

UTILIZAÇÃO DO ALGORITMO K- MEANS PARA DETERMINAÇÃO DE CONTEÚDO DE ÓLEO VEGETAL HIDROTRATADO (HVO) EM DIESEL S10

Fabio de Sousa Santos¹, Toni Alex Reis Borges², Allan dos Santos Polidoro³, Eliete Costa Alves⁴, Elina Bastos Caramão³, Marcelo A. Moret⁴, Madson Moreira Nascimento⁴, Lillian Lefol Nani Guarieiro⁴

¹Doutorando em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial; Doutorado MCTI; fabio11@ba.estudante.senai.br. ²Instituto Federal da Bahia; Salvador-BA; ³ Universidade Tiradentes; Aracaju-SE; ⁴ Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; lillian.guarieiro@fieb.org.br.

RESUMO

Nos últimos anos, existe uma crescente inserção de conteúdo renovável em combustíveis fósseis, a composição de Diesel S10 possui 12% de biodiesel. Algumas operadoras estão incorporando ao Diesel S10 percentuais de óleo vegetal hidrotratado (HVO). As técnicas analíticas que visam determinar o conteúdo renovável no Diesel S10 são importantes para o controle da qualidade do combustível. A determinação do teor de HVO no Diesel S10 não é trivial, devidos as propriedades e composição de ambos os combustíveis serem semelhantes. Os métodos analíticos comuns não realizam a diferenciação exata de hidrocarbonetos pertencentes ao HVO e a combustíveis de origem fóssil. O objetivo desse trabalho é aplicar o algoritmo K-means em linguagem Python para determinar o percentual de HVO presente em Diesel S10. Os dados da cromatografia gasosa unidimensional foram utilizados no desenvolvimento do algoritmo que está realizando a determinação do teor de cada componente da mistura do HVO e Diesel S10.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo vegetal hidrotratado (HVO); Cromatografia gasosa unidimensional; Teor de HVO em diesel; Algoritmo K means.

1. INTRODUÇÃO

Ao se falar em tecnologias renováveis que estão relacionadas aos processos químicos, na geração de combustíveis, constata-se que, os recursos renováveis estão em constantes mudanças e sendo cada vez mais ampliados para a produção de combustíveis e biocombustíveis sendo assim importantes para que os impactos ambientais sejam minimizados. ¹Atualmente na linha de produção do diesel está sendo inserido um biocombustível denominado como HVO (óleo vegetal hidrotratado) onde esse combustível apresenta propriedades químicas muito semelhantes a do diesel onde o HVO é uma mistura de hidrocarbonetos renovável, completamente miscível com diesel, de baixa densidade, alto número de cetano (> 80), baixa concentração de compostos aromáticos e quase isento de sulfetos enquanto que o diesel é composto por hidrocarbonetos com cadeias carbônicas de 9 a 28 átomos de carbono. Determinar o teor de HVO (óleo vegetal hidrotratado) na mistura HVO/diesel é um desafio, pois os dois combustíveis são uma mistura de hidrocarbonetos muito semelhantes. ² Os métodos analíticos comuns não realizam a diferenciação exata de hidrocarbonetos pertencentes a HVO dos hidrocarbonetos pertencentes a combustíveis de origem fóssil. ¹

A semelhança entre as propriedades químicas destes combustíveis dificulta a identificação do teor de HVO presente no diesel, sendo que alguns estudos já existem e foram publicados na literatura que sugerem a utilização de técnicas como: a medição da quantidade de radiocarbono C14 na amostra. Sendo que esses métodos utilizados na medição de C14 podem ser divididos em dois grupos principais que são: a espectrometria de massa do acelerador (AMS) e a outra é a contagem de cintilação líquida (LSC) porém ambos os métodos têm uma precisão boa, mas são demorados e caros (Vrtiška e Šimácěk, 2016). ³

O algoritmo k-means é uma técnica popular de clustering em análise de dados e aprendizado de máquina. O R oferece várias funções para implementar o k-means, incluindo a função kmeans, que é amplamente usada pelos pesquisadores. "A técnica k-means é um algoritmo de clustering simples, mas poderoso, que é amplamente utilizado em análise de dados e aprendizado de máquina. A função kmeans no Python é uma ferramenta poderosa para executar o algoritmo k-means em seus dados. ⁴

