e calibração multivariada por MCR-ALS e SVR na determinação do teor de bioquerosene de macaúba e palmiste em misturas com querosene de aviação. 2021. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.44>.

HARTER, Luiz Vitor Leonardi. Destilação Atmosférica de Biodieséis Derivados do Óleo da Amêndoa da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e do Palmiste (*Elaeis guineensis*) para Obtenção da Fração de Ésteres Leves para Uso em Misturas com o Querosene de Aviação. 2019. Universidade Federal de Uberlândia, 2019. DOI [10.14393/ufu.te.2019.2338](https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26887). Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26887>.