

# Aplicação de ferramentas multivariadas em dados de FT-MIR para a determinação do teor de biodiesel metílico de palmiste em misturas de diesel

**Lucas G. Costa (PG) 1\*, Wilson P. Flauzino Neto (PQ)1, Carlos J. D. Alface (PG)1,2, Waldomiro Borges Neto (PQ)1**

1 Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia/MG; 2 Universidade Licungo, Faculdade de Ciência & Tecnologia, Sofala/Beira, Moçambique.

\*[lucasgustavodacosta@ufu.br](mailto:lucasgustavodacosta@ufu.br?subject=Trabalho%20ERSBQ%202025)

**RESUMO**

O diesel comercializado no Brasil é uma mistura composta por 14 ± 0,5 % v/v de biodiesel e diesel mineral (derivado do petróleo). No entanto, é comum que o produto seja vendido com um teor de biodiesel diferente do exigido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Entre os parâmetros de qualidade do diesel comercial, o teor de biodiesel na mistura é o que apresenta maior índice de não conformidade (57 %). Essa discrepância compromete os benefícios ambientais esperados, como a redução das emissões de CO₂ e de material particulado. Diante disso, torna-se fundamental o desenvolvimento de métodos capazes de quantificar o teor de biodiesel em misturas com diesel mineral, como este estudo, que teve o objetivo de criar métodos analíticos para determinar o teor de biodiesel metílico de palmiste (*Elaeis guineensis*) em misturas com diesel mineral, na faixa de concentração de 1 % a 30 % v/v. Para isso, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR) e os métodos: Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Regressão por Vetores de Suporte (SVR). Os resultados da validação indicaram que os modelos desenvolvidos são eficazes para prever a concentração de biodiesel em misturas com diesel mineral, apresentando baixos erros, boa linearidade, rapidez, baixo custo e dispensando a necessidade de preparação das amostras.

*Palavras-chave: Sustentabilidade, química verde, quimiometria, combustível.*

# Introdução



O biodiesel é uma importante fonte de energia renovável que pode contribuir para a segurança energética e melhorar a qualidade ambiental, sendo um componente essencial da matriz energética do Brasil que desempenha um papel fundamental na transição para uma economia de baixo carbono. Atualmente, o diesel comercializado no país é uma mistura de 14 ± 0,5 % v/v de biodiesel em diesel mineral (1), enquanto outros países adotam percentuais diferentes, como 20 % v/v nos Estados Unidos e 7 % v/v na União Europeia. Dada essa diversidade, os métodos analíticos que abrangem uma ampla faixa de quantificação são essenciais para garantir a usabilidade e o controle de qualidade adequado do biodiesel. No entanto, a implementação desses métodos enfrenta desafios significativos devido à complexidade das misturas e à presença de várias interferências, como hidrocarbonetos, aditivos e traços de água.

Para garantir a conformidade, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) recomenda as técnicas de espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR) e cromatografia gasosa, também podendo ser utilizadas a espectroscopia UV-vis, ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia líquida e espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Entre essas técnicas, a FT-MIR se destaca por seu excelente desempenho, requerindo reduzidos volumes de amostra, tempos mais curtos de aquisição de dados espectrais e custos mais baixos em comparação com métodos como RMN e cromatografias. Entretanto, para converter as respostas instrumentais em dados quantitativos, é necessário o uso de ferramentas multivariadas.

A norma ABNT NBR 15568, amplamente utilizada no setor, usa a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) com espectroscopia FT-MIR para determinar o teor de biodiesel no diesel (2). No entanto, esse método tem desvantagens como a necessidade de solventes e grandes volumes de amostra para construir curvas analíticas, resultando em alta geração de resíduos e aumento do tempo de análise. Devido a esses pontos negativos, modelos que utilizam a regressão PLS (mas com menos amostras do que a ABNT NBR 15568) e a Regressão por Vetores de Suporte (SVR) são apresentados como alternativas para quantificar o teor de biodiesel no diesel, usando como biodiesel-modelo o éster metílico de palmiste (*Elaeis guineensis*).