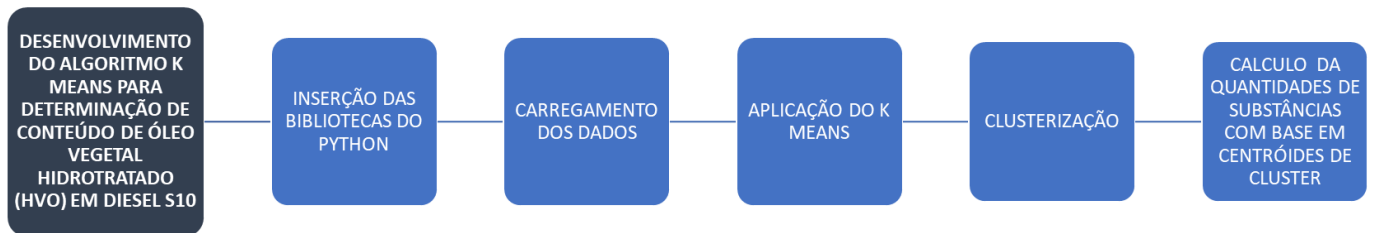
Este trabalho traz novas contribuições para o estado da arte e mostra que a técnica utilizada nesse projeto de pesquisa pode ser aplicada para automatizar o processo de determinação de teor de HVO no diesel mineral através da utilização do algoritmo K-means em Python visando o reconhecimento de amostras padrões, provando ser capaz de determinar o percentual de HVO em misturas HVO/diesel, podendo no futuro ser utilizado na determinação de componentes de outras misturas combustíveis e biocombustíveis.

2. METODOLOGIA

A determinação do teor de HVO presente no diesel S10 está estruturado de acordo com o Fluxograma apresentado na Figura 1. A proposta de técnica para determinar o percentual de HVO presente em Diesel S10 foi iniciada com a definição da técnica analítica para a caracterização da mistura de hidrocarbonetos

presentes em ambos os combustíveis. Uma vez definida a técnica analítica, amostras dos combustíveis puros e suas misturas foram preparadas, onde criou-se um banco de dados experimentais. Mediante os dados rotulados das amostras caracterizadas, foi desenvolvido um algoritmo utilizando o K-means na linguagem Python para a determinação do teor de HVO em Diesel S10. Como a precisão dos resultados não foi a ideal ficando na faixa de 85% a 95%, foi necessário aumentar o número de amostras com isso, ocorreu o preparo das novas amostras para a realização da análise cromatográfica unidimensional No Senai Cimatec, com a finalidade de coletar os dados e finalizar o desenvolvimento do algoritmo.

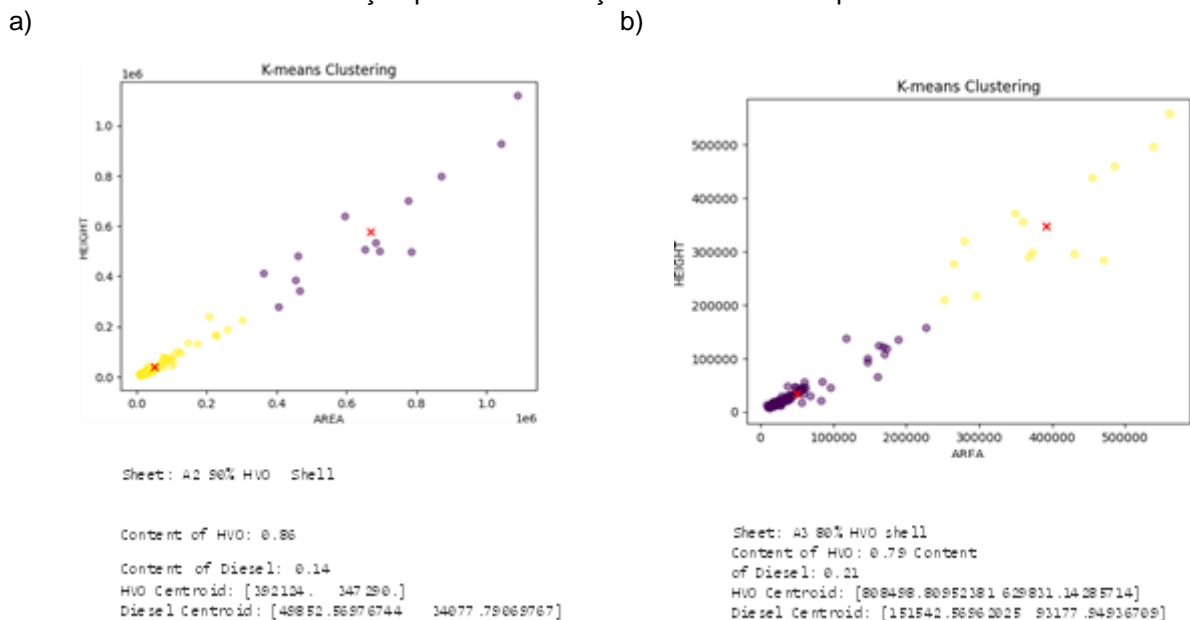
Figura 1. Fluxograma resumido da metodologia do projeto

