

Potencial da técnica ESI-MS para predição da viscosidade cinemática e massa específica do biodiesel

Rodrigo V. Leal¹, **Gabriel F. Sarmanho**¹, **Luiz H. Leal**¹, **Fernanda A. Silva**¹, **Alex P. Barbosa**¹, **Peter R. Seidl**², **Eliane C. Rego**¹.

1 Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro

2 Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

E-mail: rvleal@inmetro.gov.br

Resumo: O biodiesel deve atender requisitos de qualidade, tais como a viscosidade cinemática e a massa específica. Neste contexto, o conhecimento dos perfis de ésteres metílicos de ácidos graxos torna-se importante, uma vez que estão diretamente correlacionados com estes dois parâmetros. Esses perfis podem ser obtidos utilizando a espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-EM), utilizando as intensidades relativas dos ésteres, como variáveis de entrada para construção de modelos estatísticos multivariados. Nesse trabalho, duas técnicas foram comparadas, a regressão linear múltipla multivariada múltipla (RLMM) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR).

Palavras-chave: eletrospray; predição; regressão; biodiesel.

Abstract: Quality requirements must be met for biodiesel, such as kinematic viscosity and density. In this context, the knowledge of the fatty acid methyl esters (FAME) profiles turns important, since they are directly correlated with these two parameters. This profile can be obtained by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), using the relative intensities of the esters as input variables for multivariate statistical models. In this work two techniques were compared, the multivariate multiple linear regression and the partial least squares regression.

Keywords: electrospray; prediction; regression; biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel baseia-se no processo de transesterificação de triacilgliceróis (TAG) presentes nas matérias-primas de fontes renováveis, como os óleos vegetais.

Seu controle de qualidade exige uma série de parâmetros estabelecidos em resoluções, onde são atribuídos limites e metodologias para cada um deles e alguns desses parâmetros estão correlacionados com o perfil de ésteres no

biodiesel, como a viscosidade cinemática e massa específica.

Neste contexto foi realizado um estudo de predição desses dois parâmetros, utilizando a espectrometria de massas com fonte eletrospray (ESI-EM), via infusão direta da amostra na fonte.

O processo de ionização por eletrospray (ESI) baseia-se na ionização suave da amostra uma vez que os íons que são gerados possuem uma baixa

quantidade de energia interna [1] mantendo o íon molecular sem sofrer fragmentação na fonte [2].

Como resultado analítico obtém-se espectros de massas com as intensidades dos ésteres metílicos em uma faixa de m/z determinada. Para atingir o objetivo do estudo esses valores, junto com as medições obtidas diretamente pelo viscosímetro foram processados usando estatísticas multivariadas para construir modelos de predição por duas técnicas: a Regressão Linear Múltipla Multivariada (RLMM) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR).

Na literatura existem modelos para predição de algumas propriedades do biodiesel [3]–[5], mas nenhum deles utilizando a técnica ESI-EM para predição. Portanto, pretende-se avaliar o potencial dessa técnica para poder ser usada como uma alternativa de medição aos métodos tradicionais estabelecidos em normas.

2. METODOLOGIA

O estudo estatístico com os dados de ESI-EM teve como ponto de partida uma análise exploratória para observar os possíveis padrões de comportamento. Em seguida foi feita a análise inferencial, onde os modelos RLMM e PLSR foram estimados e comparados pelo seu desempenho preditivo.

Amostras de biodiesel de diferentes origens foram sintetizados totalizando 38, incluindo misturas binárias e ternárias entre eles. As amostras foram divididas aleatoriamente em duas partes, sendo 33 para o grupo de treinamento, utilizados para a estimação dos modelos, e 5 para o grupo de teste, utilizado para avaliar o poder preditivo de cada modelo estimado.

As variáveis obtidas no ESI-EM foram os ésteres metílicos: C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:1:OH, C18:2, C18:3, e C22:1, cujos valores foram suas intensidades relativas na faixa adquirida (100-500 m/z).

O modelo de RLMM estimado foi avaliado pela análise de variância multivariada (MANOVA), e a significância do parâmetro realizada por um teste multivariado baseado na estatística de Pillai [6].

