

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL EM DIESEL EMPREGANDO O ENSAIO COLORIMÉTRICO DO ÁCIDO HIDROXÂMICO

Roberta P. M. da Costa^a, Thaianne C. Khalil^b, Amanda P. F. dos Santos^a, Débora F. de Andrade^{b,*#} e Luiz A. d'Avila^{a,c}

^aLaboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

^bDepartamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

^cDepartamento de Processos Orgânicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Cálculos do tratamento estatístico para comparação entre as inclinações de duas retas

Primeiramente, calculou-se a variância residual de cada reta (S_e^2) referente às curvas de calibração para os diferentes tipos de diesel. A variância residual de cada reta foi obtida de acordo com a **Equação 1**.^{1,2}

$$S_e^2 = \frac{\sum(e_i)^2}{n-2} \quad \text{Equação 1}$$

na qual: e_i = resíduo; n = número de concentrações da reta.

O resíduo (e) é a diferença entre o valor medido (y) e a previsão da reta (\hat{y}), e pode ser definido através da **Equação 2**.^{1,2}

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{Equação 2}$$

Após o cálculo da variância residual de cada reta aplicou-se o teste F de Snedecor.

O teste de hipóteses (teste F), proposto por Snedecor, em 1934, avalia o desvio bilateral das variâncias a um nível de significância de 5%, e pode ser descrito através da **Equação 3**.^{1,2}

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Equação 3}$$

na qual: S_1^2 = maior variância; S_2^2 = menor variância

Aplicando-se este teste duas hipóteses são testadas:

Se as variâncias residuais são iguais ($S_{e1}^2 = S_{e2}^2$)

Se o valor do F calculado for menor que o valor do F tabelado, Tabela 1S, ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), pode-se afirmar que a hipótese foi aceita e as variâncias são, significativamente, semelhantes. Assim, pode-se calcular a variância agrupada (S_{ep}^2) pela **Equação 4**.^{1,2}

$$S_{ep}^2 = \frac{(n_1 - 2)S_{e1}^2 + (n_2 - 2)S_{e2}^2}{n_1 + n_2 - 4} \quad \text{Equação 4}$$

na qual: n_1 = número de concentrações da reta 1; n_2 = número de concentrações da reta 2; S_{e1}^2 = variância residual da reta 1; S_{e2}^2 = variância residual da reta 2.

Em seguida, obtêm-se o valor de t calculado ($t_{\text{calculado}}$) pela **Equação 5**.^{1,2}

$$t = \frac{b_{11} - b_{12}}{\sqrt{S_{ep}^2 \left[\frac{1}{\sum(x_{i1} - x_1)^2} + \frac{1}{\sum(x_{i2} - x_2)^2} \right]}} \quad \text{Equação 5}$$

na qual: b_{11} = coeficiente angular da reta 1; b_{12} = coeficiente angular da reta 2; x_i = valores de concentração

Depois de obtido o valor de t calculado através da **Equação 5**, compara-se com o valor de t tabelado (Tabela 2S) para $n_1 + n_2 - 4$ graus de liberdade, a um nível de significância de 5 %. Se o valor de t calculado for menor do que o valor de t tabelado, pode-se afirmar que as inclinações das retas são iguais e a mudança de tipo de diesel não influencia os resultados.^{1,2}

Se as variâncias residuais são diferentes ($S_{e1}^2 \neq S_{e2}^2$)

Se o valor do F calculado for maior que o valor do F tabelado, Tabela 1S, ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), pode-se afirmar que a hipótese não é aceita, e as variâncias residuais das retas são diferentes, logo, não é possível agrupá-las. Então, deve-se calcular o t' pela **Equação 6**.^{1,2}

$$t' = \frac{t_1 S_{b11}^2 + t_2 S_{b12}^2}{S_{b11}^2 + S_{b12}^2} \quad \text{Equação 6}$$

na qual:

t_1 = t tabelado para $(n_1 + n_2 - 4)$ graus de liberdade

t_2 = t tabelado para $(n_1 + n_2 - 4)$ graus de liberdade

$$S_{b11}^2 = \frac{S_{e1}^2}{\sum(x_{i1} - x_1)^2} \text{ e } S_{b12}^2 = \frac{S_{e2}^2}{\sum(x_{i2} - x_2)^2}$$

Depois de obtido o valor de t' calculado pela **Equação 6**, deve-se comparar com o valor de t calculado pela **Equação 5**. Se o t' calculado for menor que o t calculado, tem-se que as inclinações das duas retas são, significativamente, iguais e não existe influência nos resultados devido à mudança de tipo de diesel.^{1,2}

Tabela de teste F

Tabela 1S. Tabela teste F (adaptado da Ref. 2)

v_1	v_2			
	1	2	3	4
1	647,8	799,5	864,2	899,6
2	38,51	39,00	39,17	39,25
3	17,44	16,04	15,44	15,10
4	12,22	10,65	9,979	9,605

v_1 = número de graus de liberdade do numerador e v_2 = número de graus de liberdade do denominador.

*e-mail: dfandrade@iq.ufrj.br;

#e-mail alternativo: debora.franca.andrade@gmail.com

Tabela de teste t**Tabela 2S.** Tabela teste *t* (adaptado da Ref. 2)

Graus de liberdade	Valores de P (significância)		
	0,05	0,02	0,01
8	2,31	2,90	3,36
9	2,26	2,82	3,25
10	2,23	2,76	3,17
12	2,18	2,68	3,05

REFERÊNCIAS

1. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*; Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; De Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J., eds.; Elsevier: New York, 1997.
2. Miller, J. C; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, New York, 1984.