

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

Virgínia Salete Cotta Pereira

**USO DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL NA PREDIÇÃO DE
PROPRIEDADES A FRIO DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO**

Belo Horizonte

2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.678

D. 918

Virgínia Salete Cotta Pereira

**USO DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL NA PREDIÇÃO DE
PROPRIEDADES A FRIO DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Dr. Paulo Jorge Sanches Barbeira

Coorientador: Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

P436u Pereira, Virgínia Salete Cotta.
2025 Uso da calorimetria exploratória diferencial na predição de propriedades a frio
D do querosene de aviação [manuscrito] / Virgínia Salete Cotta Pereira. 2025.
114 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Paulo Jorge Sanches Barbeira.
Coorientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química.
Bibliografia: f. 104-111.
Anexo: f. 112-114.

1. Química analítica – Teses. 2. Quimiometria – Teses. 3. Querosene – Teses.
4. Calorimetria – Teses. 5. Aviões – Combustíveis – Teses. 6. Pontos de
congelamento – Teses. 7. Controle de qualidade – Teses. 8. Combustíveis fósseis –
Teses. 9. Correlação (Estatística) – Teses. 10. Mínimos quadrados – Teses I.
Barbeira, Paulo Jorge Sanches, Orientador. II. Pasa, Vânia Márcia Duarte,
Orientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Uso da Calorimetria Exploratória Diferencial na Predição de Propriedades a Frio do Querosene de Aviação"

Virginia Salete Cotta Pereira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira - Orientador

UFMG

Profa. Renata Costa Silva Araújo

UFMG

Profa. Camila Nunes Costa Corgozinho

UFMG

Belo Horizonte, 11 de agosto de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Jorge Sanches Barbeira, Professor do Magistério Superior**, em 12/08/2025, às 08:17, conforme horário oficial de Brasília, com



fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Costa Silva Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 12/08/2025, às 08:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Camila Nunes Costa Corgozinho, Professora do Magistério Superior**, em 12/08/2025, às 10:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4447714** e o código CRC **BFC3BA27**.

AGRADECIMENTOS

Na estrada da vida, muitas são as alegrias e os desafios que encontramos. A beleza dessa jornada, no entanto, está em quem caminha ao nosso lado. Sou imensamente grata...

Aos meus pais, Alminda e Walter (em memória), que, com amor e dedicação, nunca mediram esforços para me oferecer a melhor educação possível, mesmo em meio a tantas dificuldades. A minha irmã Verônica, pelo apoio incondicional e pelas dicas de designer gráfico que nunca falham. Ao Lúcio, meu parceiro de vida, pelo amor, paciência e, por estar ao meu lado em todos os momentos dessa caminhada.

Ao meu orientador, professor Dr. Paulo Jorge Sanches Barbeira, que sempre me incentivou a seguir estudando, esteve presente para esclarecer dúvidas e nunca mediu esforços ao compartilhar seu conhecimento. Agradeço, ainda, pelos valiosos conselhos e por estimular, de forma contínua, o desenvolvimento do meu pensamento crítico.

À minha coorientadora, professora Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa, pelas dicas e por viabilizar a conciliação entre o trabalho e a vida acadêmica, permitindo-me frequentar as aulas e desenvolver meu projeto de pesquisa com o apoio técnico e de recursos do laboratório.

Aos amigos do LEC, pelos cafés da manhã e almoços sempre tão descontraídos, que trazem leveza à rotina. É um privilégio trabalhar com pessoas tão profissionais como vocês!

À Thamires, ao Gustavo e ao Danilo, meus assistentes, agradeço imensamente pelo auxílio na maioria das análises deste trabalho. À Sara e ao Ênio, pelo apoio nas análises de Ponto de Fluidez e Névoa. À Poliana, pela ajuda no DSC, seu apoio foi essencial e, sem você, eu realmente não saberia por onde começar! À Gabi por me ensinar os atalhos no Matlab e na quimiometria.

Aos amigos que estão por perto, Poli Poli, Marcus (migo), Pedro, Regiane, Nathinha e Rosinha, e aos que estão longe, mas sempre presentes no coração, Lorena, Gustavo e Cris meu carinho e gratidão.

Ao LEC, pelo suporte financeiro, fundamental para a execução das atividades experimentais e para a concretização desta pesquisa.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

“Quanto mais nos elevamos, menores parecemos aos olhos daqueles que não sabem voar” (Friedrich Nietzsche, *Aurora*, 1881).

RESUMO

Os combustíveis de aviação desempenham papel na cadeia de operações aeronáuticas, exigindo rigorosos controles de qualidade. Os métodos convencionais utilizados para a caracterização das propriedades físico-químicas desses combustíveis, embora consolidados, frequentemente apresentam limitações relacionadas ao tempo de análise, custo elevado e necessidade de volumes significativos de amostra. Diante da crescente demanda por métodos alternativos para a predição de propriedades físico-químicas, o presente estudo tem como objetivo avaliar a aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como uma técnica para a determinação de propriedade a frio em combustíveis de aviação, bem como investigar a correlação direta entre os métodos de Ponto de Congelamento Manual e Ponto de Congelamento Automático. Um conjunto com mais de 50 amostras comerciais de querosene de aviação foi analisado pelos métodos de referência para determinação dos Pontos de Congelamento, Névoa e Fluidez, e, em seguida, submetido a uma metodologia otimizada por DSC. Considerando a correlação direta dos dados, foram construídos três modelos baseados em métodos utilizados na literatura. A correlação dos dados foi classificada como muito forte para a maioria dos modelos de predição do Ponto de Congelamento e para ambos os modelos do Ponto de Névoa, e como forte para o modelo de Ponto de Fluidez. No entanto, do ponto de vista estatístico, apenas um dos modelos de congelamento apresentou equivalência com o método de referência. Por outro lado, a utilização de curvas obtidas por DSC, em combinação com o método quimiométrico de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), permitiu a construção de modelos preditivos para o Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática a -20°C os quais apresentaram coeficientes de determinação (r^2_{cal} e r^2_{val}) superiores a 0,90, razão $RMSEP/RMSEC$ inferior a 2,5 e valores satisfatórios de RPD , indicando desempenho robusto. Além disso, os resultados dos modelos foram considerados estatisticamente equivalentes aos métodos de referência evidenciando sua viabilidade para aplicação em análises de controle de qualidade. Os resultados obtidos demonstram o potencial da Calorimetria Exploratória Diferencial, associada à modelagem quimiométrica por PLS em amostras de combustíveis de aviação. Considerando a limitada disponibilidade de estudos voltados à previsão do Ponto de Névoa e do Ponto de Fluidez neste tipo de amostra, este trabalho contribui significativamente para o avanço das metodologias analíticas aplicadas a esse tipo de matriz. Além disso, a estratégia desenvolvida apresenta potencial de extensão para outros combustíveis de origem fóssil e renovável, além de misturas entre eles.

