

Aplicaciones de tecnología NIR al análisis de mezclas de biodiesel-gasoil

Héctor Menez, Graciela Rojas y Laura Markiewicz,

REPSOL YPF S.A.
Dirección de Tecnología, CTA - Argentina

SINOPSIS

Biodiesel es un combustible alternativo al diesel de petróleo definido como ésteres monoalquílicos de aceites vegetales y animales. Se obtiene mediante una reacción de esterificación con un alcohol apropiado, comúnmente metanol.

Aunque numerosos métodos se han desarrollado para evaluar la calidad del biodiesel y controlar la reacción de trans-esterificación, al presente existe escasa información sobre métodos rápidos para determinar el nivel de mezcla de biodiesel con gasoil convencional.

Abordar este problema está planteado como una necesidad imperiosa ante la sanción de legislación sobre uso de mezclas biodiesel-gasoil.

Consiguientemente, es necesario crear confianza en los usuarios de mezclas de biodiesel que el combustible conforma las regulaciones, las normas, y el definido nivel de mezcla.

“La determinación rápida de la calidad del combustible y sus estándares resulta en un impedimento no técnico que incrementa sus costos de obtención, debiéndose desarrollar nuevos métodos analíticos, actualmente este tema se resuelve mediante un complejo método analítico basado en la cromatografía gaseosa, y se está experimentando el empleo de espectroscopia infrarroja (NIR-Near-infrared spectroscopy), técnica que en menos de un minuto permite determinar las cualidades del combustible.” (Informe Biodiesel el pasado del futuro, Jornadas UADE-Gob. Santa Fe)

Repsol YPF ha desarrollado una considerable experiencia a lo largo de diez años en el uso de tecnología NIR, tanto a nivel de sus laboratorios como en procesos de refino, sistemas de *blending* de gasolinas y plantas de síntesis petroquímicas.

El presente trabajo expondrá los principios básicos de esta tecnología y su aplicabilidad al control de mezclas biodiesel-gasoil.

INTRODUCCIÓN

La creciente preocupación mundial por el medio ambiente ha sido precursora de diversas políticas energéticas que han abierto nuevos campos de investigación hacia la búsqueda de combustibles alternativos de origen biológico.

Dentro de las distintas opciones en biocombustibles resulta particularmente interesante la opción que representa el biodiesel. Repsol YPF ha asumido la inversión en biodiesel en el sentido tecnológico, productivo y comercial, como una decisión estratégica y de largo plazo. El destino de este será alimentar los depósitos de combustible de los vehículos diesel, un parque de automóviles cada vez más numeroso, especialmente en Europa y Latinoamérica.

Se trata de un combustible obtenido a partir de la trans-esterificación de los ácidos grasos de aceites vegetales o grasas animales, con el atractivo de que estas materias primas son fuentes energéticas renovables.

Hasta el momento, las principales materias primas usadas para producir biodiesel han sido el aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja y aceites procedentes de fritura de origen indeterminado.

Trans-esterificación o alcoholisis es el desplazamiento de un alcohol de un éster por otro en un proceso similar a la hidrólisis excepto que un alcohol sustituye como reactivo al agua.

Biodiesel puede ser preparado a partir de triglicéridos, constituyentes de los aceites vegetales o animales, por trans-esterificación con metanol. Esta reacción llamada también metanólisis se muestra en la Fig. 1. Un catalizador es agregado para acelerar la conversión.

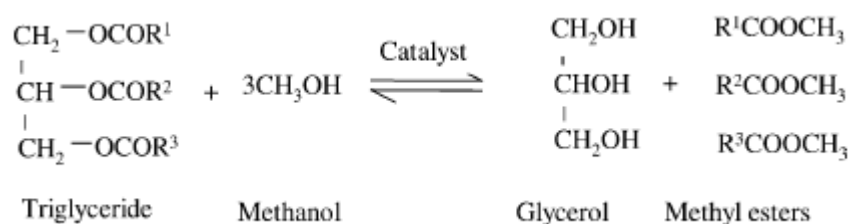


Fig. 1 – Metanólisis de triglicéridos

Los motores diesel convencionales pueden funcionar con niveles variables de mezclas de metil-esteres (FAME), usualmente se utilizan mezclas que van de 5 a 20% de FAME en gasoil convencional.

En el escenario previsible de la comercialización de gasoil con definidas cantidades de FAME como alternativa al gasoil convencional, será necesario disponer de alternativas analíticas que permitan dar confianza a los futuros usuarios sobre la conformidad del combustible con las regulaciones y estándares de calidad establecidos.

Numerosos métodos se han desarrollado para evaluar la calidad de biodiesel (FAME) y controlar el proceso de trans-esterificación. Sin embargo es todavía escasa la publicación de métodos que se refieran a la determinación del contenido de biodiesel en gasoil convencional y que permitan su aplicación tanto *off-line* como *on-line*.

LA TECNOLOGÍA NIR

Las técnicas de análisis de productos basadas en métodos espectroscópicos y modelos de regresión multivariante, se están imponiendo en el área del refino de petróleo e industria petroquímica, como una de las tecnologías más promisorias para el control de calidad de los productos y aportación de datos *on-line* para la optimización en tiempo real de unidades de producción. En particular, el uso de sistemas basados en espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) ha experimentado el mayor desarrollo y en los últimos años el número de aplicaciones a la industria ha crecido notablemente.

El infrarrojo cercano es el nombre que recibe la porción del espectro electromagnético situada entre el infrarrojo medio y la porción visible del espectro.

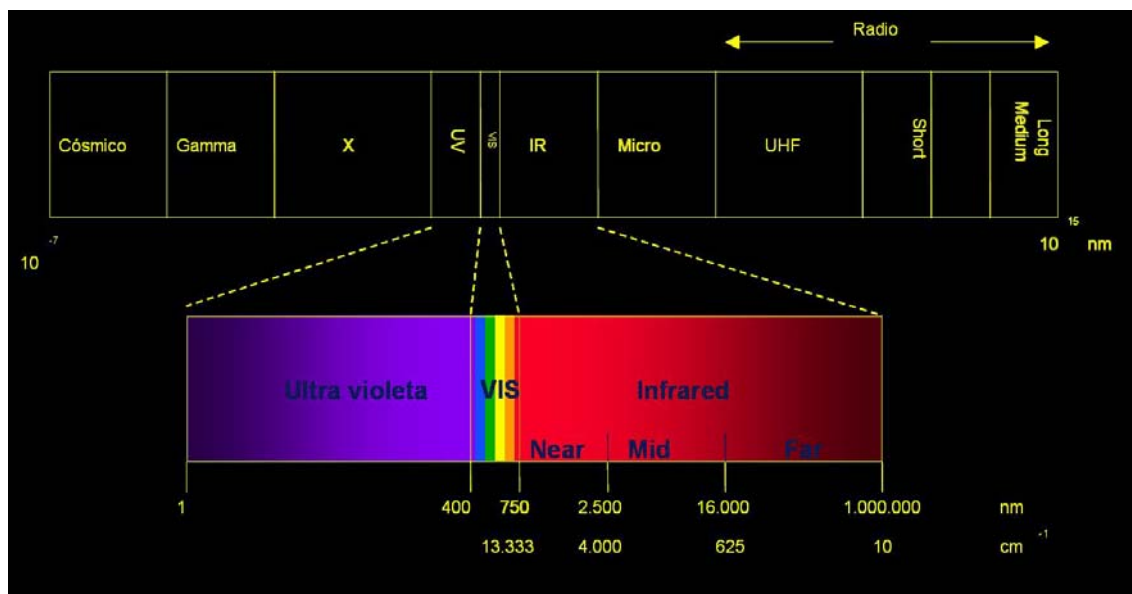


Fig. 2 - El espectro electromagnético

El espectro infrarrojo (Fig.2) se extiende desde 700 a 2500 nm. y desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano, donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, el IR medio (MIR) donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano (NIR) donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

Una de las mayores fortalezas de los sistemas NIR es su capacidad de medir de manera simultánea varias propiedades de una misma corriente.

Por otra parte en aplicaciones en línea un solo analizador puede medir varias corrientes. Existen hoy en el mercado sistemas con multiplexores ópticos de 12 y 16 canales.

Otra característica importante de los sistemas NIR es que son capaces de medir tanto propiedades químicas o de composición, como físicas, y proporcionar datos de varias propiedades en pocos minutos.

En el caso de gasoil se han obtenido muy buenos resultados en la medición de las siguientes propiedades:

- Índice de Cetano
- No. de Cetano
- Flash Point
- Enturbiamiento
- Densidad
- Destilación D86

Estas características de la tecnología NIR la convierten en una herramienta potencialmente valiosa para el control de formulaciones de biodiesel tanto en laboratorio como en el monitoreo en línea de operaciones de *blending*. La rapidez y facilidad de la medición también permitiría el control de calidad en plantas de despacho y estaciones de servicio.

El espectro NIR de compuestos hidrocarbonados contiene toda la información necesaria para calcular un gran número de propiedades asociadas a la calidad y especificaciones de los combustibles.