# Experimental

Para a síntese do biodiesel, o óleo de palmiste foi submetido à hidroesterificação com álcool metílico (1:1 m/m) e H₂SO₄ (0,5 % m/m) por 120 min sob refluxo. A fase oleosa foi separada e passou por transesterificação com álcool metílico (30 % m/m do óleo) e KOH (1 % m/m), sob agitação por 60 min. Após 24 h de repouso, o glicerol foi separado e o biodiesel (éster metílico) foi lavado com água a 80 °C e purificado em evaporador rotativo (80 °C, 400 mmHg, 80 rpm, 60 min).

Amostras com misturas entre biodiesel metílico de palmiste (BMP) e diesel S-10 puro foram preparadas em concentrações de 1 a 30 % v/v a 25 ± 2 °C. As misturas foram homogeneizadas e deixadas em repouso por 48 h antes das análises por FT-MIR. A conversão de massa para volume usou densidade, e a incerteza foi considerada desprezível. As amostras foram divididas em conjuntos de calibração e predição usando o algoritmo Kennard-



# Stone para modelos PLS e SVR. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige-21, usando acessário ATR horizontal com cristal de ZnSe, na faixa de 4000 a 600 cm-1, resolução de 4 cm-1 e 16 varreduras. Testes preliminares mostraram que mais varreduras ou maior resolução não melhoravam o sinal.

Para a construção dos modelos, os dados espectrais foram processados no software MATLAB (versão 2021a), com correção de linha de base e seleção da faixa de 680 a 3100 cm**-1**. O modelo PLS foi criado com validação cruzada (12 janelas, 2 amostras/janela) e *mean center*. Amostras anômalas foram identificadas por gráficos *Leverage* vs. *Q-residuals* e excluídas, respeitando os requisitos da norma ASTM E1655/2012 (3) quanto ao número mínimo de amostras, conforme o número de Variáveis Latentes (LVs). Modelos SVR foram validados via *leave-one-out*, com parâmetros ajustados automaticamente.

# A validação dos modelos PLS e SVR foi realizada pela avaliação dos Erros Quadraticos médios de: calibração (RMSEC), validação cruzada (RMSECV) e previsão (RMSEP), verificando a acurácia. O coeficiente de correlação (R) mediu a qualidade da relação linear entre valores reais e preditos. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram definidos como 0,3 % v/v e 1 % v/v, respectivamente, de acordo com o DOQ-CGRE-008/2022 (4). Para a comparação entre os modelos PLS e SVR foi utilizado o teste F (distribuição de Fisher-Snedecor), analisando a razão entre os RMSEPs. Caso F calculado for maior que o valor crítico, o modelo com menor RMSEP é considerado estatisticamente superior.

# Resultados e Discussão

Quatro amostras foram identificadas como outliers no modelo PLS devido à grande distância do centro da distribuição e aos altos resíduos. Assim, essas amostras foram removidas e a calibração foi recalculada. Após essa etapa, o conjunto de calibração do modelo BMP-diesel continha 43 amostras e o conjunto de previsão, 28.

A curva analítica desenvolvida por PLS para a quantificação de PMB em diesel mineral utilizou 5 LVs. O modelo foi capaz de explicar 99,83 % da variação no bloco **X** (dados espectrais) e 99,87 % no bloco **Y** (concentrações de biodiesel), demonstrando que praticamente todas as informações relevantes dos espectros foram usadas em sua construção. A robustez da curva é demonstrada pelo alto coeficiente de correlação (R = 0,9986) e pelos baixos valores de erros: RMSEC de 0,41 % v/v, RMSECV de 0,54 % v/v e RMSEP de 0,44 % v/v. O RMSEC, que mede o erro no conjunto de calibração, é ligeiramente inferior ao RMSEP, que mede o erro no conjunto de previsão. Esse comportamento é esperado, pois reflete o ajuste do modelo aos dados de calibração e indica a ausência de sobreajuste.