Palavras-chave: querosene de aviação; propriedades a frio; modelos de correlação; DSC; PLS.

ABSTRACT

Aviation fuels play a key role in the aircraft operations chain, requiring strict quality control procedures. Although well-established, conventional methods used to characterize the physicochemical properties of these fuels often present limitations related to analysis time, high cost, and the need for significant sample volumes. Given the growing demand for alternative methods to predict physicochemical properties, the present study aims to evaluate the application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) as a technique for the determination of cold flow properties in aviation fuels, as well as to investigate the direct correlation between the Manual and Automatic Freezing Point methods. A set of more than 50 commercial jet fuel samples was analyzed using reference methods for determining freezing point, cloud point, and pour point, and subsequently subjected to an optimized DSC methodology. Based on direct data correlation, three models were built following approaches reported in the literature. The correlation was classified as very strong for most of the freezing point prediction models and for both cloud point models, and as strong for the pour point model. However, from a statistical standpoint, only one of the freezing point models was considered equivalent to the reference method. Thus, the use of DSC curves combined with the Partial Least Squares (PLS) chemometric method enabled the construction of predictive models for cloud point, pour point and kinematic viscosity which showed coefficients of determination (r^2_{cal} e r^2_{val}) above 0.90, RMSEP/RMSEC ratio below 2.5, and satisfactory RPD values, indicating robust performance. Furthermore, the model results were considered statistically equivalent to the reference methods, confirming their effectiveness for application in quality control analyses. The results demonstrate the potential of Differential Scanning Calorimetry, associated with PLS chemometric modeling, in the analysis of aviation fuel samples. Considering the limited number of studies focused on the prediction of cloud and pour points in this type of matrix, this work makes a significant contribution to the advancement of analytical methodologies applied to aviation fuels. Moreover, the developed strategy shows potential for extension to other fossil and renewable fuels, as well as their blends.

Keywords: jet fuel; cold flow properties; correlation models; DSC; PLS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo mundial de combustível de aviação entre os anos de 2019 e 2024. Adaptado de (IATA, 2024).....	23
Figura 2 - Gráfico comparativo entre a produção nacional e a importação de querosene de aviação entre os anos de 2014 e 2023. Adaptado de (ANP, 2024).....	23
Figura 3 - Produção de querosene de aviação, em m ³ , por refinaria. Adaptado de (ANP, 2024)	24
Figura 4 - Comparação entre a distribuição do número de carbonos da gasolina de aviação e o QAv.....	25
Figura 5 - Perfil cromatográfico de uma amostra de QAv com destaque para a série homóloga de n-parafinas.....	25
Figura 6 - Representação esquemática dos calorímetros a) fluxo de calor e b) compensação de potência. Adaptado de (WELDON, 2014).....	35
Figura 7 - Localização do cadinho de referência e da amostra dentro do calorímetro.	35
Figura 8 - Curva de DSC genérica de uma análise por DSC. Adaptado de (KV et al., 2014).....	37
Figura 9 - Fluxograma do tratamento estatístico dos dados.....	43
Figura 10 - Detecção do Ponto de Congelamento Manual. (a) Formação dos cristais/turvação. (b) leitura do resultado	46
Figura 11 - Fluxograma do processo de análise dos dados para avaliação do <i>Bias</i> relativo no ensaio de Ponto de Congelamento	49
Figura 12 - Esquema de funcionamento do equipamento de Ponto de Congelamento Manual. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2019).....	50
Figura 13 - Esquema de funcionamento do equipamento de Ponto de Congelamento Automático. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2023b).	50
Figura 14 - Gráfico de desempenho, em função do Z-score, nos Programas Interlaboratoriais da ASTM.....	52
Figura 15 - Diagrama de dispersão entre os resultados de Ponto de Congelamento Manual e Automático. A linha tracejada representa o ajuste linear para o conjunto de dados.	54
Figura 16 - Diagrama de dispersão dos resultados Ponto de Congelamento Manual e Automático com variação expressa pelo desvio padrão. A linha tracejada representa o ajuste linear para o conjunto de dados.....	56
Figura 17 - Recorte retirado da sessão 12 da norma ASTM D5972-25. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2025d).....	57
Figura 18 - Curvas de DSC de amostras de diesel, com destaque para determinação da temperatura de cristalização (●) utilizando o método das tangentes. Adaptado de CLAUDY et al., 1986.....	60