Pero esta versatilidad de la espectroscopia conlleva un inconveniente, la poca especificidad de la señal espectral no permite una interpretación directa y fácilmente correlacionable con el parámetro de interés. Para conseguir esta correlación cuantitativa es necesario construir modelos de calibración mediante técnicas estadísticas avanzadas. Se han desarrollado diversos procedimientos de calibración basados en técnicas de regresión lineal multivariante que permiten extraer esta información que no resulta evidente al ojo humano, como sí es habitual en otro tipo de métodos espectroscópicos.

Este conjunto de técnicas estadísticas y matemáticas que permiten extraer la información oculta en grandes *sets* de variables (p. ejemplo, un espectro NIR contiene alrededor de 600 longitudes de onda) y facilitar de ese modo su correlación con parámetros físicos y químicos, a dado lugar a una disciplina científica particular, denominada quimiometría, que es la traducción del término inglés *chemometrics*, (Svante Wold, 1972). Existen varios programas comerciales que permiten construir estos modelos de calibración.

Recientemente se han reportado algunas aplicaciones analíticas de NIR para el seguimiento de la reacción de trans-esterificación y control de calidad de FAME. También se ha explorado la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR). El Comité Europeo de Normalización (CEN) ha publicado en el año 2004 un estándar para la cuantificación de FAME en gasoil basado en espectroscopia infrarroja convencional (MIR).

El objetivo de este trabajo es mostrar las potencialidades de la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) asociada a métodos quimiométricos multivariantes en la determinación de FAME en mezclas con gasoil convencional en el rango de 0-30 %.

MATERIALES Y MÉTODOS

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Los espectros fueron adquiridos en un *Insite-UOP NIR Spectrometer* en el rango 1100-1600 nm, con celda de 1 cm. de paso óptico unida al espectrofotómetro mediante fibra óptica.

El FAME utilizado para calibración fue un derivado de aceite de soja y las muestras fueron preparadas mediante dilución volumétrica con muestras de gasoil de producción habitual en nuestro complejo de La Plata.

La 17 muestras de FAME usadas en la clasificación por PCA fueron de distintos proveedores. Sobre todas ellas se obtuvo su espectro NIR y su composición por cromatografía gaseosa capilar.

HERRAMIENTAS MATEMATICAS Y ESTADISTICA

ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

El análisis de componentes principales (PCA) se aplica en química con diferentes finalidades [Jackson, 1991; Wold, 1987]. Entre ellas cabe destacar la *clasificación de muestras y la reducción en la dimensionalidad de los datos*, siendo éste el paso previo de muchos métodos multivariantes de análisis de datos. En la técnica PCA, un número elevado de variables (longitudes de onda en este caso), más o menos correlacionadas, son transformadas en un número inferior de variables ortogonales que contienen la información principal del sistema.

Se parte de una matriz de datos $\mathbf{X}$, donde cada fila es una muestra u objeto, y cada columna una variable, que puede ser la absorbancia a una longitud de onda, como en este caso. La dimensionalidad de esta matriz, si se han registrado m muestras y k variables, será $m \times k$.

Geoméricamente, el PCA es un cambio en la dirección y dimensionalidad de los ejes. Se buscan las direcciones ortogonales que explican la máxima variabilidad de las muestras y se utilizan como nuevos ejes de coordenadas llamados componentes principales (PCs) para representarlas espacialmente. El primer componente principal es la dirección que explica la máxima variabilidad, el segundo se escoge de tal forma que sea perpendicular al primero y que explique la máxima variabilidad una vez extraída la explicada por el primer componente principal, y así sucesivamente. Para poder definir estos nuevos ejes se utilizan sus *loadings* que son los cosenos de los ángulos que forman con los ejes antiguos. Los *scores* son las coordenadas de las muestras en estos nuevos ejes. Muestras con coordenadas muy similares, es decir espacialmente muy próximas, indican una alta similitud espectral, o lo que es lo mismo, una muy cercana identidad química. Esta es la base de los sistemas de clasificación por grupos (*cluster*).

ANÁLISIS PCA DE DISTINTAS VARIEDADES DE FAME

Se realizó una descomposición en *componentes principales* del conjunto total de espectros de muestras de FAME, procesados con derivada primera, con el objetivo de evaluar la potencialidad del análisis por PCA para realizar clasificaciones rápidas de muestras de FAME derivadas de distintos orígenes y tipos de aceites. Los estudios se realizaron sobre el espectro NIR y sobre la distribución porcentual de los esteres metílicos, determinados cromatográficamente.

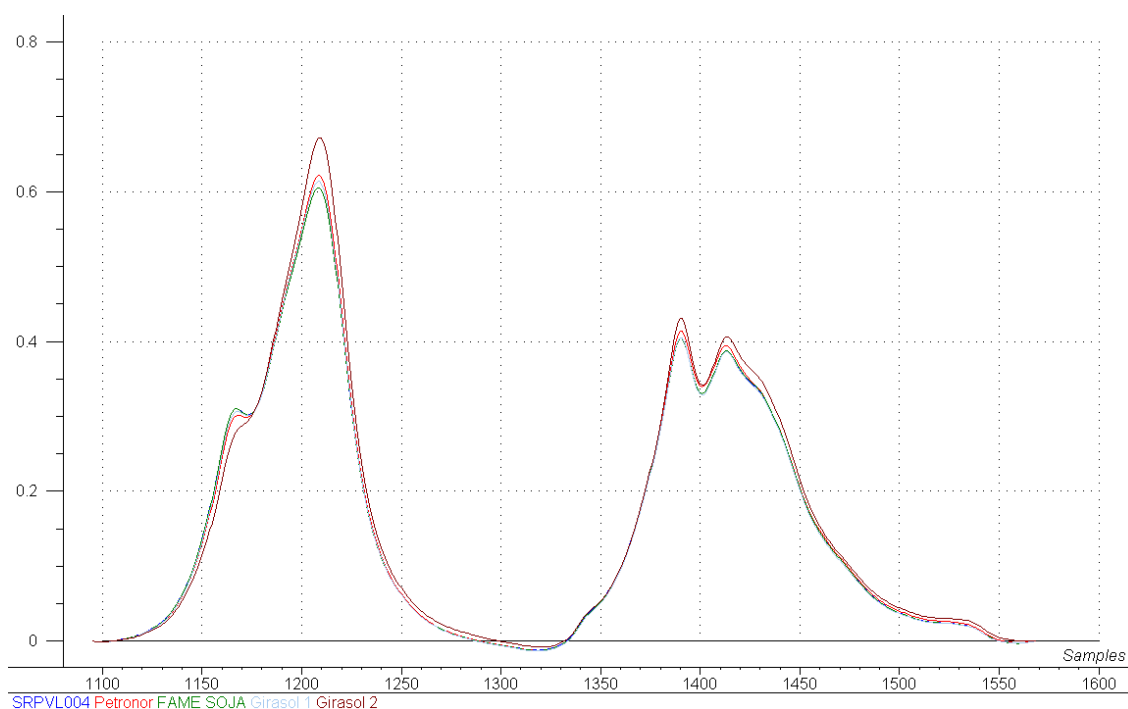


Fig. 3 – Espectro NIR en absorbancia de FAME derivados de diferentes aceites



Fig. 4 – Espectro NIR en primera derivada de FAME derivados de diferentes aceites

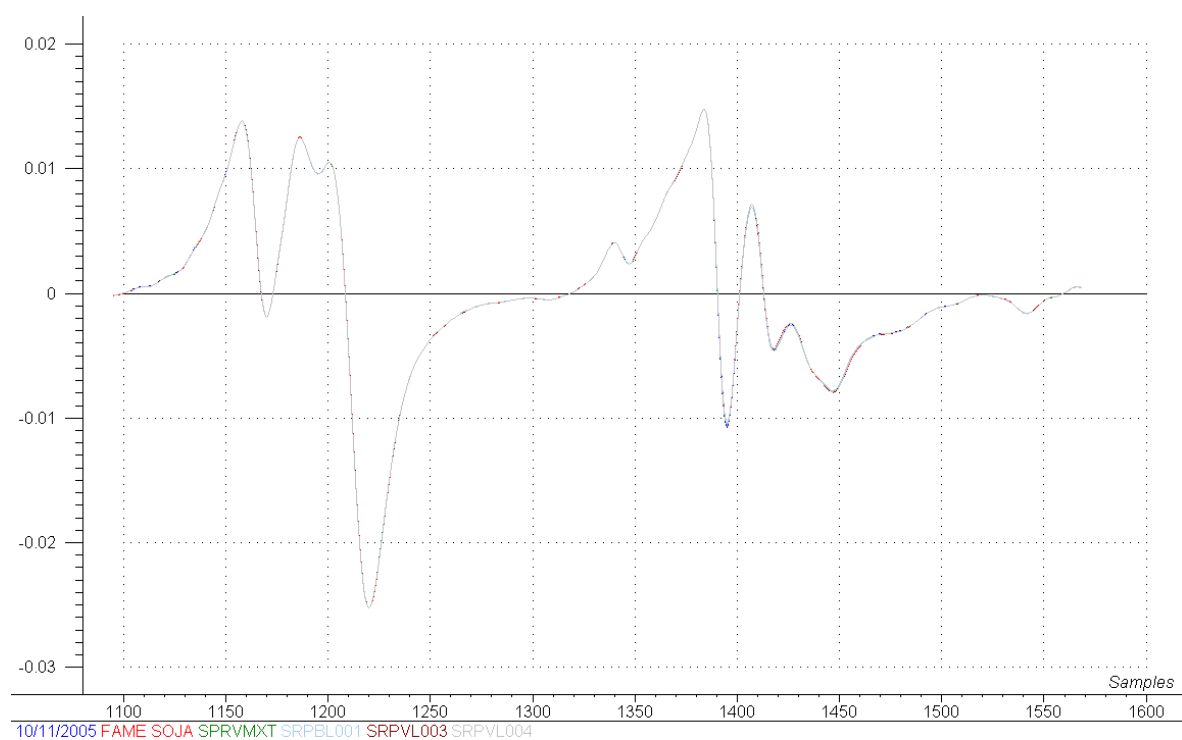


Fig. 5 – Espectro NIR en primera derivada de FAME soja de diferentes proveedores.

