

Desenvolvimento de modelos de calibração multivariada para análise da qualidade de blendas diesel-biodiesel.

Flavia C. da C. Oliveira (PG), Christian R. R. Brandão (IC), Leonardo A. F. da Costa (IC), Karla A. Lacerda (IC), Priscila F. Reis (IC), Paulo A. Z. Suarez (PQ), Joel C. Rubim (PQ)*. jocrubim@unb.br

Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química da Universidade de Brasília, C.P. 04478, 70919-970, Brasília, DF.

Palavras Chave: FT-IR, óleos vegetais, adulteração.

Introdução

O governo brasileiro autorizou o uso comercial do biodiesel através da lei n.º 11.097, de 13/01/05.¹ Inicialmente, o novo combustível deverá ser adicionado ao diesel de petróleo, formando uma mistura com 2% de biodiesel, para o uso em veículos com motores do ciclo diesel (B2).

Recentemente² mostramos que misturas diesel/óleo vegetal, contendo até 5% de óleo vegetal, apresentam propriedades físico-químicas de acordo com os limites estabelecidos pela portaria 310 da ANP.³ Considerando o histórico brasileiro de adulteração de combustíveis, o objetivo deste trabalho é propor metodologias simples, rápidas e precisas para a constatação de adulteração nas blendas que serão comercializadas. A estratégia adotada envolve a construção de modelos de calibração por PLS baseados em dados obtidos por FT-NIR e FTIR(MIR).

Foram preparadas 175 misturas binárias, ternárias e quaternárias de óleos vegetais/diesel com teor de óleo vegetal variando de 0-5% em massa. Os espectros vibracionais foram obtidos em triplicata em um aparelho Equinox 55 da Bruker e os modelos de calibração por PLS foram construídos com auxílio do aplicativo Quant 2 do software Opus™.

Resultados e Discussão

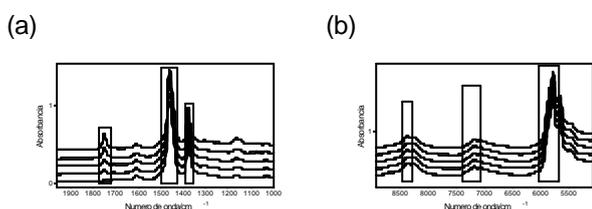


Figura 1. Espectros FT-MIR (a) e FT-NIR (b) de misturas diesel/óleo vegetal.

A Fig. 1 (a) e (b) apresenta espectros FT-MIR e FT-NIR de um conjunto de cinco amostras com diferentes teores de óleo vegetal e as regiões selecionadas para a construção dos modelos de calibração por PLS.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de calibração para concentrações dos três óleos utilizados na

preparação das amostras (soja, dendê e mamona) e do total de óleo nas misturas.

Tabela 1. Parâmetros estatísticos dos modelos por PLS.

| Óleo | Validação | | Calibração | | |
|------------------|----------------|-------|----------------|-------|-------|
| | R ² | RMSEP | R ² | RMSEC | |
| NIR ^a | Soja (10)* | 99,21 | 0,109 | 99,34 | 0,101 |
| | Mamona (9) | 97,21 | 0,204 | 97,78 | 0,186 |
| | Dendê (10) | 96,46 | 0,243 | 96,63 | 0,242 |
| | Total (10) | 97,29 | 0,248 | 97,56 | 0,236 |
| MIR ^b | Soja (8) | 98,92 | 0,124 | 98,81 | 0,132 |
| | Mamona (9) | 97,93 | 0,165 | 97,98 | 0,169 |
| | Dendê (8) | 99,34 | 0,092 | 99,32 | 0,094 |
| | Total (8) | 99,14 | 0,137 | 99,09 | 0,144 |

Pré-processamentos - ^a sem pré-processamento; ^b normalização vetorial * Os números entre parênteses representam o número de componentes principais de cada determinação.- Os modelos apresentados foram obtidos por validação com grupo de teste.

Conclusões

Os modelos de calibração construídos foram aplicados em amostras preparadas para validação externa, apresentando erros relativos menores que 5% para ambas as técnicas. Portanto, os modelos propostos são rápidos, precisos, e com adequadas exatidão e robustez para serem empregados na avaliação da qualidade de misturas B2 e B5.

Agradecimentos

Global Combustíveis, CAPES, CNPq, FINEP/CT-Petro, Ministério do Desenvolvimento Agrário, Fundação Banco do Brasil.

¹ <http://www2.camara.gov.br/internet/legislação>

² Rubim, J.C – Projeto submetido ao Edital CT-Petro/MCT/CNPq 16/2005, proc. 550355/2005-7, não atendido, pois considerado não prioritário.

³ [http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodisel .asp](http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodisel.asp).