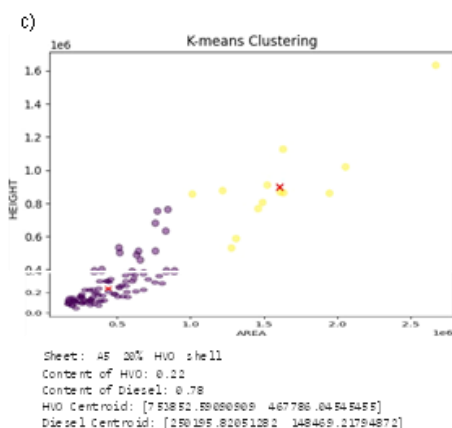


3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise cromatográfica unidimensional utilizando o método Head Space foi finalizada e utilizou-se 25 amostras de misturas combustíveis, com esses dados foi realizado o desenvolvimento do algoritmo utilizando o K-means em linguagem Python para realizar a determinação do teor de HVO e diesel S 10 nas misturas combustíveis. A seguir na Figura 2, apresenta-se os gráficos com o resultado para a determinação do teor de HVO presente no diesel S10 utilizando o código desenvolvido com o algoritmo K-means em Python.

Figura 2. Resultados da clusterização para determinação do teor de HVO presente no diesel S10





Após a aplicação do algoritmo nos dados conhecidos verificou-se que para cada amostra gerou uma variação de precisão ou acurácia, por isso será necessário a inserção de novos dados para melhorar o resultado das análises e assim ao final do projeto será inserido 106 amostras sendo que o desenvolvimento do algoritmo foi realizado com 25 amostras e foram preparadas mais 81 amostras de teores variados para serem analisadas pela cromatografia gasosa unidimensional utilizando o método Head Space.

Foram gerados os gráficos dos dados e todas as amostras onde através do algoritmo k-means que realizou a clusterização determinou-se o teor década amostra e mostrou-se a precisão. Na Figura 2 item a, foi apresentado o gráfico contendo os dados de área do pico e a altura do pico do cromatograma em determinados tempos de retenção que foram obtidos na cromatografia unidimensional. Através da aplicação do algoritmo K-means verificou-se que o teor de HVO na mistura foi de 86% sendo que a amostra que gerou os dados tinha o teor de 90% de HVO, assim a precisão foi de 96%.

Na Figura 2 (b) mostra-se que após a aplicação do algoritmo foi determinado o teor de HVO em 79%, sendo que os dados utilizados foram de uma amostra de 80% de HVO e tendo uma precisão de 99,75 %. Na letra c, verificou-se que o teor encontrado de HVO na mistura foi de 22% sendo que os dados da amostra analisada possuíam um teor de 20% de HVO.

A próxima etapa será realizar a determinação do teor de HVO na mistura com o diesel onde serão utilizados os novos dados obtidos juntamente com os dados anteriores gerados através da cromatografia gasosa unidimensional onde se buscara o aumento da precisão para um percentual em torno de 99%. Por fim será realizado a avaliação do modelo que ocorrerá através de três amostras de controle com teores que estão em sigilo e somente o laboratorista que preparou essas amostras de controle e a orientadora do projeto tem conhecimento do teor de HVO na mistura, e ainda a sua precisão será relatada.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na primeira etapa do projeto foi desenvolvido um modelo que realizou a determinação do teor de HVO presente no Diesel S10 através da aplicação do algoritmo gerado pelo K-means. Após essa etapa verificou-se a necessidade de preparação de novas amostras para que seja inserido os dados no algoritmo para aumentar a precisão em todas as análises.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH 27.1), à FINEP, gestora do programa, e ao SENAI CIMATEC.

6. REFERÊNCIAS

- 1 DA COSTA, Roberto Berlini Rodrigues et al. Experimental assessment of renewable diesel fuels (HVO/Farnesane) and bioethanol on dual-fuel mode. *Energy Conversion and Management*, v. 258, p. 115554, 2022.
- 2 LAVRENOV, A. V. et al. Catalytic processes for the production of hydrocarbon biofuels from oil and fatty raw materials: Contemporary approaches. *Catalysis in Industry*, v. 3, p. 250-259, 2011.
- 3 VRTIŠKA, Dan; ŠIMÁČEK, Pavel. Prediction of HVO content in HVO/diesel blends using FTIR and chemometric methods. *Fuel*, v. 174, p. 225-234, 2016.
- 4 KROSS, Sean e cols. A democratização da educação em ciência de dados. *The American Statistician*, v. 74, n. 1, pág. 1-7, 2020.