

AVALIAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALIBRAÇÃO NA PREDIÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DE MISTURAS BIODIESEL/ DIESEL

Liliana de F.B. de Lira* ¹(PG), Claudete F. Pereira ² (PQ), Maria Fernanda Pimentel ²(PQ), Ana Paula S. Paim¹ (PQ), Luiz Stragevitch ²(PQ).

liliana.lira@gmail.com

¹Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 50.670-900

²Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 50.740-521

Palavras Chave: transferência de calibração, biodiesel, calibração multivariada, quimiometria, petrodiesel.

Introdução

O uso da espectroscopia na região do infravermelho aliada a quimiometria constitui uma ferramenta útil e versátil no controle de qualidade das misturas diesel/biodiesel¹. Modelos de calibração multivariada são desenvolvidos para prever as características dessas misturas. Para construção de um modelo global, o conjunto de calibração deve conter amostras representativas do biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas e diferentes amostras de diesel, em diversas concentrações. Uma vez construído os modelos, seria interessante que eles pudessem ser transferidos para outros equipamentos, usando apenas um subconjunto das amostras de calibração (amostras de transferência), minimizando o custo e tempo envolvidos². Neste trabalho, foi avaliada a transferência de calibração na análise de biodiesel.

Resultados e Discussão

Espectros de 116 misturas de diesel/biodiesel e petrodiesel foram obtidos na faixa espectral de 1789 – 650 cm⁻¹ em dois diferentes espectrômetros FT-IR: (1) Perkin Elmer Spectrum GX (com sonda de ATR) escolhido arbitrariamente como *primário* (P) e (2) Irox Diesel, (cela de 0,1mm) que seria o equipamento *secundário* (S). Todos os cálculos foram realizados utilizando-se os softwares Unscrambler 9.5 (Camo SA) e PLS-Toolbox - Matlab 6.5 (Mathworks). Foram construídos modelos de calibração multivariada, utilizando PLS. Os métodos de padronização direta (DS) e reversa (RS) foram testados na transferência dos modelos de calibração. Algoritmos para seleção de amostras (KS e SPXY) foram utilizados para dividir os conjuntos de calibração (86), predição (30) e transferência (10). A capacidade preditiva dos modelos foi avaliada através do erro médio quadrático de predição (RMSEP). A Tabela 1 resume os resultados obtidos para os modelos de calibração para as propriedades estudadas, em ambos os equipamentos. Todos os RMSEPs, obtidos para os equipamentos P e S, estão abaixo das reprodutibilidades dos métodos de referência. A 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

transferência direta dos modelos de calibração desenvolvidos no equipamento P às amostras medidas no equipamento S não é possível devido à diferença no número de variáveis espectrais. Portanto, utilizou-se o método DS, cujos resultados são apresentados na Tabela 1. No caso do percentual de biodiesel, foi empregado o método RS. Verifica-se que, após transferência, a massa específica foi a única propriedade que não apresentou RMSEP abaixo da reprodutibilidade do método de referência. É importante ressaltar que o valor do RMSEP_P já é igual à reprodutibilidade.

Tabela 1. Valores de RMSEP para os modelos desenvolvidos nos equipamentos primário e secundário e após transferência usando o método DS/RS.

Propriedade	Repro.*	RMSEP _P	RMSEP _S	RMSEP _{DS}
% biodiesel	-	0,38	0,10	0.17**
ρ (kg/m ³)	1,5	1,5	0,90	2,4
S (%m/m)	0,08	0,03	0,02	0,03
T85%(°C)	9,7	3,5	3,7	4,6

* Reprodutibilidade dos métodos de referência.** Padronização reversa

Conclusões

Este trabalho demonstrou que, embora o RMSEP após transferência apresente, em geral, um pequeno aumento, ainda permanece abaixo da reprodutibilidade do método de referência (exceto para a massa específica), tornando viável a utilização destas estratégias.

Agradecimentos

Capes/PROCAD, CNPq, BNB, FINEP/CTPETRO.

¹Pimentel, M.F., Ribeiro G. M.G.S., da Cruz R. S., Stragevitch L., Pacheco J. G. A. F., Teixeira L.S.G., *Microchemical Journal* **2006** 82 201–206.

²Fearn, T. J. *Near Infrared Spectrosc.* **2001**, 9, 229.