Nótese la similitud espectral de las muestras de la Fig. 5 con relación a las de la Fig. 4.

Las distintas variedades de FAME analizadas por PCA se muestran en la siguiente tabla con su composición porcentual de esteres metílicos obtenidos por cromatografía gaseosa.

Tabla I

Muestra	Tipo	C14	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20	C20:1	C22	C24	% FAME
10/11/2005	SOJA	0.1	10.3	0.1	4.7	21.9	50.7	6.7	0.4	0.3	0.5	0.1	95.8
BIOD_ASTM	NN	0.1	9.9	0.1	4.7	21.8	51.6	7.8	0.2	0.0	0.3	0.1	96.6
Colza_Soja	Colza_Soja	0.1	8.9	0.0	4.3	35.6	38.2	6.4	0.7	0.0	0.4	0.1	94.6
FAME SOJA	SOJA	0.1	10.4	0.1	4.6	22.0	50.3	7.1	0.4	0.3	0.4	0.1	95.5
SRPVL001	SOJA	0.1	10.3	0.1	4.7	21.4	51.2	7.0	0.4	0.3	0.5	0.1	96.1
FAME_64	FAME_64	0.1	5.5	0.1	2.9	21.9	32.5	0.3	0.1	0.0	0.5	0.1	64.1
FAME_68	FAME_68	0.0	4.3	0.1	3.3	16.5	42.8	0.2	0.1	0.0	0.5	0.1	68.0
FAME_70	FAME_70	0.1	5.6	0.2	3.8	28.4	30.3	0.5	0.1	0.0	0.6	0.2	69.7
Girasol_H	Girasol_H	0.0	3.3	0.1	3.5	70.6	3.6	0.2	0.3	0.0	0.9	0.3	82.9
Girasol_L	Girasol_L	0.1	5.6	0.1	4.5	28.2	44.8	0.2	0.2	0.0	0.7	0.2	84.6
NN-1	NN	0.0	10.3	0.1	4.8	17.6	55.6	8.3	0.2	0.0	0.3	0.1	97.3
NN-2	NN	0.1	9.4	0.1	4.6	20.8	50.5	6.4	0.2	0.0	0.4	0.1	92.4
NN-3	NN	0.1	10.7	0.1	4.5	19.8	50.9	7.2	0.2	0.0	0.4	0.1	94.0
SPRVMXT	SOJA	0.1	10.6	0.1	4.7	21.9	50.9	6.9	0.4	0.2	0.5	0.2	96.4
SRPBL001	SOJA	0.1	10.4	0.1	4.7	22.8	50.9	7.2	0.4	0.3	0.4	0.1	97.4
SRPVL002	SOJA	0.1	10.3	0.1	4.4	25.6	44.5	5.1	0.4	0.3	0.5	0.1	91.4
SRPVL003	SOJA	0.1	10.7	0.1	4.7	21.9	50.8	7.2	0.4	0.3	0.5	0.2	96.9
SRPVL004	SOJA	0.1	10.6	0.1	4.7	21.9	50.6	7.1	0.4	0.3	0.5	0.2	96.5

En las muestras tipificadas NN se desconoce el aceite vegetal de origen, las denominadas Girasol_H y Girasol_L corresponden a derivados de aceite de girasol de alto oleico y bajo oleico, respectivamente. Las denominadas FAME_64, FAME_68 y FAME_70, provienen de diferentes tipos de aceites, recolección de aceites usados de frituras, etc., su contenido porcentual en FAME resultó apreciablemente menor que el resto de las muestras.

En la figura siguiente (Fig.6), se muestra el gráfico de *scores* correspondiente a los dos primeros componentes principales (PCs). Obsérvese al pie del gráfico el porcentaje de variabilidad explicada por cada PC. La suma de ambos alcanza al 98%. Se hace evidente la reducción de dimensionalidad en la representación espacial de los datos.

Luego de la transformación mediante PCA de las variables originales X (500 variables del espectro NIR), casi toda la variabilidad se puede expresar en un nuevo sistema de coordenadas tridimensional definido por las tres primeros PCs. (Fig. 7)