Figura 19 - Curvas de DSC para amostras de querosene de aviação. Da esquerda para a direita, os marcadores indicam, respectivamente, o Ponto de Fluidez (●), o Ponto de Névoa (●) e o Ponto de Congelamento (●), conforme identificados nas curvas de resfriamento. Adaptado de ZABARNICK; WIDMOR, 2001.	61
Figura 20 - Sistema de detecção do Ponto de Névoa. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2021b).	62
Figura 21 - Sistema de detecção do Ponto de Fluidez. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2020).	63
Figura 22 - Curvas de DSC hipotéticas de resfriamento (a) e aquecimento (b) com a identificação dos pontos utilizados nos métodos de correlação	64
Figura 23 - Curva de calibração do DSC com padrão de Índio	66
Figura 24 - Curva de verificação do DSC com padrão de Mercúrio.....	67
Figura 25 - Efeito de taxas de aquecimento nas curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento.	70
Figura 26 - Efeito de diferentes massas nas curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento.	70
Figura 27 - Efeito da repetitividade nas curvas DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento.	71
Figura 28 - Efeito da precisão intermediária nas curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento	71
Figura 29 - Curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação	72
Figura 30 - Curva de resfriamento de uma amostra de querosene de aviação, evidenciando os pontos característicos selecionados pelo Método 1 (destacados em vermelho) e pelo Método 2 (em azul).	73
Figura 31 - Curva de aquecimento de uma amostra de querosene de aviação, evidenciando os pontos característicos selecionados pelo Método 1 (destacados em vermelho) e pelo Método 3 (em verde).....	73
Figura 32 - Diagrama de correlação entre os Pontos de Névoa obtidos pelo método ASTM D5771 e os determinados por DSC, utilizando dois métodos distintos: (a) Método 1 e (b) Método 2. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para cada conjunto de dados.	70
Figura 33 - Diagrama de correlação entre os Pontos de Fluidez obtidos pelo método ASTM D5950 e os determinados por DSC, utilizando dois métodos distintos: (a) Método 1 e (b) Método 2. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para cada conjunto de dados.	70
Figura 34 - Diagrama de correlação entre os Pontos de Congelamento obtidos pelo método ASTM D2386 e os determinados por DSC, utilizando três métodos distintos: (a) Método 1, (b)	

Método 2 e (c) Método 3. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para cada conjunto de dados.....	78
Figura 35 - Sistema de detecção do Viscosidade Cinemática. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2023a).....	84
Figura 36 - Fluxograma das etapas de construção dos modelos	85
Figura 37 - Curvas de DSC das amostras de querosene de aviação (a) resfriamento (b) aquecimento	86
Figura 38 - RMSECV em função do número de variáveis latentes utilizadas no modelo PLS para predição do Ponto de Névoa. O menor erro é observado com 6 variáveis.....	88
Figura 39 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAv utilizando toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) <i>VIP scores</i> – Modelo 1.....	90
Figura 40 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAv utilizando a faixa de resfriamento de -79,0 a -45 °C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) – Modelo 2	91
Figura 41 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAv utilizando dados normalizados e toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) <i>VIP scores</i> - Modelo 3.	92
Figura 42 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAv utilizando dados normalizados e faixa de resfriamento de -65,0 a -45 °C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) - Modelo 4.....	92
Figura 43 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) <i>VIP scores</i> – Modelo 1.....	94
Figura 44 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando as faixas de resfriamento de -79,0 a -45 °C e 5 a 19.9°C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) – Modelo 2	95
Figura 45 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando dados normalizados e toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) <i>VIP scores</i> - Modelo 3.	95
Figura 46 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando dados normalizados e faixas de resfriamento de -65,0 a -45 °C e 5 a 19.9°C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) - Modelo 4.....	96
Figura 47 - Modelo PLS para previsão da Viscosidade Cinemática a -20 °C de amostras de QAv utilizando toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) <i>VIP scores</i> – Modelo 1.....	97

Figura 48 - Modelo PLS para previsão da Viscosidade Cinemática a -20 °C de amostras de QAv, valores previstos (▼) versus medidos (●) (a) Modelo 2 e (b) Modelo 3.	98
Figura 49 - Modelo PLS para previsão da Viscosidade Cinemática a -20°C de amostras de QAv utilizando dados normalizados e toda a faixa de resfriamento. Valores previstos (▼) versus medidos (●) - Modelo 4.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros Operacionais e Custos Associados aos Ensaios	29
Tabela 2 - Materiais de referência frequentemente empregados na calibração do DSC e suas constantes físicas. Adaptado de (BROWN, 2001).	36
Tabela 3 - Grau de intensidade da correlação entre duas variáveis. Adaptado de (FONTELLES, 2012).	43
Tabela 4 - Parâmetros dos diferentes métodos para determinação do Ponto de Congelamento em Combustíveis de Aviação	47
Tabela 5 - Valores obtidos para os Pontos de Congelamento Manual e Automático de Amostras de Querosene de Aviação	53
Tabela 6 - Valores de Consenso Reportados para os Pontos de Congelamento Manual e Automático do Programa de Proficiência da ASTM para Querosene de Aviação entre os anos de 2015 e 2024.	55
Tabela 7 - Resultados dos parâmetros para repetitividade uma amostra de querosene de aviação	68
Tabela 8 - Resultados dos parâmetros para precisão intermediária para uma amostra de querosene de aviação	69
Tabela 9 - Comparação entre valores de referência e modelos de correlação por DSC para determinação dos Pontos de Névoa, Fluidez e Congelamento para uma amostra de Querosene de Aviação	74
Tabela 10 - Correlação Direta e Testes de Hipótese Aplicados aos Modelos para determinação do Ponto de Névoa	74
Tabela 11 - Correlação Direta e Testes de Hipótese Aplicados aos Modelos para determinação do Ponto de Fluidez	75
Tabela 12 - Correlação Direta e Testes de Hipótese Aplicados aos Modelos para a determinação do Ponto de Congelamento	77
Tabela 13 - Faixas experimentais dos parâmetros avaliados nas amostras de querosene de aviação	84
Tabela 14 - Entalpia de fusão para classes de compostos presentes no querosene de aviação. Adaptado de (HAYNES, 2016) (DAGAUT,CATHONNET, 2005) (WEST et al., 2018)	87
Tabela 15 - Desempenho dos modelos PLS construídos com dados de resfriamento e aquecimento para previsão dos Pontos de Névoa, Fluidez e Viscosidade Cinemática de amostras de querosene de aviação	89
Tabela 16 - Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos preditivos desenvolvidos para determinação do Ponto de Névoa	93

