

Análise de Fatores Evolucionários (EFA) para correção temporal no monitoramento de transesterificação por FTIR e calibração por PLS

Marcello Garcia Trevisan (PG)*, Camila M. Garcia (PG), Ulf Schuchardt (PQ) e Ronei J. Poppi (PQ)
*mgtrevisan@gmail.com

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13084-970, Campinas - SP, Brasil

Palavras Chave: Biodiesel; Infravermelho médio; PLS.

Introdução

O monitoramento de processos é um parâmetro importante por permitir o controle e a otimização, gerando produtos de qualidade certificada. No entanto, uma etapa crítica para o monitoramento de processos químicos, são as fases de validação, onde após a elaboração dos modelos de calibração com bateladas controle, não necessárias novas bateladas para a validação dos modelos desenvolvidos. Um dos problemas frequentes, é a variação no tempo de monitoramento de uma batelada para outra, decorrentes da diferença da entrada dos reagentes no reator ou outros parâmetros que comprometam a velocidade de reação. Este trabalho vem a realizar uma contribuição neste sentido, onde as diferenças no tempo de monitoramento de diferentes bateladas foram corrigidos utilizando a Análise de Fatores Evolucionários (*Evolving Factor Analysis* – EFA)¹, e depois da correção, modelos de calibração utilizando Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (*Partial Least Squares* – PLS) foram desenvolvidos. Neste contexto, esse trabalho propõe desenvolver um método simples e robusto para o monitoramento *on-line* das reações de transesterificação de triacilglicerídeos através de espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) por PLS.

Resultados e Discussão

Foram realizados quatro ensaios conforme o esquema indicado na Figura 1.

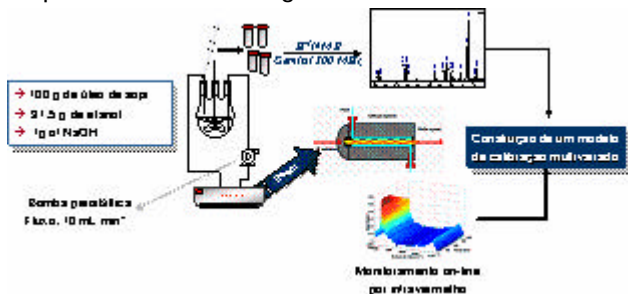


Figura 1. Esquema utilizado no monitoramento da alcoólise do óleo de soja.

Cada alíquota retirada durante as etanolises foram tratadas e analisadas por RMN-¹H, obtendo-se os perfis de conversão em função do tempo de reação. Uma das bateladas foi escolhida para a calibração e realizou-se a EFA, obtendo-se um 'valor de corte'

(*threshold*), o qual foi utilizado nas outras três bateladas de validação, para a eliminação dos fatores não relacionados às mudanças reacionais.

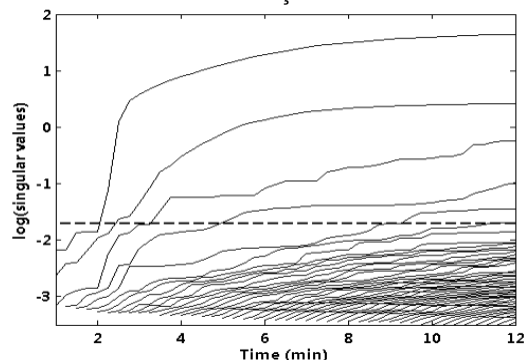


Figura 2. Valor de corte obtido a partir da batelada de calibração.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos da EFA na batelada de calibração, gerando o valor de corte a ser utilizado nas outras bateladas. A partir deste valor, diferentes tempos de monitoramento foram selecionados no conjunto de validação. Dessa forma, foi possível identificar em quais tempos de monitoramento que realmente ocorrem variações significativas dos espectros. Os espectros obtidos nos tempos anteriores ao selecionado pelo ponto de corte foram removidos das matrizes de dados. O restante dos tempos foi relacionado com os perfis de conversão do éster etílico, obtidos anteriormente por RMN-¹H. Desta forma, um modelo de calibração utilizando uma batelada de calibração e três outras de validação foi obtido, onde a EFA proporcionou uma redução significativa de 26,5 para 3,5% dos erros relativos médios de previsão (ERMP).

Conclusões

A utilização da Análise de Fatores Evolucionários para a correção das diferenças de tempo no monitoramento de diferentes bateladas possibilitou uma significativa queda nos valores de ERMP para a previsão utilizando PLS. Dessa forma, o emprego de EFA-PLS pode ser uma metodologia interessante para a correção da variação temporal que ocorre no monitoramento de diferentes processos químicos realizados em bateladas.

Agradecimentos

CNPq e Capes.

¹ Maeder, M.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 527.