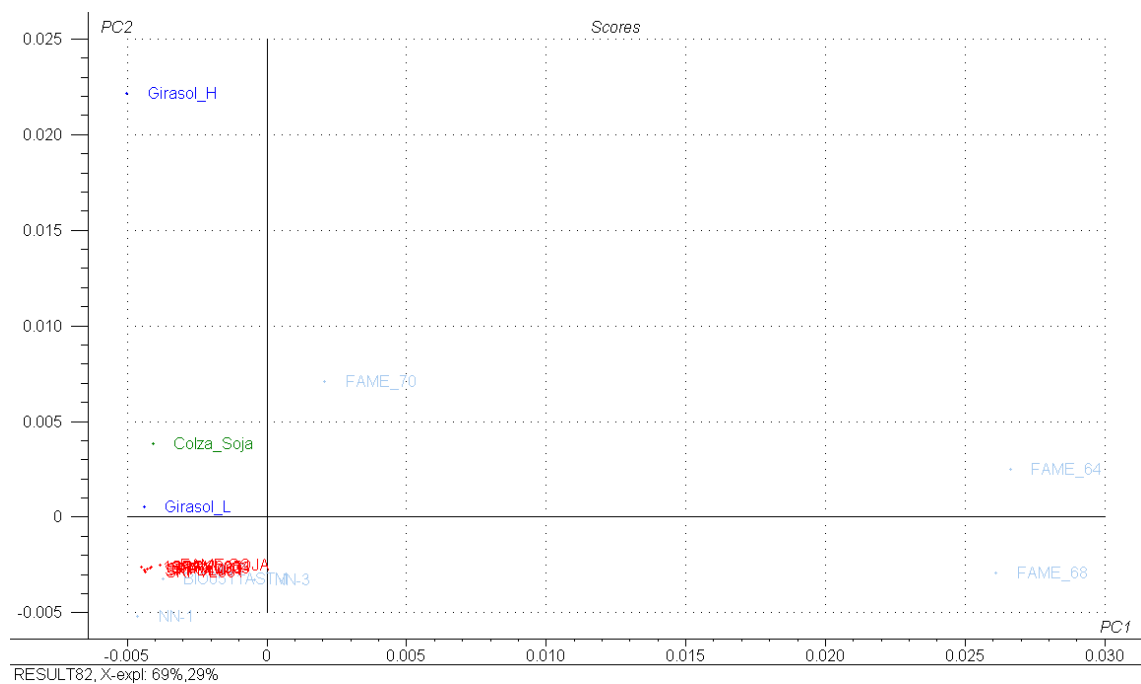


Fig. 6

Scores

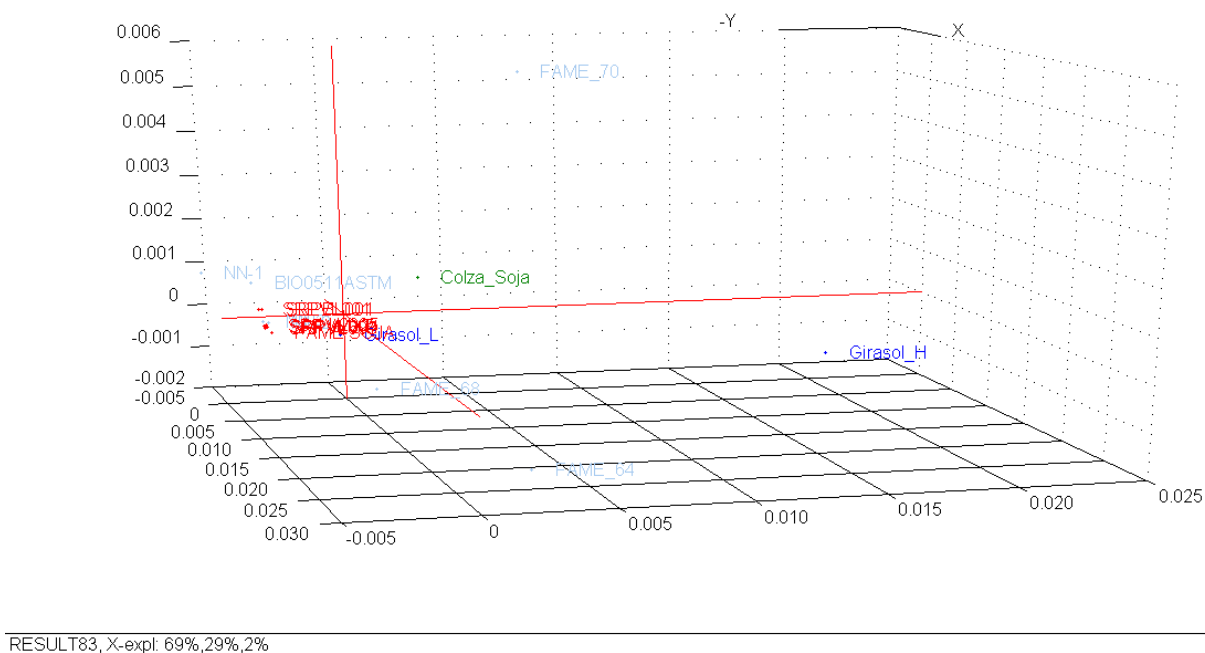


Fig. 7

Obsérvese la Fig. 6, en el tercer cuadrante se observa un grupo muy apiñado de muestras (se ha indicado en rojo) que corresponden todas a derivados de soja y también aparecen aquellas tipificadas como NN. En un gráfico de scores de un PCA de NIR, la cercanía espacial expresa similitud espectral, o dicho de otro modo, composición química muy similar. Se puede asumir con buena probabilidad de acierto que las muestras tipificadas NN son derivadas de aceite de soja, o no difieren significativamente en su composición de los FAME de soja utilizados de referencia.

En el cuarto cuadrante aparecen las dos muestras de girasol y la mezcla colza-soja. En el primer y segundo cuadrante aparecen bastante alejadas las denominadas FAME_64, FAME_68 y FAME_70.

Resulta interesante analizar el cuarto cuadrante donde aparecen en el sentido creciente del segundo PC, Girasol_L, luego colza-soja y finalmente Girasol_H. Vale recordar que el análisis PCA se ha realizado sólo sobre la señal espectral, no se ha utilizado hasta aquí el análisis cromatográfico. Sin embargo si se observa el contenido de ester metílico de oleico (Tabla I), se comprobará que repite la misma secuencia en sentido creciente en porcentaje de oleico (C18:1). La conclusión resulta bastante evidente, buena parte de la varianza espectral explicada por el segundo PC esta asociada a las diferencias espectrales que provocan los distintos contenidos de metil ester de ácido oleico.

En el gráfico siguiente se muestra el resultado de realizar análisis por componentes principales pero utilizando la matriz de datos cromatográficos en lugar de la matriz de espectros.

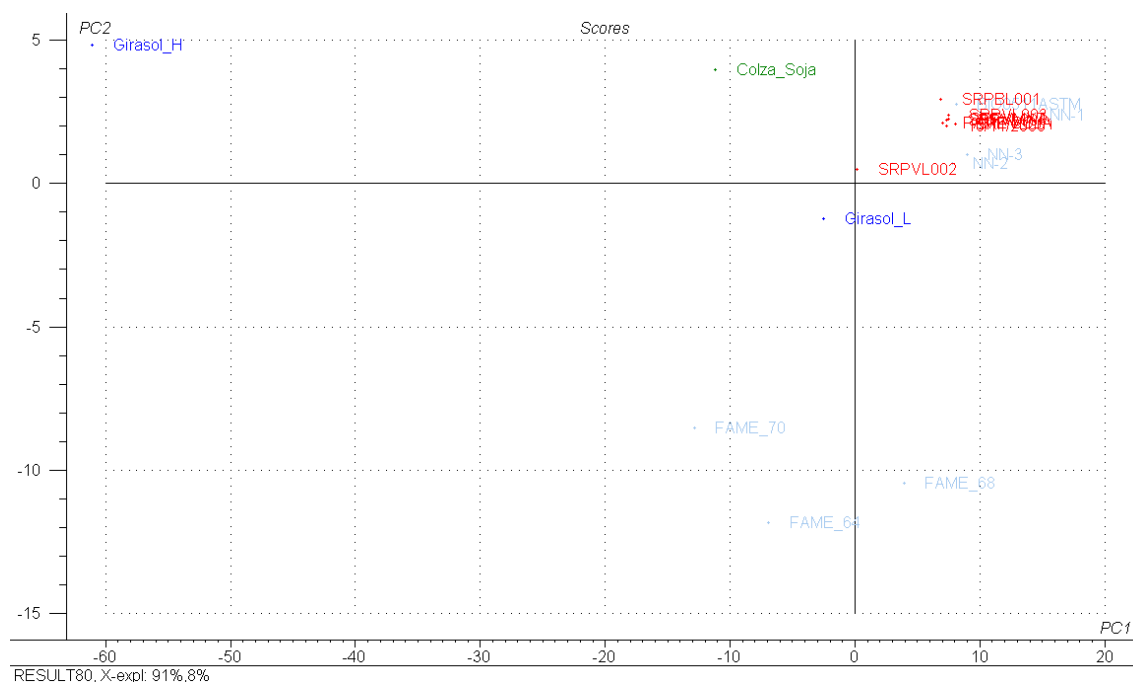


Fig. 8

Como era de esperar los resultados son cualitativamente similares, en este caso los derivados de soja y los NN se agrupan en el primer cuadrante, en el segundo y tercero bastante alejados los FAME_64, FAME_68 y FAME_70 y mas cercano el Girasol_L (bajo oleico), que como se muestra en la Tabla I tiene una composición mas cercana a los FAME de soja. Mas alejados, en el cuarto cuadrante, colza-soja y Girasol_H (alto oleico).

Si bien los resultados en ambos casos son muy similares, la clasificación por PCA-NIR es más robusta ya que se basa en 500 variables espectrales obtenidas simultáneamente, frente a la determinación individual de variables del análisis cromatográfico, adicionalmente, el análisis por NIR es aproximadamente diez veces más rápido que el cromatográfico.

En la figura siguiente se muestra el gráfico de *loading* para dos PCs, del PCA realizado utilizando los datos cromatográficos.

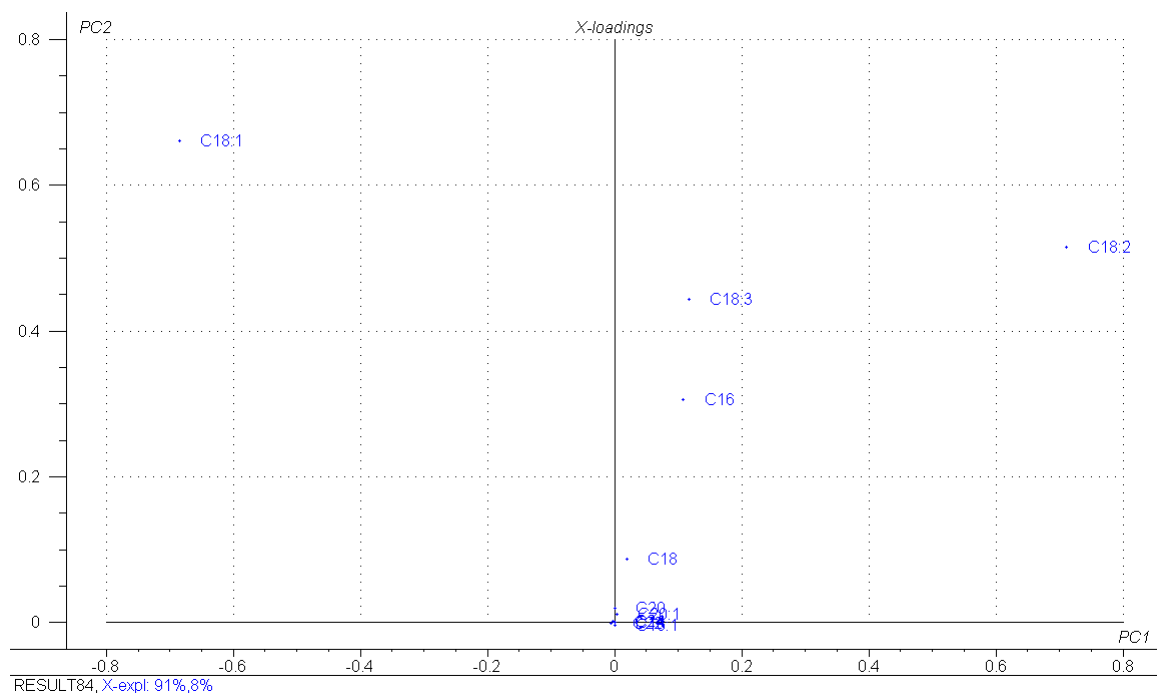


Fig. 9

Los graficos de *loading* son útiles para identificar las variables X más significativas en el proceso de clasificación. Se observa que las más importantes son el contenido de metil ester de ácido oleico (C18:1) y metil ester de ácido linoleico (C18:2), ambos con valores altos en PC1 y PC2, luego en orden decreciente aparecen el linoléico ((C18:3) y dos esteres de ácidos saturados, C16 y C18.

CONSTRUCCIÓN DE MODELOS DE REGRESION PARA MEZCLAS FAME-GASOIL

La regresión por mínimos cuadrados parciales (*Partial Least Squares, PLS*) fue desarrollado por H. Wold en 1975 y hoy es un método quimiométrico ampliamente utilizado para realizar análisis cuantitativo.