PLSR é uma técnica quimiométrica [7] recomendada quando suposições básicas da RLMM são violadas, como uma forte correlação linear entre variáveis independentes, pequeno tamanho da amostra quando comparado ao número de variáveis independentes, ou ausência de valores, dentre outros. As variáveis de resposta Y são explicadas por algumas variáveis latentes que são combinações lineares de variáveis independentes, X. [8]

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes de ajustar os modelos de regressão foi importante avaliar as possíveis correlações entre todas as variáveis, dependentes e independentes. A figura 1 mostra o coeficiente de correlação de Pearson, por meio de uma representação gráfica mista de uma matriz de correlação e um mapa de calor.

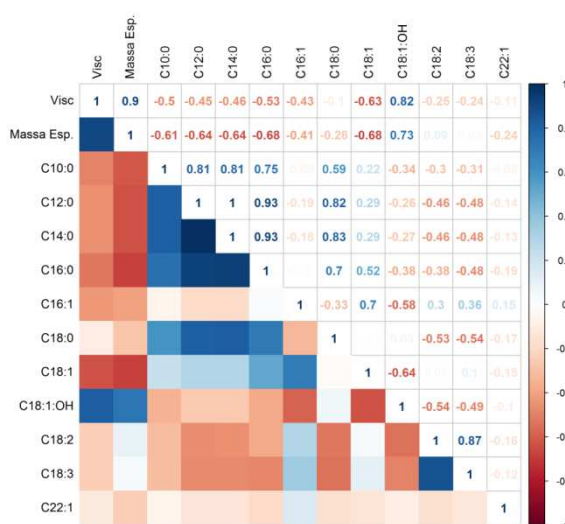


Figura 1. Representação gráfica mista de uma matriz de correlação e um mapa de calor.

Existe uma forte correlação linear (0,9) entre a viscosidade cinemática e massa específica. Este fato é importante para justificar o uso de modelos multivariados, como RLMM, para modelagem conjunta de variáveis alvo. Em um cenário oposto, baixa correlação sugeriria a adoção de modelos univariados independentes para cada uma delas.

Dentre as variáveis de regressão X, muitos pares tiveram forte correlação, principalmente entre os ésteres saturados. Assim, ficou evidente que a presença de multicolinearidade na matriz de variáveis regressoras, que pode ser um problema na estimativa de RLMM, mas não afetando o modelo PLSR.

Inicialmente, o modelo RLMM foi ajustado aos dados iniciais de treinamento, considerando todas as variáveis independentes (ésteres) como regressores, mas como resultados das estatísticas de Pillai, apenas quatro ésteres (C12:0, C14:0, C18:1:OH e C18:2) foram estatisticamente significativos para explicar simultaneamente a variabilidade da viscosidade cinemática e massa específica. Isso pode ter acontecido por causa da multicolinearidade na matriz regressora X.

Portanto, através das respectivas equações lineares geradas, equações 1 e 2, podemos inserir os valores de intensidade relativa de cada éster metílico, obtidos por ESI-EM, e assim obter os valores de viscosidade e massa específica.

$$\text{Viscosidade} = 3,04 + 43,85.C12:0 - 66,45.C14:0 + 7,79.C18:1:OH + 1,73.C18:2 \quad (1)$$

$$\text{Massa específica} = 0,82 - 0,32.C12:0 + 0,39.C14:0 + 0,09.C18:1:OH + 0,08.C18:2 \quad (2)$$

Antes do modelo PLSR ter sido ajustado, o número de componentes foi selecionado por *multifold-cross-validation*, chegando ao número de duas, pois para ambas as variáveis resposta foi o que apresentou menores valores de erro médio

quadrático (RMSEP) e maiores coeficientes de determinação (R^2).

A variância explicada relativa à X foi 61,52% para a primeira componente, e 26,79% para a segunda, totalizando satisfatoriamente uma variância explicada acumulada (88,31%). Os coeficientes estimados do modelo PLSR são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes estimados para modelo PLSR com duas componentes.

Variável regressora	Componente 1		Componente 2	
	Viscosidade cinemática	Massa específica	Viscosidade cinemática	Massa específica
C10_0	-0,0390	-0,0003	-0,0826	-0,0012
C12_0	-1,0369	-0,0085	-2,2931	-0,0340
C14_0	-0,8131	-0,0067	-1,8025	-0,0267
C16_0	-0,5877	-0,0048	-1,1922	-0,0171
C16_1	-0,0060	0,0000	-0,0045	0,0000
C18_0	-0,0541	-0,0004	-0,2136	-0,0037
C18_1	-2,5566	-0,0210	-3,5685	-0,0415
C18_1_OH	6,5530	0,0538	7,0506	0,0639
C18_2	-0,9920	-0,0081	1,8413	0,0493
C18_3	-0,2528	-0,0021	0,2780	0,0087
C22_1	-0,2288	-0,0019	-0,5678	-0,0088

Os resultados de predição são mostrados na figura 2, por meio dos gráficos de valores observados versus valores preditos para ambos os modelos. Quanto mais próximos os pontos da diagonal principal, melhor a qualidade da estimativa.