Tabela 17 - Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos preditivos desenvolvidos para determinação do Ponto de Fluidez.....	96
Tabela 18 - Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos preditivos desenvolvidos para determinação da Viscosidade a -20°C	99
Tabela 19 - Resultados do teste t para comparação entre métodos de referência e a calibração multivariada	100
Tabela 20 - Comparativo dos desempenhos entre estudos de predição de Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática a -20 °C	101

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Tipos de propriedades avaliadas no querosene de aviação (CHEVRON PRODUCTS COMPANY, 2007)	26
Quadro 2 - Estudos de predição de propriedades em amostra de combustíveis	31
Quadro 3 - Tipos de eventos térmicos em análises por DSC. Adaptado de (BERNAL et al., 2002)	38
Quadro 4 - Fatores e efeitos que afetam as curvas DSC. Adaptado de (BROWN, 2001).	39
Quadro 5 - Resumo das normas técnicas e equipamentos utilizados nos ensaios físico-químicos	42
Quadro 6 - Parâmetros de referência utilizados nos modelos de correlação para determinação de propriedades a frio	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANN** *Artificial Neural Networks* (Redes Neurais Artificiais)
- ANP** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM** *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
- ¹³C NMR** *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance* (Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13)
- CLS** *Classical Least Squares* (Mínimos Quadrados Clássicos)
- COVID** *Coronavirus Disease* (Doença por Coronavírus)
- DSC** *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)
- DTA** *Differential thermal analysis* (Análise Térmica Diferencial)
- DTG** *Derivative thermogravimetry* (Termogravimetria Derivada)
- EEM** *Excitation-Emission Matrix* (Matriz de Excitação e Emissão)
- FT-MIR** *Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier)
- FT-NIR** *Fourier Transform Nir-Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier)
- GA** *Genetic Algorithms* (Algoritmo Genético)
- GAv** Gasolina de Aviação
- GBDT** *Gradient Boosting Decision Tree* (Árvores de decisão impulsionadas por gradiente)
- GC-FID** *Gas Chromatography With Flame Ionization Detection* (Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama)
- GC x GC** *Two-Dimensional Gas Chromatography* (Cromatografia Bidimensional)
- GC x GC – FID** *Two-Dimensional Gas Chromatography With Flame Ionization Detection* (Cromatografia Gasosa Bidimensional com Detecção por Ionização de Chama)
- GC x GC –TOFMS** *Two-Dimensional Gas Chromatography with time-of-flight Mass Spectrometry* (Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detecção por Espectrometria de Massa de Tempo de Voo)
- GC-MS** *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa)
- HCA** *Hierarchical Cluster Analysis* (Análise Hierárquica de Agrupamentos)
- HVO** *Hydrotreated Vegetable Oil* (Óleo Vegetal Hidrotratado)
- IATA** *International Air Transport Association* (Associação Internacional de Transporte Aéreo)
- JET A/JET A1** Denominação internacional para querosene de aviação civil
- KNN** *k-Nearest Neighbors* (k-vizinhos mais próximos)
- LDA** *Linear Discriminant Analysis* (Análise Discriminante Linear)

LEC-UFMG Laboratório de Ensaios de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais

MCR – ALS *Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares* (Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternados)

MLR *Multiple Linear Regression* (Regressão Linear Múltipla)

M-QSPR *Mean Quantitative Structure-Property Relationship Modeling* (Modelos de Relação Quantitativa entre Estrutura e Propriedade Médios)

MWA *Modified Weighted Average* (Média Ponderada Modificada)

OPLS *Orthogonal Partial Least Squares* (Quadrados Mínimos Parciais Ortogonais)

PARAFAC *Parallel Factor Analysis* (Análise Fatorial Paralela)

PCA *Principal Component Analysis* (Análise de Componente Principais),

PCR *Principal Component Regression* (Regressão de Componentes Principais)

PLS *Partial Least Squares* (Quadrados Mínimos Parciais)

PLS-DA *Partial Least Squares - Discriminant Analysis* (Análise Discriminante de Mínimos Quadrados Parciais)

QAv Querosene de Aviação

QAv-5/JP-8 Querosene de Aviação Militar

QSPR *Quantitative Structure-Property Relationship Modeling* (Modelos de Relação Quantitativa entre Estrutura e Propriedade)

RANP 856 Resolução ANP nº 856 de 22 de outubro de 2021

REDUC Refinaria Duque de Caxias

REPLAN Refinaria Planalto de Paulínia

REVAP Refinaria Henrique Lage

RMSEC - *Root Mean Square Error of Calibration* (Raiz quadrada do erro quadrático médio)

RMSECV – *Root Mean Square Error of Cross validation* (Raiz da média quadrática dos erros de validação cruzada)

RMSEP – *Root mean square error of prediction* (Raiz da média quadrática dos erros de previsão)

RPD *Residual Prediction Deviation* (Relação de Desempenho do Desvio)

SAF *Sustainable Aviation Fuel* (Combustível de Aviação Sustentável)

SIMCA *Soft Independent Modeling of Class Analogies* (Modelos Independentes de Similaridade utilizando Componentes Principais)

SNV *Standard Normal Variate*

SVM *Support Vector Machines* (Máquinas de Vetores de Suporte)

TG *Thermogravimetric analysis* (Análise Termogravimétrica)

Tg *Glass Transition Temperature* (Temperatura de Transição Vítrea)