Resulta especialmente útil para el estudio de relaciones complejas entre grandes cantidades de variables que presentan colinearidad. Mediante su aplicación se crea una ecuación de calibración o “modelo” que aplicada a los espectros de muestras “desconocidas”, predice un valor del parámetro de interés.

Para calcular estas ecuaciones, se colectan muestras con propiedades fisicoquímicas lo más cercana posible a las futuras muestras que pretendemos evaluar. Determinada la propiedad de interés por métodos de referencia establecidos, este conjunto de muestra compone el set de calibración.

La diferencia del PLS1 con otros métodos de regresión multivariantes previamente utilizados, por ejemplo PCR (*Principal Components Regression*), es que se intenta que los primeros componentes contengan la mayor información posible para la predicción de la matriz **Y**. Para ello, durante la etapa de calibración, el algoritmo PLS utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos **X** (p. ej. datos espectrofotométricos NIR) como la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar, matriz **Y** (p. ej. concentraciones), obteniéndose unas variables auxiliares llamadas variables latentes, factores o componentes que tienen gran parecido a los componentes principales que se hallan a partir de un PCA.

Las muestras de calibración deben comprender todo el rango esperado de composición de las muestras futuras que se desea predecir y se deben medir bajo idénticas condiciones experimentales (método de muestreo, longitud de camino óptico, instrumento, temperatura, etc.). A partir de este conjunto de espectros y de los resultados obtenidos de los parámetros de interés por un método de

referencia, se construyen las ecuaciones de calibración o modelos que correlacionan la matriz espectral con la variable a predecir.

La ecuación multivariable obtenida de este modo se utiliza para predecir la propiedad de interés en futuras muestras a partir de su espectro NIR.

La incertidumbre de las predicciones futuras de los modelos se evalúa por el error estándar de predicción (SEP) de los datos, obtenido mediante validación cruzada completa. Este procedimiento construye la ecuación de calibración sobre n-1 muestras y predice la muestra excluida. La muestra removida se reintroduce en el set de muestras de calibración y se repite el mismo proceso para cada muestra. Habiéndose obtenido las predicciones para el set total de muestras, se calcula la diferencia promedio entre los valores predichos y los obtenidos por el método de referencia.

El error estándar de predicción SEP nos permite estimar la incertidumbre promedio de las predicciones de nuevas muestras, expresado en las mismas unidades que las del parámetro modelado.

Entonces, se puede representar el resultado de predicciones con su intervalo de confianza al 95% como:

$$\text{valor predicho} \pm 2*SEP$$

Esta medida es válida a condición de que las muestras nuevas sean similares a las utilizadas para la calibración del modelo, en caso contrario el error de la predicción puede ser superior. Esta condición no representa una complicación práctica ya que los equipos NIR modernos contienen algoritmos que calculan parámetros tales como el *leverage* o la *distancia de Mahalanobis*, que son una medida de *similitud* de una muestra desconocida con relación a las utilizadas en la construcción del modelo. Estos parámetros se informan simultáneamente con la predicción y permiten establecer rápidamente la confiabilidad de la predicción.

En la siguiente figura se muestra el espectro NIR de un gasoil convencional.

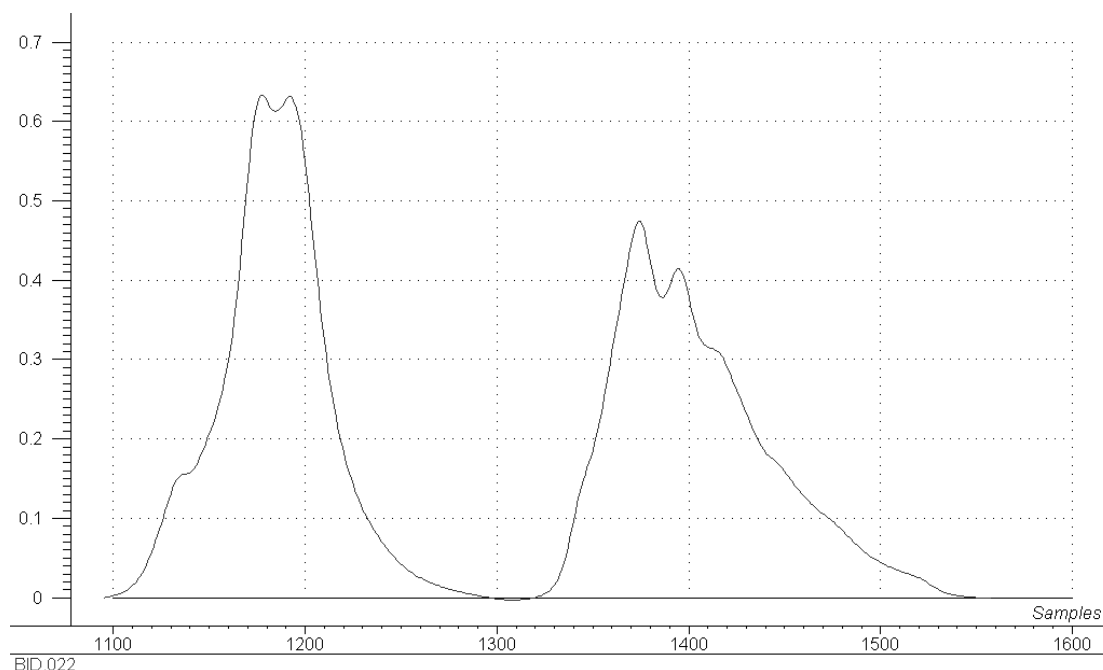


Fig. 10 – Espectro NIR en absorción – Gasoil

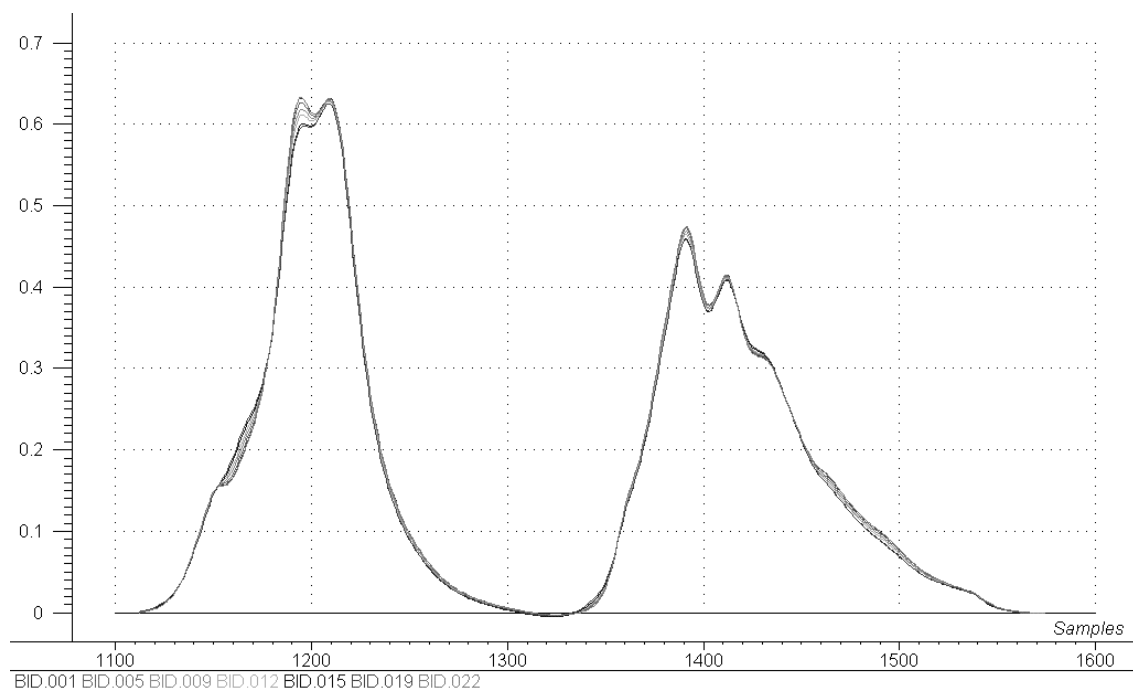


Fig. 11 – Espectro NIR en absorbancia - Mezclas 0,1, 5, 10, 15, 20, 25 % FAME-Gasoil

Se puede observar en la Fig. 9 las superposición de espectros en el rango de de concentración del estudio. Nótese la escasa diferenciación en las intensidades de absorción provocadas por el agregado de FAME. Los métodos quimiométricos , PLS1 en este estudio, permiten extraer de todo el rango sólo la información espectral útil que es capaz de explicar la varianza de la propiedad a medir, en este caso % FAME y de ese modo generar una relación lineal cuantitativa.

CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN

Tabla II - Muestras de calibración

Muestra	%		Muestra	%
BID.022	0.0		BID.011	13.5
BID.001	1.0		BID.012	15.0
BID.002	2.0		BID.013	16.5
BID.003	3.0		BID.014	18.0
BID.004	4.0		BID.015	19.5
BID.005	5.0		BID.016	21.0
BID.006	6.0		BID.017	22.5
BID.007	7.5		BID.018	24.0
BID.008	9.0		BID.019	25.5
BID.009	10.5		BID.020	27.0
BID.010	12.0		BID.021	30.0

El modelo de calibración de la Fig. 12 se construyó mediante PLS1 con validación cruzada completa (*full cross validation*) sobre los espectros en absorbancia.

