

Análise qualitativa de Bioquerosene de Aviação proveniente do óleo de buriti utilizando FT-MIR e o método quimiométrico DD-SIMCA

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: Analítica, Biocombustível, Quimiometria.

Introdução

A utilização de biocombustíveis na aviação tem ganhado destaque globalmente, refletindo uma busca por alternativas mais sustentáveis. No Brasil, a regulamentação dessa prática é estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, conforme a Lei nº 12.490/2011 e a Resolução nº 63 de 2014. O bioquerosene é definido como um combustível derivado de biomassa, podendo ser utilizado em turbinas de aeronaves, com um limite de adição de até 50% (v/v) ao querosene convencional. Esse avanço visa não apenas diversificar as fontes de energia.

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 vegetais, 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 trabalho explora o uso da análise quimiométrica Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes Direcionada pelos Dados, do inglês Data Driven-Soft Independent Modeling of Class Analogy, combinada com a espectroscopia Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR), como ferramentas analíticas avançadas para a classificação do bioquerosene de Buriti.

A metodologia empregando o método one class DD-SIMCA permite discriminar de forma eficiente amostras de bioquerosene com base em dados espectrais fornecidos pelo FT-MIR, possibilitando uma análise rápida e não destrutiva.

Os resultados demonstram que a abordagem combinada DD-SIMCA e FT-MIR proporciona uma classificação precisa do bioquerosene de palmiste, 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 América 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 palmiste 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%, gera preocupações. Assim, o monitoramento adequado dessas misturas é essencial para garantir sua conformidade.

O desenvolvimento de metodologias analíticas que sejam não invasivas, 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. Neste trabalho, utilizamos a técnica de espectroscopia no infravermelho médio (MIR), associada à calibração de classe única a técnica DD-SIMCA, para classificar corretamente o bioquerosene e suas misturas. Essa abordagem segue a norma ABNT NBR 15216, que estabelece parâmetros para a qualidade do bioquerosene. A técnica DD-SIMCA, foi amplamente utilizado para previsões e classificações, foi aplicado para melhorar a precisão dos resultados, com a vantagem da alta sensibilidade do MIR.

Objetivos:

O objetivo deste trabalho é desenvolver e aplicar uma metodologia analítica avançada, utilizando a espectroscopia no infravermelho médio (FT-MIR) combinada com a modelagem DD-SIMCA, para a caracterização e classificação do bioquerosene de buriti e suas misturas com querosene de aviação. A pesquisa visa garantir a conformidade e a qualidade do bioquerosene, promovendo seu uso seguro e eficiente na aviação, além de contribuir para a diversificação da matriz energética e a redução das emissões de gases de efeito estufa. A abordagem proposta busca também oferecer uma ferramenta não destrutiva e de fácil interpretação, capaz de atender às normas regulamentares vigentes e apoiar o desenvolvimento sustentável na indústria de biocombustíveis.

Justificativa:

A importância deste estudo reside na busca por alternativas energéticas no setor da aviação, que é um dos principais responsáveis pelas emissões de gases de efeito estufa. O bioquerosene, sendo renovável e obtido de matérias-primas como o óleo de buriti, representa uma opção promissora para essa mudança. Contudo, para que sua implementação comercial e regulamentação sejam bem-sucedidas, é essencial desenvolver métodos analíticos que assegurem sua qualidade e conformidade.

Tecnologias como FT-MIR e DD-SIMCA podem aprimorar o controle de qualidade, proporcionando uma análise mais eficiente e econômica em comparação com os métodos tradicionais. A produção de bioquerosene a partir do óleo de buriti também pode impulsionar o desenvolvimento sustentável nas regiões tropicais onde a palmeira é cultivada, criando oportunidades econômicas para as comunidades locais e ajudando na preservação ambiental.

A transição gradual do querosene convencional para o bioquerosene também apoia a mudança para uma economia de baixo carbono, alinhando-se às metas globais de redução de emissões. O desenvolvimento de metodologias analíticas sólidas, como as apresentadas neste trabalho, é crucial para assegurar a qualidade e a segurança na utilização do bioquerosene nas operações aéreas.

Material e Métodos

Para a produção 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 (H_2SO_4), 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 acoplado a uma coluna Vigreux de 150 mm, 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 DD-SIMCA foram construídos usando o ambiente MATLAB® versão R2021a (Mathworks Inc.) juntamente com software DD-SIMCA Tools, o DD-SIMCA é considerado um dos tipos de classificadores de uma classe mais utilizados como uma ferramenta de reconhecimento de padrões. Este algoritmo foi desenvolvido a partir da modificação do SIMCA, determinando se uma amostra pertence ou não à classe de interesse para cada classe de interesse, denominada de classe alvo, é construído um modelo de classificação. A classe de interesse é definida como sendo o conjunto representativo das amostras e participam tanto o conjunto de treinamento quanto do conjunto de teste.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos com a aplicação da técnica DD-SIMCA demonstraram um desempenho promissor na classificação do bioquerosene de buriti e suas misturas com querosene de aviação. A análise espectral utilizando a espectroscopia FT-MIR forneceu dados significativos que foram processados pela metodologia one class DD-SIMCA, permitindo a identificação eficiente das amostras, como mostra a tabela a seguir.

