

# Quantificação do teor de enxofre em óleo diesel por FTIR: a importância da seleção de variáveis.

Renzo C. Silva<sup>1\*</sup> (IC), Michel B. Weber<sup>2</sup> (IC), Rita de Cássia C. Pereira<sup>3</sup> (PG), Eustáquio V. R. de Castro<sup>1</sup> (PQ) \*renzocsilva@gmail.com

<sup>1</sup>Departamento de Química, <sup>2</sup>Departamento de Estatística, Universidade Federal do Espírito Santo. <sup>3</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG.

Palavras Chave: Enxofre, Óleo diesel, Quimiometria.

## Introdução

A rapidez de análise, proporcionada por aparelhos de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), desperta interesse sobre a quantificação de parâmetros por essa técnica. Mas o contorno das limitações da técnica para quantificação, só foi possível com a consolidação da quimiometria. Desde então tem sido crescente a utilização de técnicas de estatística multivariada, como PLS, na área de Química Analítica e afim.

Sabe-se que, a introdução de variáveis sem informação ou com forte colinearidade em relação a outras, afeta uma regressão PLS<sup>1</sup>. Por mais que a técnica elimine o efeito da colinearidade, gera-se ruído desnecessário e perda de graus de liberdade na estimação dos parâmetros, e a seleção de variáveis torna-se fundamental.

O teor de enxofre presente em petróleo e seus derivados é um parâmetro importante, seja na valoração dos mesmos, seja em questões ambientais. Uma técnica rápida, barata e eficaz torna-se interessante para o controle de tal parâmetro.

No presente trabalho, fez-se o estudo do efeito da seleção de variáveis no poder de predição de uma calibração multivariada, aplicada na quantificação do teor de enxofre em amostras de óleo diesel do Estado de Minas Gerais. Para isso, utilizaram-se os métodos Algoritmo Genético, Stepwise e CALIBSEL<sup>2</sup>.

## Resultados e Discussão

O aparelho utilizado para a obtenção do espectro infravermelho das amostras foi o IROX DIESEL, da Grabner Instruments. A região de trabalho escolhida foi de 650 a 1350 cm<sup>-1</sup>, pois esta é a região de "impressão digital" da mistura e onde as maiores diferenças visuais foram identificadas.

Ao todo, 40 amostras foram utilizadas no conjunto de treinamento, e os valores de referência foram obtidos por análise de fluorescência de raios-X.

A calibração PLS utilizando as variáveis da região completa, ou seja, não-selecionadas, foi tomada como base para comparação da influência das variáveis no modelo. O critério de comparação é o

PRESS, isto é, o somatório do quadrado dos resíduos de predição na validação cruzada.

**Tabela 1.** Resultados comparativos dos métodos de seleção de variáveis.

Método de seleção	Número de variáveis	Variáveis latentes	PRESS	R <sup>2</sup> pred
Região completa	195	6	0,00737	0,981
Algoritmo genético	30	5	0,00325	0,992
Stepwise	6	4	0,00519	0,987
CALIBSEL	5	5	0,01141	0,970

Os resultados (Tabela 1) mostram que houve uma redução significativa no PRESS quando se aplicou algum algoritmo de seleção, ficando a exceção por conta do CALIBSEL. Apesar de ter gerado um modelo inferior, o resultado aplicando o CALIBSEL reforça a importância de se escolher bem o método de seleção.

Foram realizadas as predições para duas amostras e o intervalo de 95% de confiança, foi o valor predito ± 0,02 %S, o que consideramos satisfatório.

## Conclusões

A técnica de FTIR aliada às ferramentas multivariadas de regressão e seleção de variáveis, mostrou-se um instrumento muito útil na quantificação do teor de enxofre em óleo diesel.

## Agradecimentos

LABPETRO (UFES), LEC (UFMG), FINEP e PETROBRAS.

<sup>1</sup> Spiegelman, C. H.; McShane, M. J.; Goetz, M. J.; Motamedi, M.; Yue, Q. L. e Coté, G. L. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 35-44.

<sup>2</sup> Brown, P. J.; Spiegelman, C. H. e Denham, M. C. *Phil. Trans. R. Soc. Land. A.* **1991**, 337, 311-322.