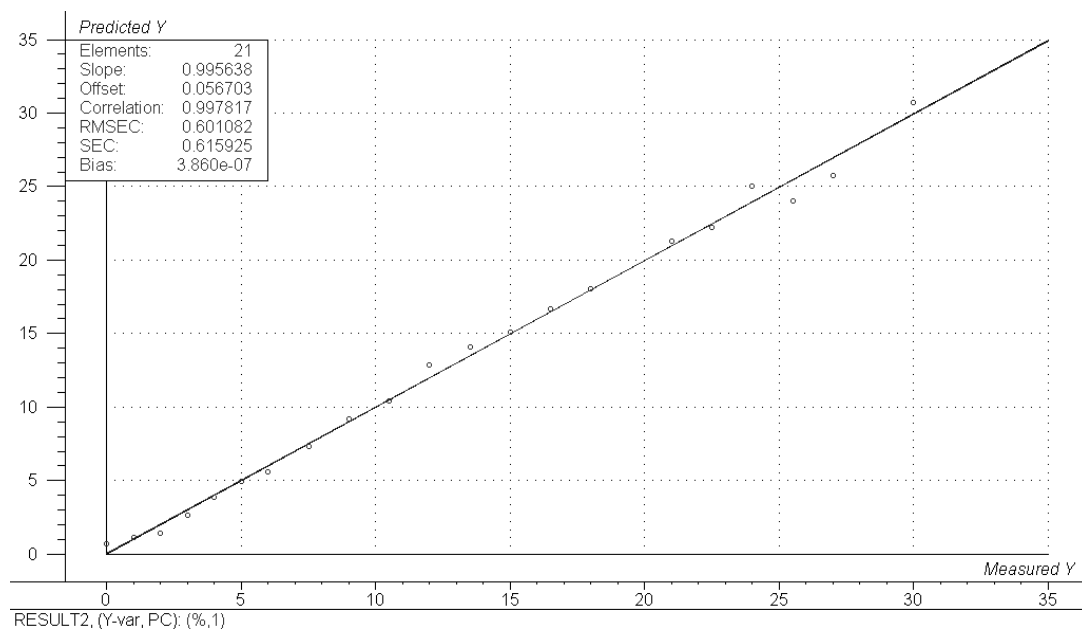


Fig. 12 – Modelo de calibración multivariante - Valores medidos vs valores estimados

En el ángulo superior izquierdo se pueden ver los estimadores estadístico del modelo. Además de la pendiente y el factor de correlación, ambos muy cercanos al valor teórico de 1, el siguiente parámetro significativo es el RMSEC (Root Mean Square Error). Este parámetro representa el error promedio del modelo de calibración en las unidades del parámetro en estudio.

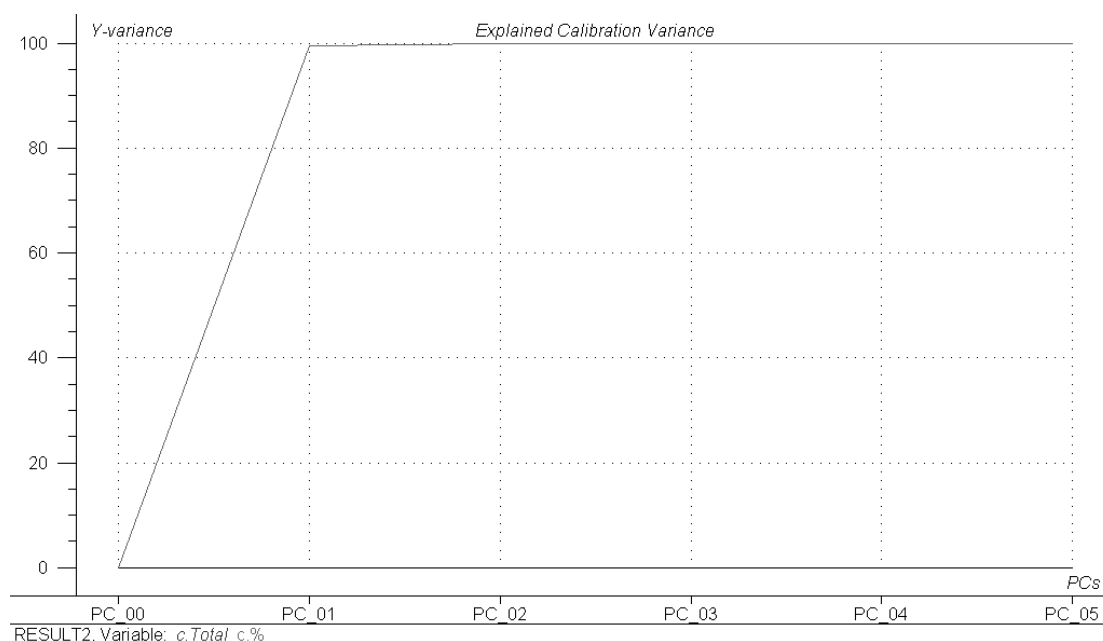


Fig. 13 – Varianza explicada de calibración para Y (% FAME)

En la Fig. 13 se muestra el porcentaje de varianza explicada del parámetro en estudio (% FAME) en función del número de Componentes Principales (PCs). El modelo requiere un solo PC para explicar el 99,5 % de la varianza de los datos de Y (%FAME).

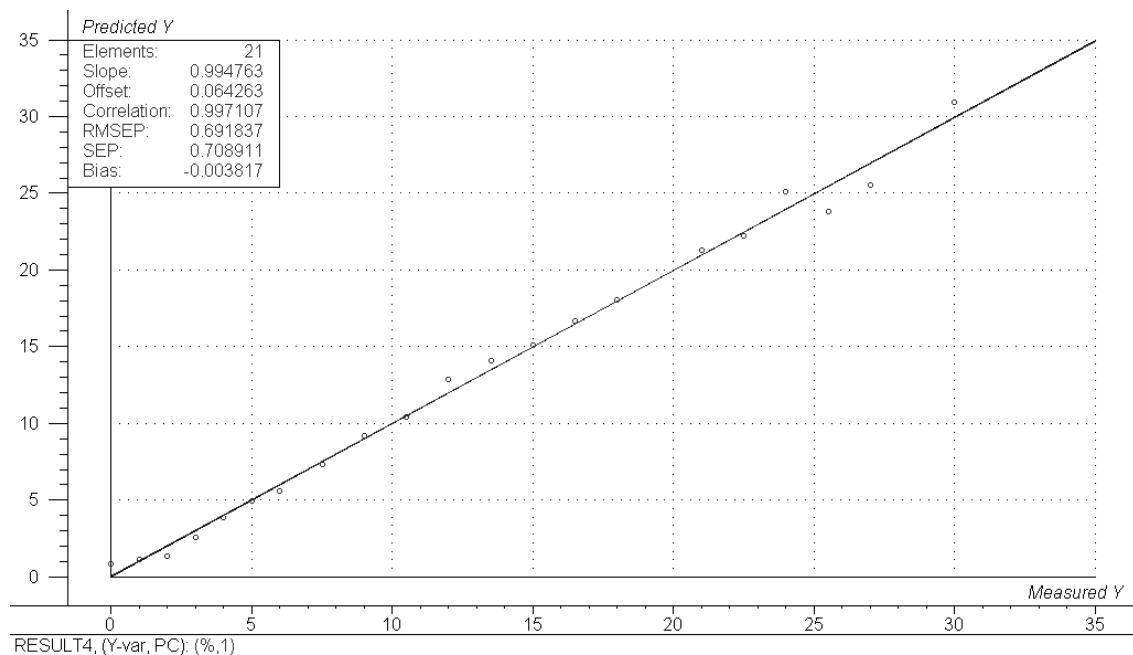


Fig. 14 – Modelo de calibración multivariante - Valores medidos vs valores predichos

En este caso el parámetro RMSEP representa la incertidumbre promedio esperada en la determinación de nuevas muestras no incluidas en el modelo. Se debe notar que este valor de 0,7 % corresponde a un rango de 0-30 % de FAME.

Si se construye un modelo en el rango 0-10% la incertidumbre en la predicción se reduce a 0,19 % como se observa en la Fig. 15.

