

Determinação de adulteração de AEHC com AEAC utilizando espectroscopia no UV-Vis e calibração multivariada

Marcos R. Monteiro¹ (PQ), Alessandra R. P. Ambrozini^{2,*} (PQ), André O. Santos¹ (IC), Francisco F. Gambarra-Neto² (PG), Elisângela F. Boffo² (PG), Antonio Gilberto Ferreira² (PQ).
*aambrozini@gmail.com

(1) Laboratório de Combustíveis, CCCD- DEMa/UFSCar, São Carlos, SP; (2) Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, DQ/UFSCar, São Carlos, SP. (2) Departamento de Química/UFV, Viçosa, MG.

Palavras Chave: AEAC, AEHC, UV, iPLS, adulteração

Introdução

O etanol proveniente da cana-de-açúcar é utilizado como combustível automotivo no Brasil desde a década de 30. O álcool etílico anidro combustível (AEAC) é atualmente adicionado à gasolina na proporção de 20 % (± 1 , v/v), enquanto que o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) é utilizado diretamente nos veículos.¹ Os combustíveis automotivos devem atender requisitos de qualidade, que no Brasil são estabelecidos e fiscalizados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Entretanto, a qualidade dos combustíveis pode ser alterada em função das condições inadequadas de manuseio, transporte e estocagem bem como por práticas ilegais de adulteração. A mistura de AEAC com água era uma prática comum que levava à obtenção de AEHC com menor qualidade. Com o objetivo de inibir esse tipo de adulteração, a ANP estabeleceu o uso de corantes no AEAC.² Os corantes são adicionados pelas distribuidoras na concentração de 15 mg/L e o produto deve apresentar absorvâncias de 0,150-0,190 e 0,100-0,135 em 420 e 530 nm, respectivamente.² Desta forma, a espectroscopia no UV-Vis é adequada para a determinação de AEAC em AEHC. Com base nas justificativas anteriores, esse trabalho teve como objetivo a avaliação do uso da espectroscopia no UV-Vis e de quimiometria na determinação da concentração de AEAC em AEHC.

Resultados e Discussão

Dois corantes de composição desconhecida, gentilmente cedidos por um produtor de etanol combustível, foram adicionados a duas amostras de álcool etílico absoluto na concentração de 15 mg/L. Estes AEAC “preparados” e o AEAC comercial, também doado pela produtora, foram utilizados para o preparo de 54 misturas de AEAC com AEHC nas concentrações de 1 a 100 % (v/v). Espectros no UV-Vis destas misturas foram registrados, em triplicata, na região de 300-800 nm, utilizando-se uma cela espectrofotométrica de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Os dados espectrais foram suavizados aplicando-se o método de Savitzky & Golay com um polinômio de 2ª ordem e uma janela

de 25 pontos. Das 54 amostras, 41 foram utilizadas para calibração e 13 para previsão.

Foram construídos modelos PLS em toda a faixa espectral: iPLS³ (*Interval Partial Least Squares*) e SPA-MLR⁴ (*Successive Projections Algorithm-Multiple Linear Regression*). Este último foi aplicado ao melhor intervalo de variáveis selecionado pelo iPLS (362-398 nm). Os resultados dos modelos univariados construídos em 420 e 530 nm e dos modelos multivariados, incluindo alguns parâmetros estatísticos, estão listados na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros estatísticos dos modelos de calibração multivariada para determinar AEAC em AEHC.

Modelos de calibração	$r_{\text{previsão}}$	RMSEP	Bias
PLS (1) ^a	0,996	2,6	0,4
iPLS (4) ^a 362 a 398 nm	0,9999	0,4	0,2
SPA-MLR (2) ^b 388 e 390 nm	0,9999	0,4	0,2

^a n° de variáveis latentes selecionadas para os modelos PLS

^b n° de variáveis reais selecionadas pelo SPA-MLR

Os resultados dos modelos iPLS e SPA-MLR foram melhores até mesmo do que os obtidos para calibrações univariadas construídas individualmente para os principais comprimentos de onda (388, 390, 420 e 530 nm). O modelo SPA-MLR se destaca, haja vista que duas variáveis reais foram selecionadas enquanto que o iPLS selecionou quatro variáveis latentes.

Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a utilização de espectroscopia no UV-Vis aliada à quimiometria é bastante adequada para quantificação de AEAC em AEHC, sendo útil para determinação da qualidade do AEHC comercializado no país.

Agradecimentos

À FAPESP, CCDM-UFSCar e CNPq pelo apoio financeiro.

¹ portaria MAPA nº143 de 27/06/2007 e resolução MAPA nº37 de 27/06/2007

² resolução ANP nº36 de 06/12/2005, disponível em www.anp.gov.br

³ Nørgaard, L. et al. *Appl. Spectrosc.*, **2000**, 54, 413.

⁴ Araújo, M. C. U. et al. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2001**, 57, 65.