TMA *Thermomechanical analysis* (Análise Termomecânica)

UVE Uninformative Variable Elimination (Eliminação de Variáveis Não Informativas)

VIM International vocabulary of metrology (Vocabulário Internacional de Metrologia)

VL Variáveis Latentes

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Querosene de aviação.....	22
1.1.1 Mercado brasileiro	22
1.1.2 Composição do querosene de aviação	24
1.1.3 Parâmetros de qualidade	26
1.1.3.1 Propriedades a frio.....	27
1.1.4 Comparação multicritério de métodos analíticos.....	28
1.2 Quimiometria.....	29
1.2.1 Análise exploratório de dados	30
1.2.2 Calibração multivariada	30
1.3 Métodos alternativos para predição de propriedades a frio	31
1.4 Calorimetria exploratória diferencial	33
1.4.1 Tipos de calorímetros de varredura.....	34
1.4.2 Calibração do calorímetro exploratório diferencial por fluxo de calor	35
1.4.3 Análise de curvas de DSC típicas e principais eventos.....	36
1.4.4. Fatores que afetam as curvas DSC	38
1.4.5 Aplicações da calorimetria exploratória diferencial	39
2 Objetivos.....	41
2.1 Objetivos gerais	41
2.2 Objetivos específicos	41
3 PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1 Amostras.....	42
3.2 Análises físico-químicas.....	42
3.3 Tratamento estatístico dos dados.....	43
4 CORRELAÇÃO DIRETA ENTRE PONTO DE CONGELAMENTO MANUAL E PONTO DE CONGELAMENTO AUTOMÁTICO	45
4.1 Introdução.....	45
4.2 Parte experimental.....	48
4.2.1 Ponto de Congelamento Manual.....	49

4.2.2 Ponto de Congelamento Automático	49
4.2.3 Determinação da correlação entre Ponto de Congelamento Manual e Automático utilizando dados de um Programa Interlaboratorial.....	51
4.3 Resultados e discussões	52
4.3.1 Avaliação da exatidão dos resultados de Ponto de Congelamento manual e automático emitidos pelo LEC-UFMG utilizando dados do programa interlaboratorial da ASTM	52
4.3.2 Correlação entre os Pontos de Congelamento manual e automático para o conjunto de amostras selecionado	53
4.3.3 Correlação entre os dados de Ponto de Congelamento automático e Ponto de Congelamento manual do programa interlaboratorial da ASTM para querosene de aviação	55
4.3.4 Atualização da norma ASTM D5972 para Ponto de Congelamento Automático	57
4.4 Conclusões	57
5 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES À FRIO EM QUEROSENE DE AVIAÇÃO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	59
5.1 Introdução.....	59
5.2 Parte experimental	62
5.2.1 Metodologia para Ponto de Névoa	62
5.2.2 Metodologia para Ponto de Fluides.....	63
5.2.3 Calibração e verificação do calorímetro de varredura diferencial por fluxo de calor	63
5.2.4 Otimização dos parâmetros do método de análise por DSC	64
5.2.5 Análise das curvas de DSC.....	64
5.3 Resultados e discussão	65
5.3.1 Calibração do calorímetro de varredura diferencial por fluxo de calor	65
5.3.2 Otimização do método de análise por DSC.....	67
5.3.3 Condições experimentais otimizadas para a análise de amostras de querosene de aviação por DSC.....	69
5.3.4 Análise da correlação entre dados de DSC e propriedades a frio.....	72
5.4 Conclusões	79
6 PREVISÃO DO PONTO DE NÉVOA, DO PONTO DE FLUIDEZ E DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO A PARTIR DE CURVAS DE DSC E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA PLS.....	80

6.1 Introdução.....	80
6.2 Parte experimental.....	83
6.2.1 Viscosidade Cinemática a -20 °C.....	83
6.2.2 Conjunto de dados.....	84
6.2.3 Tratamento quimiométrico.....	84
6.3 Resultados e discussão	86
6.3.1 Avaliação comparativa entre modelos de resfriamento e aquecimento	88
6.3.2 Modelos PLS para determinação do Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática a partir de curvas de resfriamento	89
6.3.2.1 Previsão do Ponto de Névoa.....	90
6.3.2.2 Previsão do Ponto de Fluidez	93
6.3.2.3 Previsão da Viscosidade Cinemática	97
6.3.3 Avaliação da equivalência estatística em relação aos métodos de referência	99
6.3.4 Comparativo com trabalhos da literatura	100
6.4 Conclusões	102
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	103
REFERÊNCIAS	104
ANEXO A - PARÂMETROS DE QUALIDADE AVALIADOS NO QUEROSENE DE AVIAÇÃO BRASILEIRO.....	112

1 INTRODUÇÃO

1.1 Querosene de aviação

Os meios de transportes e as relações comerciais no mundo mudaram significativamente com o início da aviação. Diversos tipos de combustíveis foram utilizados ao longo da história para abastecer as aeronaves, sendo a gasolina de aviação extensivamente utilizada a partir da Primeira Guerra Mundial (OGSTON, 1981). O querosene iluminante foi introduzido após o desenvolvimento dos primeiros motores a turbina, menos sensíveis às propriedades do combustível. Durante a Segunda Guerra Mundial devido a problemas de disponibilidade de grandes volumes de gasolina ou querosene iluminante, a Força Aérea Americana inicia o uso do combustível *wide-cut* (corte amplo), uma mistura de nafta e querosene. Entretanto, devido sua alta volatilidade, esse combustível apresentou várias desvantagens operacionais, como o risco de incêndio durante o manuseio (CHEVRON PRODUCTS COMPANY, 2007) (EDWARDS, 2003). A utilização do querosene de aviação (QAv) tem início na década de 1960 com a ampliação da aviação comercial no mundo (Maurice et al., 2001). Segundo o *Quarterly Air Transport Chartbook* publicado pela IATA (*International Air Transport Association*) a receita por passageiro/quilômetro aumentou 8.0% em relação ao ano de 2023 (IATA, 2024).