O modelo SVR criado com 15 vetores de suporte (SVs) mostrou-se igualmente eficaz com R = 0,9982 e valores de RMSEC de 0,39 % v/v, RMSECV de 0,51 v/v e RMSEP de 0,47 % v/v. Para o ajuste, foram usados ε = 0,01 e γ = 0,03, que foram determinados automaticamente pelo software PLS\_Toolbox com base na minimização de erros.

A comparação estatística entre os modelos PLS e SVR usando o teste F indicou que não há diferença significativa na capacidade preditiva dos dois métodos (Fcal = 1,14 < Ftab = 2,19). Isso sugere que ambos os modelos são equivalentes em termos de precisão, mas o SVR se destaca por sua eficiência, exigindo menos amostras para calibração.

Assim, a principal diferença entre a regressão SVR e a obtida com o PLS é a redução de 65 % no número de amostras necessárias para a calibração, o que representa uma economia significativa de tempo e recursos. O SVR é um método não linear que usa vetores de suporte para mapear os dados em um espaço de dimensão mais alta, onde as relações não lineares podem ser modeladas com maior eficiência. Isso pode explicar o porquê do SVR ser capaz de manter uma precisão semelhante à do PLS, mesmo com menos amostras.



Analisando os loadings da primeira VL no PLS e do primeira SV no SVR, pode-se observar que ambas as regressões usam principalmente os valores de absorbância da banda associada à vibração C=O da carbonila do éster (~1750 cm-1) para determinar a concentração de biodiesel, uma vez que essa banda tem a maior altura de módulo. Os valores de absorbância das vibrações associadas à deformação axial da ligação C-O (entre 1100 e 1300 cm-1) também têm uma grande influência nas regressões, seguidos pelos valores de absorbância atribuídos às vibrações de deformação axial dos grupos metil e metileno (2800 e 3000 cm-1). Esse perfil pode ser utilizado futuramente para a criação de modelos com dimensões reduzidas, utilizando somente as regiões espectrais mais relevantes.

# Conclusões

A técnica de FT-MIR, aliada às ferramentas de modelagem PLS e SVR, demonstrou elevada eficiência na determinação do teor de biodiesel metílico de palmiste em misturas com diesel mineral, destacando-se como uma abordagem rápida, precisa e sustentável para o controle de qualidade do combustível.

O modelo PLS apresentou bom desempenho, mesmo com um número reduzido de amostras em comparação ao método atualmente utilizado, e sem a necessidade do uso de solventes orgânicos. Já o modelo baseado em SVR se destaca como uma alternativa promissora, ao combinar alta precisão com uma expressiva redução na quantidade de amostras exigidas para calibração. O SVR alcançou a mesma capacidade preditiva do PLS utilizando 65 % menos amostras, o que representa uma economia significativa de tempo, recursos e insumos.

Além da eficiência analítica, os métodos propostos oferecem vantagens ambientais e operacionais relevantes. Embora seja necessária a aplicação dos modelos a amostras reais com maior variabilidade química e espectral para validar sua robustez em cenários práticos, a redução no número de amostras contribui para a menor geração de resíduos, enquanto a eliminação da etapa de preparação prévia dispensa o uso de solventes potencialmente nocivos ao meio ambiente e à saúde. Outro diferencial positivo é a possibilidade de reutilização das amostras após a análise, reforçando o caráter sustentável dos métodos propostos.

# Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES e RELAM-UFU.

# Referências

1. Brasil, Resolução CNPE Nº 3, de 20 de março de 2023, **2023**.
2. Brasil, ABNT NBR 15568, **2008**.
3. United States of America, ASTM E1655-05(2012), **2012**.
4. Brasil, INMETRO DOQ-CGCRE-008, **2020**.