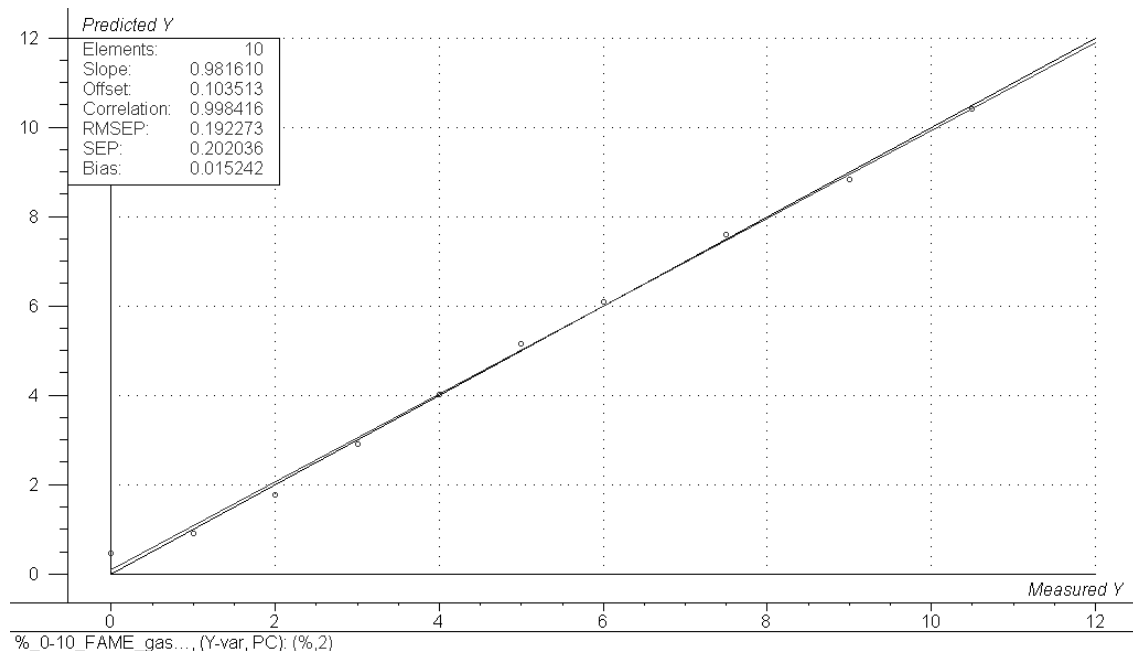


Fig. 15 - Modelo de calibración multivariante en el rango 0-10 % FAME

En este caso el número de PCs requerido es 2 y el porcentaje de varianza explicado es 99,7.

En la Tabla III se muestran los valores predichos por el modelo PLS en el rango 1-12 % FAME

Muestra	Valor predicho	Valor del estándar
BID.001	0.9	1.0
BID.002	1.9	2.0
BID.003	2.9	3.0
BID.004	4.0	4.0
BID.005	5.1	5.0
BID.006	6.1	6.0
BID.007	7.6	7.5
BID.008	8.9	9.0
BID.009	10.4	10.5
BID.010	12.2	12.0

Tabla III

En la construcción de los modelos de calibración es usual en espectroscopia NIR utilizar la primera derivada de la señal espectral en lugar de la más directa expresión en absorbancia. Este proceso matemático permite corregir eventuales aberraciones producidas por inestabilidades del sistema óptico, dispersión debida a partículas o rugosidades de las celdas de medición, deriva en el tiempo de la línea de base, etc.

En a Fig. 16 se muestran los espectros NIR procesados con 1° Derivada.

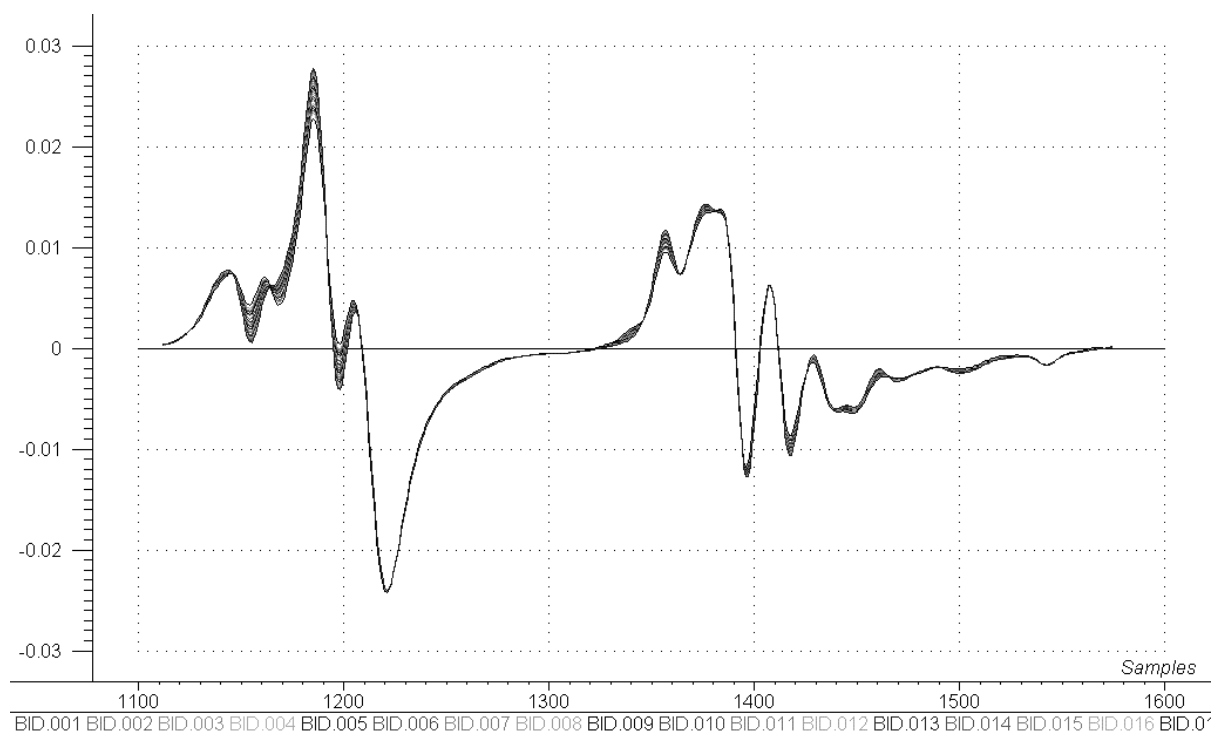


Fig. 16 – Espectro NIR en 1° Derivada - Mezclas FAME-Gasoil

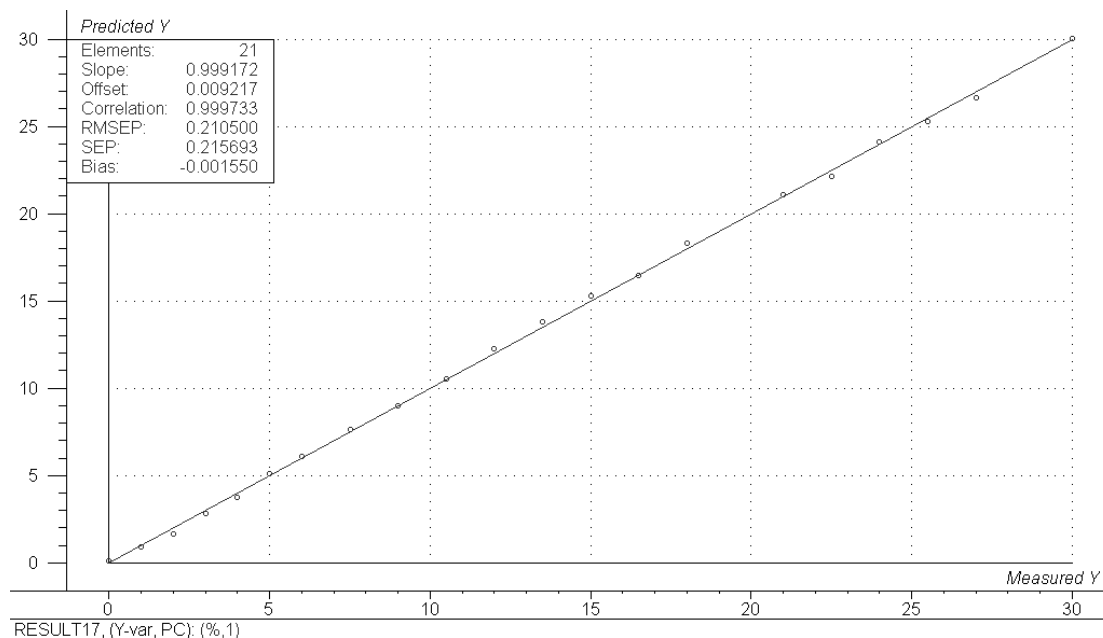


Fig. 17 - Modelo de calibración multivariante en el rango 0-30 % FAME con espectros en 1° Derivada