A Figura 1 apresenta o consumo mundial de combustível de aviação, observando-se o impacto da pandemia de COVID-19 nos anos de 2020 e a recuperação do setor a partir de 2021. Estima-se que o consumo de querosene de aviação atinja 107 bilhões de galões em 2025 (IATA, 2023).

1.1.1 Mercado brasileiro

O Brasil produziu 5.438.445 m³ de querosene de aviação e importou 992,1 mil m³ em 2023, conforme dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O gráfico evolutivo da produção nacional e da importação de querosene de aviação é apresentado na Figura 2. A previsão para 2025 aponta para um aumento de 3,0% na demanda, equivalente a 7,2 bilhões de litros (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2025).

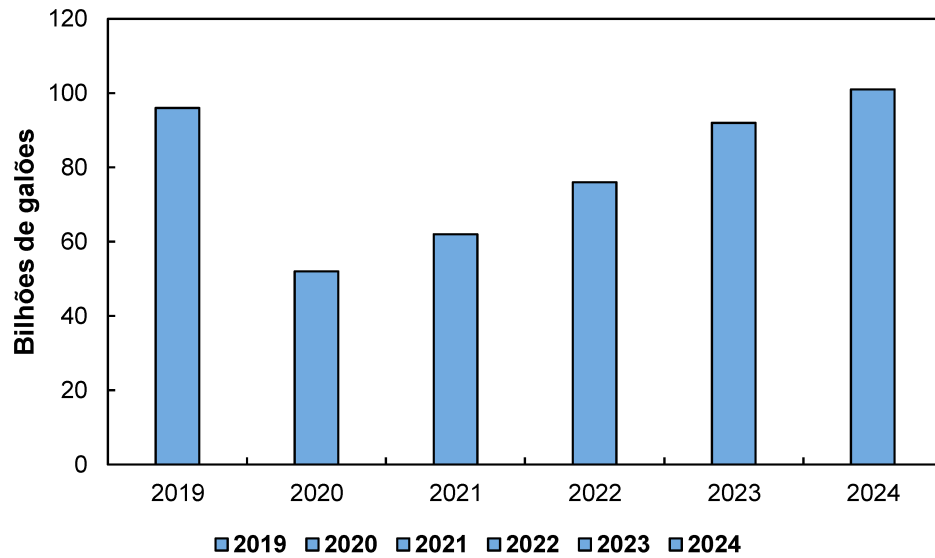


Figura 1 - Consumo mundial de combustível de aviação entre os anos de 2019 e 2024. Adaptado de (IATA, 2024)

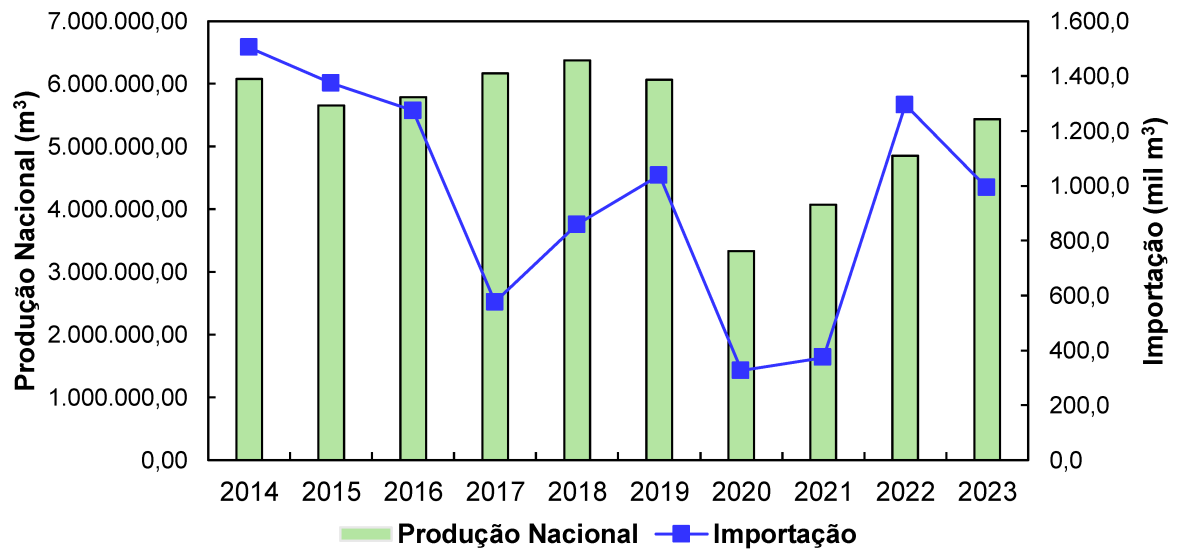


Figura 2 - Gráfico comparativo entre a produção nacional e a importação de querosene de aviação entre os anos de 2014 e 2023. Adaptado de (ANP, 2024).

De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2024, publicado pela ANP, das 17 refinarias responsáveis pela produção de derivados de petróleo, 10 delas produzem querosene de aviação. A Figura 3 apresenta a

produção de querosene de aviação em m³ no ano de 2023. Destacam-se as refinarias Revap e Replan situadas no estado de São Paulo e a Reduc no Rio de Janeiro.

