

## RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E QUIMIOMETRIA NA CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Ingrid Bertoni de Toledo<sup>a\*</sup>, Etelvino Henrique Novotny<sup>b</sup>, Gilberto Alves Romeiro<sup>a</sup>,  
Rodrigo Bagueira de Vasconcelos Azeredo<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>Depto de Química Orgânica - Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense;

<sup>b</sup>Embrapa Solos,

(\*) [ingridbertoni@vm.uff.br](mailto:ingridbertoni@vm.uff.br)

*Keywords:* qHNMR, chemometrics, biodiesel

A Lei nº 11.097 de 2005 determina um percentual mínimo obrigatório de biodiesel que deve ser adicionado ao óleo diesel comercializado em todo território nacional. A partir de 2008 entrou em vigor um percentual intermediário de 2%, que será aumentado para 5% a partir de 2013. Dentre os métodos usados para monitorar se o combustível está sendo comercializado de acordo com as normas vigentes, a técnica de RMN reúne características importantes que a candidatam para tal aplicação. A não destruição da amostra, a possibilidade acoplagem às linhas de produção e a rapidez das análises, são algumas delas.

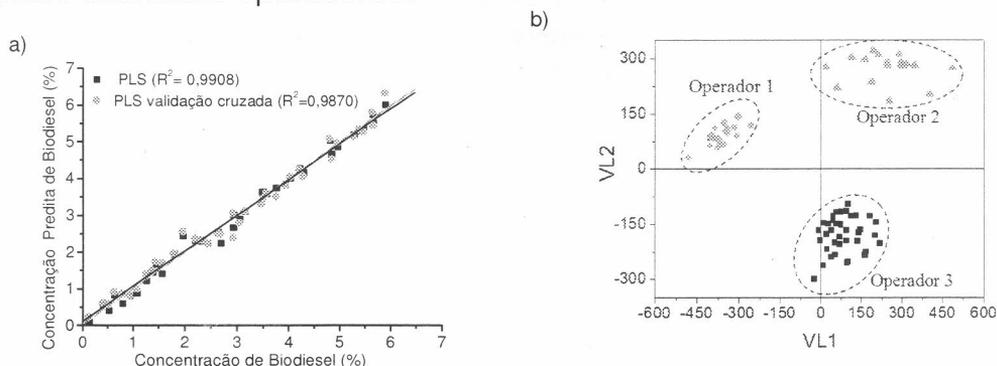
O objetivo desse trabalho é avaliar o emprego da RMN, aliada a quimiometria, como ferramenta para aferir o percentual de biodiesel mistura diesel/biodiesel.

Na construção do modelo de calibração foram empregadas 40 amostras obtidas a partir da mistura do óleo diesel com biodiesel metílico de óleo de mamona, com percentuais mássicos variando entre 0,12 e 5,89%. As amostras de biodiesel foram cedidas pela Gerência de Biocombustíveis da Petrobras, e as de diesel pela Gerência da Refinaria de Duque de Caxias. As medidas de RMN de <sup>1</sup>H foram realizadas a 35 °C, sem adição de solventes deuterados, num espectrômetro Varian UNITY-Plus de 7,05 T, utilizando uma sonda de detecção inversa de 5mm com dois canais. Os FIDs foram adquiridos com a amostra parada, em duplicada, com 4 transientes, 32 K pontos e uma largura espectral de 6.000 Hz. Foram empregados pulsos de 90° de 11,5 µs, tempo de aquisição de 2,73 s e desacoplamento de <sup>13</sup>C durante a aquisição.

O processamento dos espectros foi realizado através do programa MestreC-nD, ver. 4.6 (Mestrelab Research SL). Essa etapa foi realizada independentemente por três operadores visando estimar o efeito da subjetividade no ajuste de fase. A análise estatística multivariada (PCA e PLS) dos dados foi realizada utilizando o programa The Unscrambler versão 9.5 (CAMO). No teste de estabilidade dos modelos multivariados foi empregado o esquema de validação cruzada plena.<sup>2</sup>

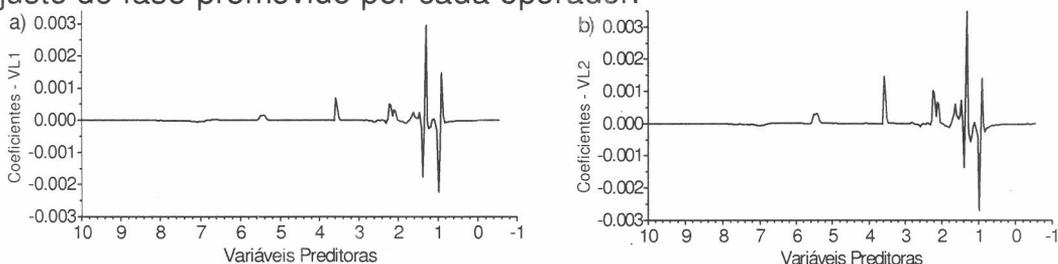
O modelo de regressão PLS, elaborado com 4 variáveis latentes (VL), resultou num bom coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), que após a validação cruzada variou discretamente, sugerindo a robustez do modelo proposto (Fig.1a). A análise do gráfico de escores mostrou que as duas primeiras das quatro utilizadas no modelo, separaram o conjunto de amostras em 3 grupos bem

distintos (Fig.1b). Esses grupos foram identificados como sendo os formados pelos diferentes operadores.



**Figura 1** - Curva de resposta do modelo PLS construído com quatro variáveis latentes.

Embora as duas primeiras VLs tenham acumulado 93 e 51% da variância para X e Y, respectivamente, a análise dos coeficientes de regressão evidencia que a maior variabilidade capturada pelo modelo foi a diferença no ajuste de fase promovido por cada operador.



**Figura 2** - Gráfico das variáveis predictoras contra os coeficientes de VL1 (a) e VL2 (b).

Embora o modelo obtido tenha apresentado diversos indicadores estatísticos favoráveis, isso não garante seja o mais adequado para a quantificação proposta. Dessa forma, recomenda-se fazer uma cuidadosa análise dos coeficientes de regressão tentando sempre reconhecer neles o espectro dos analitos puros e não artefatos, como variação de fase e ou alargamento das linhas, pode auxiliar na detecção desses artefatos, assim como excluí-los do modelo final.

Outra alternativa é o emprego da estatística univariada, já que se pode quantificar apenas o sinal da metoxila do éster metílico (dados não mostrados). Porém, conforme forem adicionados os contaminantes (álcool, glicerina e triglicerídeos) assim como a análise de produtos comerciais, o uso da quimiometria será imprescindível na análise dos dados, já que haverá uma elevada sobreposição de sinais.

## Referências:

1. Pauli, G.F.; Jaki, B.U.; Kankin, D.C.; *J. Nat. Prod.* **2005**, 68, 133-149.
2. Esbensen, K. H. *Multivariate data analysis - in practice*; Camo Process AS, 2004.