

Validação em Calibração Multivariada para Quantificação de Óleo Adulterante em misturas Biodiesel/Diesel B5 empregando PLS e MIR

Lucas Caixeta Gontijo¹ (PG)*, Eloiza Guimarães¹ (PG), Hery Mitsutake¹ (PG), Douglas Queiroz Santos² (PQ), Waldomiro Borges Neto¹ (PQ) *ufulucas@yahoo.com.br

¹ Laboratório de Quimiometria do Triângulo, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

² Escola Técnica de Saúde (ESTES), Universidade Federal Uberlândia.

Palavras Chave: validação multivariada, PLS, MIR, biodiesel, adulteração

Introdução

No Brasil, o diesel a ser comercializado deve ter a adição de 5% (v/v) de biodiesel em diesel (B5).¹ Uma das principais formas de adulterar este combustível é a adição de óleos não-transesterificados, que causam prejuízos econômicos e danos ao motor.² Assim, o objetivo deste trabalho foi construir modelos de calibração multivariada por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) a partir de dados de espectroscopia no infravermelho médio (MIR) para quantificar óleo residual em B5 de biodiesel etílico residual (BER) e B5 de biodiesel metílico residual (BMR), e validá-los usando figuras de mérito multivariadas.

Resultados e Discussão

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro Spectrum Two (PerkinElmer) com ATR de cristal de ZnSe, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras. Os espectros foram corrigidos pelo método *baseline* e os dados foram centrados na média. Construiu-se dois modelos PLS: um para quantificar óleo em BER e outro para quantificar óleo em BMR. Os modelos foram construídos com 4 e 5 VLs, respectivamente.

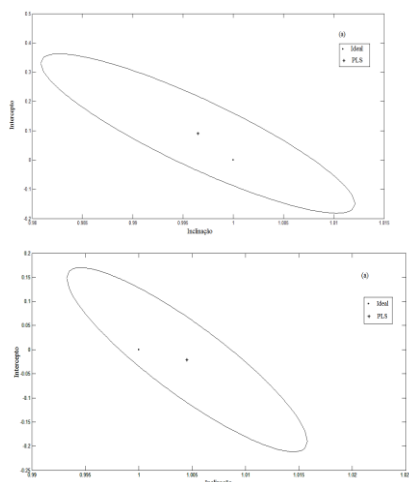


Figura 1. EJCR para o intercepto e inclinação das regressões dos valores reais vs valores previstos pelo PLS para óleo em (a) BER e (b) BMR.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a validação dos modelos PLS. A ausência de erros sistemáticos foi avaliada pelo teste *t* conforme a ASTM E1655-05 e pela elipse de confiança (EJCR) mostrada na Figura 1. De acordo com os resultados obtidos, o método mostrou-se linear, com baixos valores de erros (boa exatidão) e baixos LD e LQ. O γ^{-1} indica que a quantidade mínima que os métodos são capazes de diferenciar é de 0,05 e 0,09 % (m/m) para o BER e BMR, respectivamente.

Tabela 1. Resultados para a validação dos modelos PLS.

Parâmetro	BER	BMR
Linearidade	0,9996	0,9997
Inclinação	0,0061	0,0040
Intercepto	0,9998	0,9999
Coef. correlação		
RMSEC % (m/m)	0,17	0,13
RMSEP % (m/m)	0,23	0,16
Nº de amostras calibração	41	38
Nº de amostras de validação	23	24
Erro médio (%)	1,83	1,24
Sensibilidade	0,02	0,07
Sensibilidade analítica (γ)	20,90	11,45
γ^{-1}	0,05	0,09
Seletividade	0,07	0,21
t_{bias}	0,76	1,38
$t_{crítico}$	2,07	2,06
LD % (m/m)	0,16	0,29
LQ % (m/m)	0,49	0,87

Conclusões

Os modelos PLS construídos e validados para a quantificação de óleo residual em biodieseis B5 residuais metílico e etílico foram eficientes em seu propósito, sendo uma alternativa viável para o controle de qualidade deste combustível.

Agradecimentos

FAPEMIG (Projeto 17.014/11), CAPES, CNPq

¹ Resolução ANP 14/2012.

² Soares, I. P.; Russo, R. M. O.; Prates, R. G. D.; Augusti, R.; Fortes, I. C. P.; Pasa, V. M. D. *Química Nova*, 2011, 34, 1439