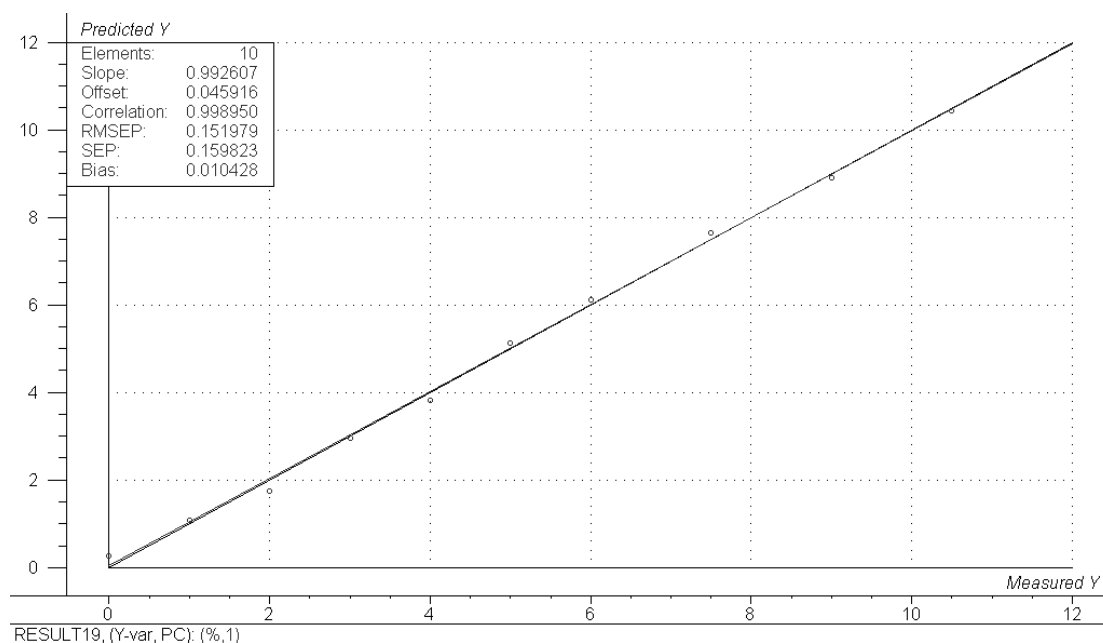


Fig. 18 - Modelo de calibración multivariante en el rango 0-10 % FAME con espectros en 1° Derivada

En ambos casos hay una mejora evidente en el RMSEP respecto a los modelos construidos con la señal en absorbancia.

En la Tabla IV se muestran los valores predichos del modelo en primera derivada en el rango 0-30 % de FAME y en la Tabla V los correspondientes al modelo de rango 0-10 %.

Muestra	Valor predicho	Valor estándar del
BID.022	0.1	0.0
BID.001	0.9	1.0
BID.002	1.7	2.0
BID.003	2.8	3.0
BID.004	3.8	4.0
BID.005	5.1	5.0
BID.006	6.1	6.0
BID.007	7.6	7.5
BID.008	9.0	9.0
BID.009	10.5	10.5
BID.010	12.2	12.0
BID.011	13.8	13.5
BID.012	15.3	15.0
BID.013	16.5	16.5
BID.014	18.3	18.0
BID.016	21.1	21.0
BID.017	22.2	22.5
BID.018	24.1	24.0
BID.019	25.3	25.5
BID.020	26.7	27.0
BID.021	30.0	30.0

Tabla IV

Muestra	Valor predicho	Valor estándar del
BID.022	0.1	0.0
BID.001	0.9	1.0
BID.002	1.7	2.0
BID.003	2.8	3.0
BID.004	3.8	4.0
BID.005	5.1	5.0
BID.006	6.1	6.0
BID.007	7.6	7.5
BID.008	9.0	9.0
BID.009	10.5	10.5

Tabla V

En el análisis PCA las distintas variedades de FAME han mostrado una alta similitud espectral para las variedades de soja analizadas, pero aparecen diferencias significativas con derivados de girasol, mezclas soja-colza u otro tipo de combinaciones. En cualquier caso, en la aplicación práctica de la metodología expuesta se deberán construir los modelos a utilizar, con muestras preparadas con la canasta de variedades de FAME que se hayan aprobado en cada caso para la formulación industrial. El PCA sobre los espectros NIR también nos permitirá conocer de modo rápido la constancia de calidad del FAME.

CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este estudio han mostrado que la espectroscopia NIR combinada con métodos quimiométricos multivariantes puede ser usada para determinar el contenido porcentual de FAME en mezclas con gasoil convencional.

El error estimado en las predicciones del contenido de FAME esta en el orden de 0,15-0,20 %, cuando se utiliza la primera derivada de la señal espectral en absorbancia.

A fin de minimizar el error en las predicciones se deberá construir el modelo en el entorno de concentración que se pretenda determinar en las futuras muestras.

El análisis por componentes principales (PCA) sobre los espectros NIR permite establecer similitudes y diferencias entre FAME proveniente de distintas variedades de aceites o mezcla de ellas. Constituye por sí solo un método rápido de “screening” para verificar constancia de calidad tanto en la producción de FAME como en su utilización para la formulación industrial de mezclas FAME-Gasoil.

La metodología analítica presentada es apta para ser utilizada en medidas de control en laboratorio, en el seguimiento de operaciones de blending en línea, o la verificación en plantas de despacho y estaciones de servicio.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a Martín A. Font su valiosa colaboración en el trabajo experimental y obtención de los espectros NIR. También a Eduardo Barreiro por sus sugerencias sobre la discusión y presentación de los resultados.

REFERENCIAS

- Wold, H.; Soft Modeling by Latent Variables; the Non-linear Iterative Partial Least Squares Approach, en Perspectives in Probability and Statistics, ed. J. Gani, Academic Press, London, **1975**.
- Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P.; Chemom. Intell. Lab. Syst.; **2**, 37, **1987**.
- Wold, S.; Technometrics, **20**, 397, **1978**.
- Jackson, J. E.; User's Guide to Principal Components, Wiley, New York, **1991**.
- ASTM D 6751 – 06 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels
- Mittelbach, M., Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel, Bioresource Technol. 56:7-11 (1996).
- Biodiesel Analytical Methods - National Renewable Energy Laboratory - NREL/SR-510-36240- July 2004
- UNE-EN 14078:2004 – Determinación del contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) de destilados medios. Método por espectroscopía infrarroja.

UNE-EN 14214/AC:2004 – Combustibles de automoción. Ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME) para motores diesel. Requisitos y métodos de ensayo.

Knothe, G., Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel, Trans. ASAE 44:193–200 (2001).

Knothe, G., Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by Near-Infrared Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe, J. Am. Oil Chem. Soc. 76:795–800 (1999).

Knothe, G., Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Ibid. 77:489–493 (2000).

Gelbard, G., O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, and U.F. Schuchardt, ^1H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol, Ibid. 72:1239–1241 (1995).

Jefferson S. Oliveira, Rafael Montalvao, Leila Daher, Paulo A.Z. Suarez, Joel C. Rubim
Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies (2006 - Comunicación privada).

Sadeghi-Jorabchi, H., V.M.E. Wood, F. Jeffery, A. Bruster-Davies, N. Loh, and D. Coombs, Estimation of Biodiesel in Lubricating Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Combined with a Mid-Infrared Fibre Optic Probe, Spectrosc. Eur. 6:16, 18, 20–21 (1994).

Daun, J.K. and Williams, P., 1997. Near infrared analysis of oilseeds: current status and future directions. In: R.E. McDonald and M.M. Mossoba (Editors), New techniques and applications in lipid analysis, Champaign, pp. 266-282.

Héctor R. Menez. Es Consultor de Investigación en la Unidad de Tecnología de Repsol YPF. Se graduó en Ciencias Químicas en la Universidad de Córdoba y obtuvo un post-grado en Refinación de Petróleo en la UBA. Ha desarrollado la mayor parte de su carrera profesional en YPF y luego en Repsol YPF. Actualmente desarrolla su actividad en el centro tecnológico de Ensenada, CTA. Sus principales áreas de interés actuales son la tecnología NIR y sus aplicaciones en análisis y optimización de proceso, estadística multivariable y quimiometría, estudios sobre impacto olfativo en unidades de producción, modelos de dispersión de contaminantes y olores, caracterización analítica de derrames, prospectiva tecnológica, etc. Es instructor interno en estadística aplicada al control de procesos y calidad en laboratorios, y consultor en temas de analítica y medio ambiente.

hmenezv@repsolypf.com

Graciela S. Rojas. Es Licenciada en Ciencias Químicas con orientación Analítica, graduada en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de la Plata. Se desempeñó como asistente de Investigación en la Cátedra de Métodos Ópticos, División Química Analítica de la UNLP. Ingresó al Centro Tecnológico de Ensenada (CTA) como analista de laboratorio en Cromatografía Líquida y Espectroscopía UV. Actualmente es Científico Investigador en la Unidad de Tecnología de Repsol YPF y desarrolla sus tareas en el Área de Técnicas Separativas (HPLC, GC) y Análisis Especiales (FTIR, NIR) del Laboratorio de Química Analítica del CTA, participa en proyectos de Refino, Química, Derivados y Especialidades, es miembro del Equipo Motor de la Comunidad de Prácticas de Normalización Analítica de Repsol YPF.

grojasn@repsolypf.com

Laura G. Markiewicz. Es Licenciada en Ciencias Químicas, graduada en la Universidad de Buenos Aires, completó un postgrado en Gestión Ambiental en el Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA). Integró el staff del Laboratorio de Medio Ambiente e Higiene y Seguridad de la Refinería La Plata, posteriormente se incorporó al centro tecnológico de Ensenada, CTA como analista de laboratorio en cromatografía gaseosa. Actualmente forma parte del Programa de Refino donde participa en proyectos de sistemas de control avanzado previstos para las operaciones de blending de naftas (NIR) y modelos de gestión integral de olores en refinerías de petróleo, siendo también miembro del Equipo Motor de la Comunidad de Práctica de Normalización Analítica de Repsol YPF.

lmarkiewicz@repsolypf.com