

## Quantificação de biodiesel em diesel utilizando-se eletro-spray (ESI-MS) e calibração multivariada - PLS (Partial Least Squares).

Ravi Govinda Dardot Prates<sup>1</sup> (PG)\*, Isabel C. P. Fortes<sup>1</sup> (PQ), Rodinei Augusti<sup>1</sup> (PQ).

[ravigovinda@yahoo.com](mailto:ravigovinda@yahoo.com)

1. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química.

Palavras Chave: Biodiesel, ESI-MS, Quimiometria.

### Introdução

As crescentes demandas mundiais de energia, além das recentes preocupações com relação às emissões de gases de efeito estufa colocam os biocombustíveis (como etanol e biodiesel) em papel de destaque no cenário internacional.

Por serem de origem renovável, promover uma redução na emissão de poluentes (monóxido de carbono e materiais particulados, por exemplo)<sup>[1]</sup> e ainda promoverem um incremento na economia agrícola, os biodieseis apresentam grandes vantagens ambientais em relação ao diesel comum. Com a assinatura de uma Medida provisória pelo Governo Federal, que passou a vigorar em 01.07.04, o Brasil passou a usar uma adição no teor de 2% de biodiesel ao diesel de maneira facultativa. Em janeiro de 2008 esta adição se tornou obrigatória e em julho de 2008 o teor aumentou para 3%.

Torna-se então necessário que sejam desenvolvidas metodologias de análise que possam determinar o teor de biodiesel no diesel.

O uso de computadores para analisar dados na área de química analítica cresceu drasticamente nas duas últimas décadas tanto devido aos avanços em "hardware" e "software" quanto ao aumento da quantidade e de dados obtidos nas análises.<sup>[2]</sup>

### Resultados e Discussão

Para o presente trabalho foram preparadas 36 amostras com teores de biodiesel de sebo variando entre 0 e 20% (B0 a B20).

Para injeção e análise pela técnica de espectrometria de massas com ionização à pressão atmosférica por eletro-spray (ESI-MS), foram preparadas amostras em micro-tubos com biodiesel, solvente (metanol água 1:1) e base (hidróxido de amônio - 1%) sob agitação em um vortex por 30 segundos. As fases aquosas obtidas após as extrações em triplicata foram injetadas, sendo obtidos então 108 espectros de massa no modo negativo das amostras preparadas, todos sob as mesmas condições de análise.

Para a calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS), os valores dos espectros

médios foram agrupados em uma matriz 36 X 950 onde as linhas representam as amostras e as colunas os íons com uma dada razão massa/carga detectados no espectro.

Para o conjunto de calibração foram separadas 24 amostras ficando o restante para a validação cruzada.

Após a análise dos gráficos de RMSEC e RMSECV (raiz dos erros quadráticos médios da calibração e da validação cruzada) versus número de variáveis latentes, o modelo foi construído com 5 variáveis, que capturaram 98.39% da variância do .bloco X e 99.86% da variância do bloco Y.

Os espectros de massas médios das 36 amostras citadas foram utilizados no modelo, pois após a análise dos gráficos de resíduos e "leverage" nenhuma amostra anômala ("outlier") foi detectada.

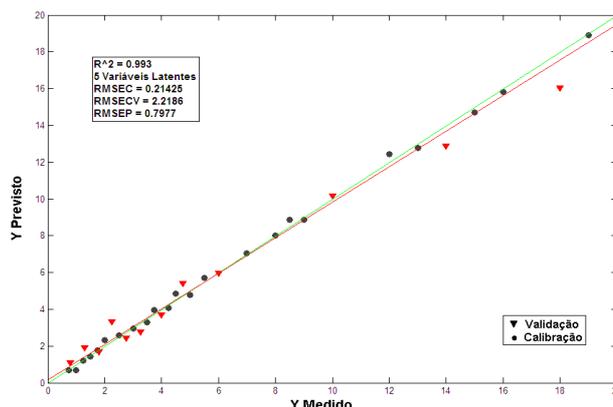


Figura 1. PLS - Gráfico do teor de biodiesel previsto versus teor medido.

### Conclusões

O modelo de regressão multivariado PLS se mostrou eficiente na estimativa do teor de biodiesel no diesel na faixa de concentração estudada.

### Agradecimentos

À Fapemig e ao CNPQ pelo apoio financeiro.  
À FAPEMIG EDT PRONEX 479/07

<sup>1</sup> Lee, S. W., Herage, T., Young, B. Emission reduction potential. Fuel, in press 2004.

<sup>2</sup> Ferreira, M. M.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. Química Nova 1999, 22, 5.