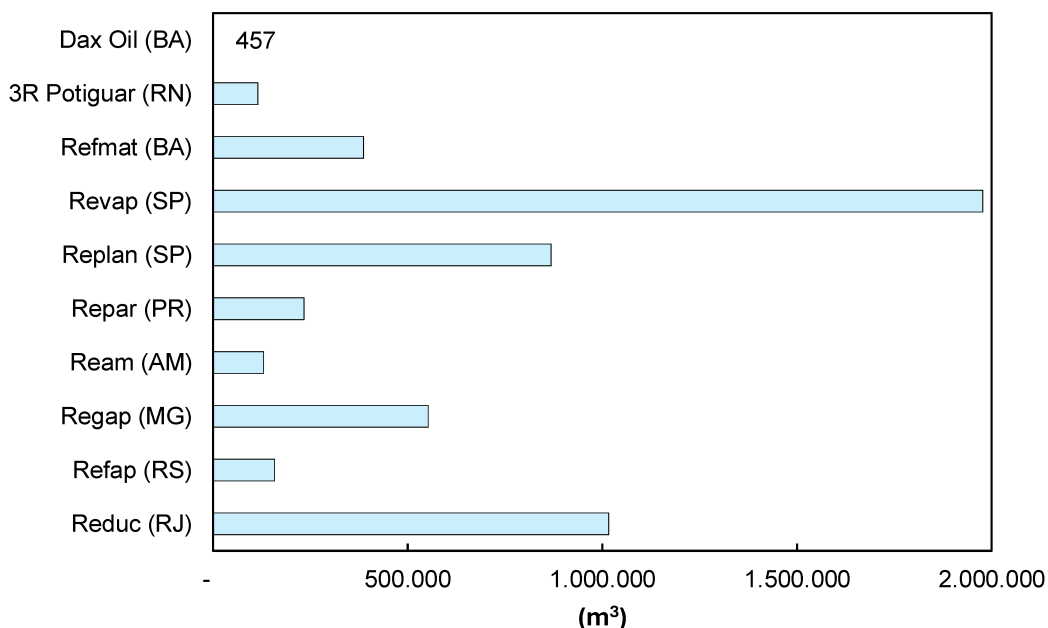


Figura 3 - Produção de querosene de aviação, em m³, por refinaria. Adaptado de (ANP, 2024)

1.1.2 Composição do querosene de aviação

O querosene de aviação é uma fração complexa da destilação direta do petróleo com faixa de temperatura de 150 a 300 °C, e predominância de hidrocarbonetos de 9 a 15 átomos de carbono (PETROBRÁS, 2011). Esta definição pode variar discretamente, principalmente quanto ao número de carbonos, dependendo da referência utilizada (EDWARDS, 2007). A gasolina de aviação (GAv) integra a fração leve dos produtos obtidos do refino do petróleo, sendo quimicamente semelhante à gasolina automotiva, com predominância de moléculas com 8 átomos de carbono (EDWARDS, 2003). A Figura 4 apresenta a comparação entre a distribuição do número de carbono entre a GAv e o QAv.

O querosene de aviação é predominantemente constituído por hidrocarbonetos da classe das parafinas, isoparafinas, naftênicos (cicloalcanos) e compostos aromáticos monocíclicos e policíclicos. Espécies heteroatômicas contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre estão presentes em níveis traço, oriundos de sua ocorrência natural no petróleo ou introduzidas (ROMANCZYK, 2024). O perfil cromatográfico de uma amostra de QAv, obtido por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS), é apresentado na Figura 5. Existem dois tipos de querosene utilizados na aviação comercial, Jet A-1 e Jet A, que diferem no Ponto de Congelamento de -47 e -40°C respectivamente. Essa diferença

permite que o Jet A-1 seja utilizados em voos de maior altitude (GUNERHAN; ALTUNTAS; CALISKAN, 2023).

O querosene militar, denominado no Brasil como QAv-5 e internacionalmente como JP-8, é composto por uma fração destilada sem moléculas de cadeias pequenas, permitindo que o combustível tenha menor volatilidade e, conseqüentemente, maior Ponto de Fulgor (MCDUGAL et al., 2000). A composição específica do combustível pode variar em função da origem e do processo de refino, levando a diferentes concentrações das espécies químicas presentes. Entretanto, suas propriedades macroscópicas permanecem dentro dos parâmetros de qualidade especificados pelas normas técnicas (MEHTA et al., 2023).

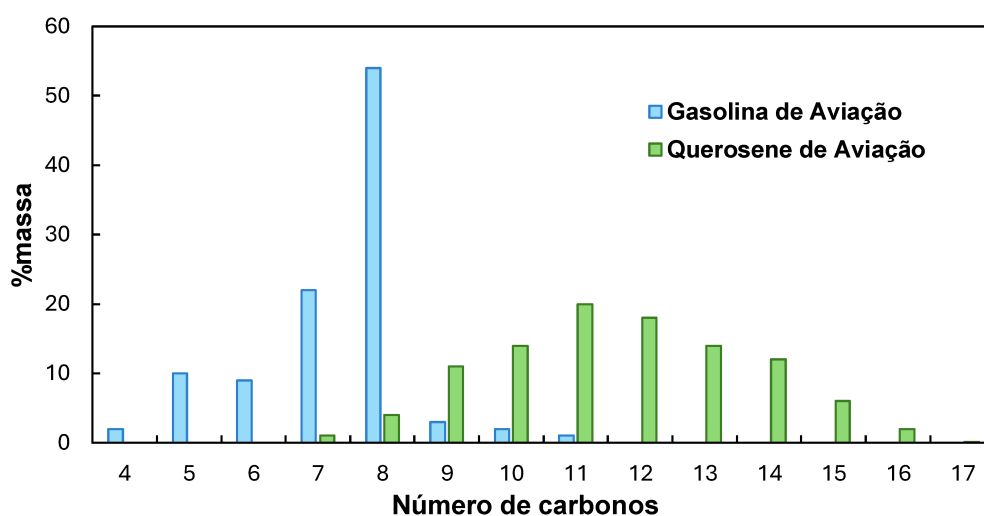


Figura 4 - Comparação entre a distribuição do número de carbonos da gasolina de aviação e o QAv