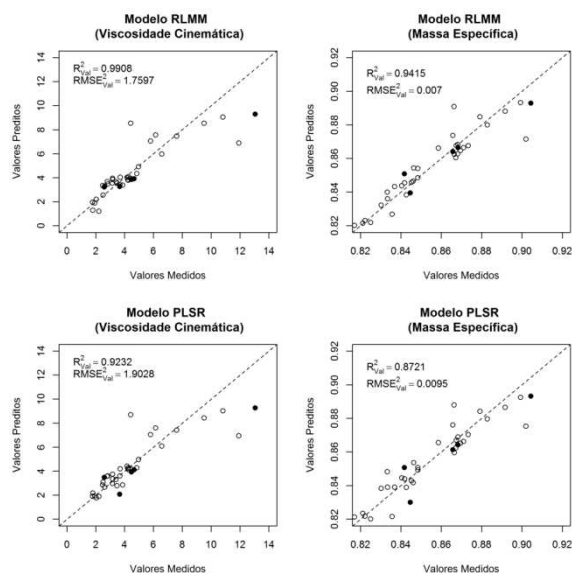


Figura 2. Gráficos de valores observados versus valores preditos para os modelos RLMM e PLSR.

Em geral, os valores estão bem próximos da diagonal, linha pontilhada que simboliza o alvo, para ambos os modelos ajustados, atestando a qualidade dos modelos estimados para o conjunto de treinamento, bem como para o conjunto de validação, sendo os pontos preditos (preenchidos), o que simboliza uma predição razoável dos valores verdadeiros da viscosidade cinemática e da massa específica, para este grupo.

Mesmo o RMSE e R^2 , para o modelo RLMM, sendo ligeiramente melhor do que no modelo PLSR, os valores são muito próximos e razoáveis. Também pode ser observado que a predição da viscosidade cinemática mostrou melhor desempenho ($R^2_{PLSR} = 0,9232$ e $R^2_{RLMM} = 0,9908$) comparado com a massa específica ($R^2_{PLSR} = 0,8721$ e $R^2_{RLMM} = 0,9415$).

4. CONCLUSÕES

O estudo de predição contribuiu para mais uma opção analítica da viscosidade e massa específica, demonstrando a capacidade do ESI-EM em predizer simultaneamente essas propriedades. Outras propriedades físico-químicas do biodiesel que também se correlacionam com o perfil de ésteres no biodiesel poderiam ser preditas por essa metodologia.

Em geral, ambos os modelos propostos se mostraram robustos na estimativa da viscosidade cinemática e massa específica do biodiesel. O desempenho do estudo preditivo foi bastante semelhante em termos de RMSE e R^2 para ambas as técnicas.

Apesar da similaridade dos resultados, o modelo RLMM pode apresentar pior desempenho, por exemplo, no caso de novas amostras com altas intensidades relativas de ésteres que não se encontram entre os quatro selecionados como estatisticamente significativos, o que certamente levaria a erros de estimativa das variáveis alvo.

Por outro lado, o modelo PLSR não sofre necessariamente esse problema, porque os componentes são combinações lineares e, portanto, possuem contribuições de todos os ésteres no modelo.

REFERÊNCIAS

- [1] Hoffman E and Stroobant V Mass spectrometry: principles and applications, 2007, 3th ed., Wiley, UK.
- [2] Watson J T and Sparkman O D Introduction to Mass Spectrometry 2007, 4th ed., Wiley, UK.
- [3] Meira M, Quintella C M, Pepe I M, Santos T A, Silva H R G and Costa N P R 2012 *Cen. Eur. J. of Chem.* **10** 1328-1337
- [4] Meng X, Wang T W, Jia M 2014 *Fuel* **121** 133-140
- [5] Bamgboye I and Hansen C 2008 *Int. Agrophysics* **22** 21-29
- [6] Rencher A C Methods of Multivariate Analysis 2002 2th ed.
- [7] Wold S, Sjöström M and Eriksson L 2001 *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **58** 109-130
- [8] Naes T and Martens H 1988 *J. of Chemom.* **2** 155-167