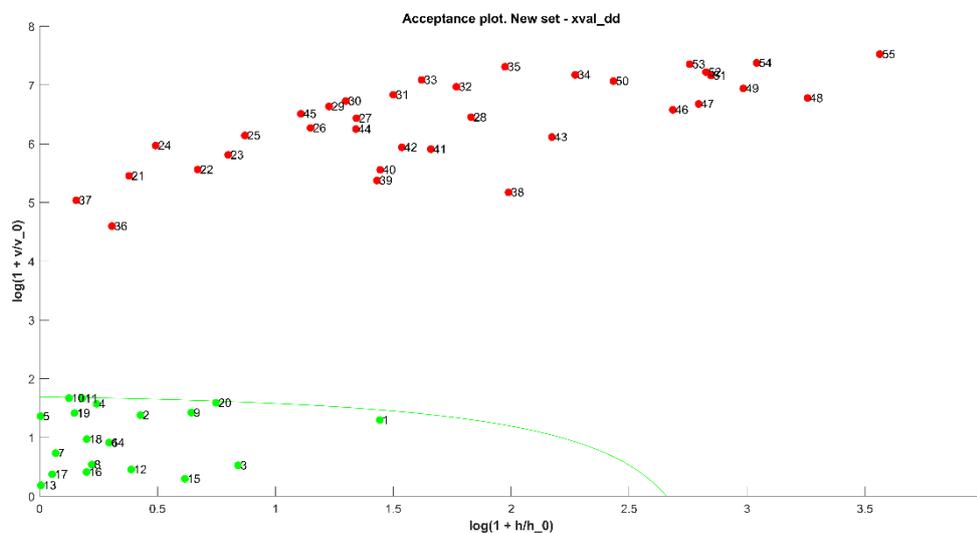
Tabela 1. Resultados do treinamento do modelo DD-SIMCA.

α	Componente Principal	Amostras	Extremos	Ponto fora da curva	Sensibilidade
0,01	2	55	0	0	1

A capacidade preditiva do modelo DD-SIMCA foi avaliada com um conjunto de teste composto por 20 amostras de bioquerosene de buriti com 50,00%(v/v) e 35 amostras com concentração entre 55,00 e 70,00%(v/v). A especificidade de predição foi 1, o que equivale a

dizer que todas as amostras do conjunto de teste foram classificadas corretamente em suas respectivas classes.

Figura 1: Gráfico do resultado do modelo DD-SIMCA, para o bioquerosene de buriti.



Fonte: autor

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 massa/massa e 35 amostras pertencentes a classe 0 ou seja a de não interesse contendo de 55 a 70 por cento massa/massa de bioquerosene.

Conclusões

A combinação da espectrometria no infravermelho médio com os métodos quimiométricos DD-SIMCA possibilitou o desenvolvimento de um método eficaz para a classificação das amostras de bioquerosene em misturas como querosene comercial, utilizando apenas informações relevantes dos espectros das amostras. A eficiência do método foi avaliada por meio de parâmetros como exatidão, sensibilidade e especificidade, que mostraram uma classificação correta de 100% tanto no conjunto de treinamento quanto no de teste para o modelo DD-SIMCA. Isso demonstra que o método one class DD-SIMCA é extremamente confiável para a classificação do bioquerosene em misturas com querosene de aviação.

Os métodos quimiométricos utilizados neste trabalho são de fácil interpretação e altamente eficientes, tornando-se alternativas viáveis para o controle rigoroso do querosene de aviação em aeronaves. A aplicação da espectroscopia no infravermelho médio (MIR), aliada ao DD-SIMCA, revelou-se uma abordagem promissora na classificação do biocombustível para aviação. O método desenvolvido foi confiável, robusto e simples de interpretar, permitindo a classificação de amostras de pacientes com câncer de próstata e amostras saudáveis.

Os resultados de classificação para o modelo DD-SIMCA foram altamente satisfatórios, alcançando 100% de acerto. A técnica de espectroscopia no infravermelho médio, combinada com calibração multivariada, demonstrou ser capaz de classificar o bioquerosene extraído do

buriti em mistura com querosene. Para ambas as etapas de amostras, os resultados de classificação do modelo DD-SIMCA foram consistentes, com 100% de precisão na classificação e previsão.

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.cnpqc.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. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/26887>.

Y.V. Zontov, O.Ye. Rodionova, S.V. Kucheryavskiy, A.L. Pomerantsev, DD-SIMCA – A MATLAB GUI tool for data driven SIMCA approach, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 167, 2017, Pages 23-28, ISSN 0169-7439, DOI:[10.1016/j.chemolab.2017.05.010](https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2017.05.010).