

Utilização de métodos quimiométricos em metrologia química para quantificação de biodiesel em blendas (biodiesel/diesel)

Werickson Fortunato de Carvalho Rocha^{1*} (PQ), Suzane Maio Queiroz¹ (IC), Ronei Jesus Poppi² (PQ)
*wfrocha@inmetro.gov.br

¹INMETRO-Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industria-DQUIM- Divisão de Metrologia Química, CEP 25250-020, Av. N. S. das Graças 50 - Xerém - Duque de Caxias - RJ, Brasil.

²LAQQA- Laboratório de Quimiometria em Química Analítica Instituto de Química – UNICAMP, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: Biodiesel, Metrologia Química, Quimiometria.

Introdução

O biodiesel é um combustível que pode ser obtido a partir de matérias-primas vegetais que são derivadas de óleos vegetais tais como canola, palma, girassol e amendoim. Essa possibilidade do uso de diferentes fontes de óleos vegetais na produção de biodiesel gera problemas relacionados à produção e qualidade deste combustível, abrindo precedentes para possíveis fraudes fiscais.

Neste contexto, a metrologia química juntamente com a Quimiometria tem como intuito evitar essas possíveis fraudes, assegurando a qualidade, comprovando a eficiência e demonstrando a exatidão dos resultados de medições segundo as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Dessa forma, a calibração multivariada pode ser empregada para determinação de biodiesel utilizando diversos modelos matemáticos como, por exemplo, modelos de calibração linear clássica, modelos de calibração linear robusta e até mesmo modelos de calibração não-linear. Todos esses modelos estabelecem uma relação com as informações disponíveis (sinal analítico) e a propriedade de interesse (concentração de biodiesel).

O objetivo deste trabalho é comparar os métodos quimiométricos de calibração linear clássica: *Partial Least Squares - PLS*, *Principal Component Regression-PCR*; calibração linear robusta: *Partial Robust M-Regression' - PRMR*, *'Robust Continuum Regression' - RCR* e calibração não-linear: *Radial Basis Functions Partial Least Squares-RBF-PLS* para quantificação de biodiesel de canola em diesel através de dados obtidos por espectroscopia no infravermelho próximo.

Resultados e Discussão

O biodiesel foi sintetizado e purificado no laboratório de motores, combustíveis e lubrificantes do Inmetro.

Foram feitas 50 amostras de misturas biodiesel/diesel cujas concentrações estão na faixa de 2% (V/V) a 90% (V/V) em recipientes de 5 mL. Todas as amostras foram agitadas durante 1 minuto para garantir a homogeneização.

As amostras foram divididas em dois conjuntos: 30 amostras para calibração e 20 para a validação. As análises foram realizadas no espectrômetro GX Spectrum da Perkin-elmer com acessório de refletância difusa, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 10 varreduras por espectro. O programa utilizado para a construção dos modelos foi o Matlab 6.5 utilizando o toolbox TOMCAT para calibração multivariada.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 1. Todos os modelos de calibração multivariada apresentaram erros quadráticos médios de calibração e previsão, respectivamente, abaixo de 3,50% (v/v) e 4,6% (v/v). Os modelos de calibração robusta desenvolvidos apresentaram os melhores resultados. Isso está relacionado a possibilidade da construção de modelos eficientes mesmo na presença de 'outlier'. O modelo de calibração não-linear apresentou os piores resultados, o que demonstra que os dados modelados seguem uma relação linear.

Tabela 1. Comparação dos modelos desenvolvidos.

Modelos	PLS	PCR	PRMR	RCR	RBF-PLS
*RMSEC (%(v/v))	2,30	3,11	1,68	2,18	3,22
*RMSEP (%(v/v))	3,96	3,78	3,36	2,75	4,52

*RMSEC e RMSEP: erros quadráticos médios de calibração e previsão.

Conclusões

Os resultados encontrados sugerem que os modelos são eficazes para a determinação de biodiesel em diesel, pois apresentaram erros inferiores a 5% (v/v) e com a mesma ordem de grandeza. Logo, o trabalho sugere uma metodologia simples, precisa e com velocidade de resposta para a determinação de biodiesel em blendas.

Agradecimentos

Ao pessoal do Lamoc (Laboratório de Motores, Combustíveis e Lubrificantes) do Inmetro pela síntese do biodiesel.