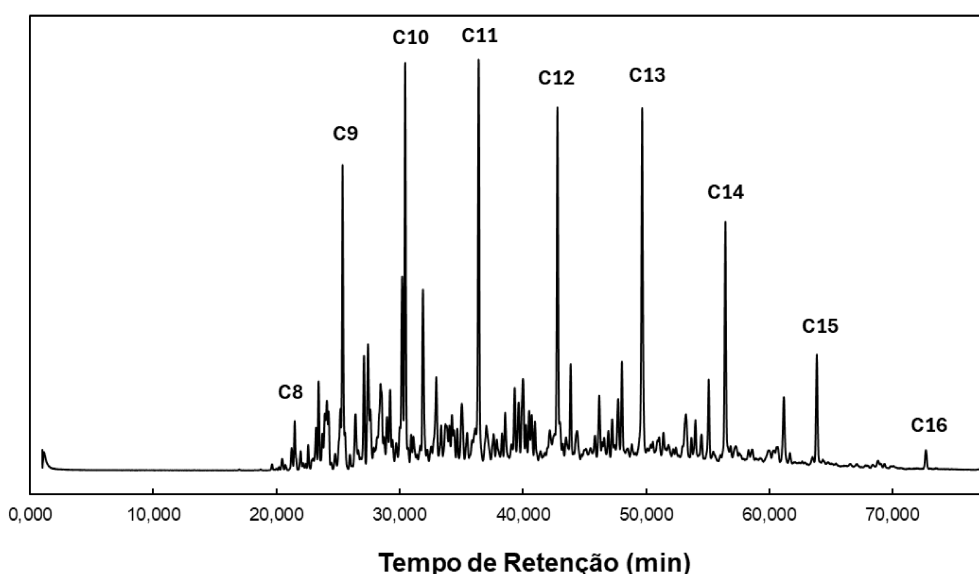


Figura 5 - Perfil cromatográfico de uma amostra de QAv com destaque para a série homóloga de n-parafinas.

1.1.3 Parâmetros de qualidade

A certificação do QAv compreende a análise de mais de 30 parâmetros de qualidade. Internacionalmente, podemos destacar a norma norte americana ASTM D1655 (ASTM INTERNACIONAL, 2024) e a norma inglesa DEF STAN 91-091 (UNITED KINGDOM, 2021). No Brasil a Resolução ANP n° 856 de 22 de outubro de 2021 (RANP 856) tem o papel de estabelecer a especificação tanto do querosene de origem mineral quanto o de origem sustentável e suas misturas (BRASIL. ANP, 2021). O Anexo A reúne os critérios avaliados pela RANP 856.

Os requisitos de qualidade são ampliados à medida que a indústria da aviação evolui e os critérios de desempenho do combustível vão se tornando mais rígidos, a fim de garantir a segurança de voo e do restante da cadeia operacional (RUMIZEN, 2021).

Os principais parâmetros avaliados na certificação do combustível de aviação são o conteúdo energético e a qualidade da queima, uma vez que a função primária do combustível é fornecer energia para a aeronave. Além disso, o combustível também desempenha funções complementares como fluido hidráulico e meio de dissipação térmica (CHEVRON PRODUCTS COMPANY, 2007)(VRTIŠKA et al., 2019). Outras propriedades importantes avaliadas são a estabilidade, lubricidade, fluidez, volatilidade, corrosividade, alguns constituintes específicos e a ausência de partículas sólidas e água livre (PETROBRÁS, 2011). Os parâmetros analisados podem ser divididos em duas categorias: as propriedades de volume (*bulk properties*), que requerem mudanças significativas na composição para apresentarem variações mensuráveis e as propriedades traço (*trace properties*) que são sensíveis a pequenas alterações na composição (RANDE; VERSTUYFT, 2018). O Quadro 1 apresenta as propriedades avaliadas em cada classe.

Quadro 1 - Tipos de propriedades avaliadas no querosene de aviação (CHEVRON PRODUCTS COMPANY, 2007)

Propriedades de Volume	Propriedades Traço
Volatilidade	Estabilidade a Altas Temperaturas
Ponto de Congelamento	Estabilidade no Armazenamento
Viscosidade Cinemática	Corrosividade
Combustão	Compatibilidade com Materiais
Massa Específica	Condutividade elétrica
Calor Específico	Lubricidade
Teor de Aromáticos	Contaminantes

O Ponto de Congelamento, o Ponto de Fluidez, o Ponto de Névoa e a Viscosidade Cinemática serão os parâmetros investigados neste trabalho. Um breve referencial de cada uma dessas propriedades será apresentado nos tópicos subsequentes.

1.1.3.1 Propriedades a frio

O querosene de aviação além de atuar como combustível fornecendo energia para o motor desempenha, concomitantemente, os papéis de fluido hidráulico e meio de arrefecimento (VRTISKA et al., 2019b). Desta forma, as propriedades à frio são parâmetros importantes na certificação de combustíveis, pois exposição a baixas temperaturas resulta em uma menor solubilidade de compostos parafínicos. A formação destes precipitados pode causar a obstrução de filtros e componentes dos sistemas da aeronave (LOIS; GUPTA; KEATING, 2003) (MANKA, 2002). O Ponto de Congelamento, assim como os Pontos de Fluidez e de Névoa compõem o conjunto de propriedades a frio que serão abordados a seguir.

A resistência oferecida por uma substância em fluir é denominada viscosidade (LOIS; GUPTA; KEATING, 2003), uma propriedade diretamente relacionada com a formação do aerossol nos bicos injetores. Uma atomização deficiente induz à formação de gotas maiores, o que compromete a eficiência do processo de combustão (RIZK, 2004). Além disso, condições de armazenamento, manuseio e operação dos combustíveis são estimadas através desse parâmetro. A viscosidade dinâmica é determinada pela razão entre a tensão de cisalhamento aplicada e a taxa de deformação de um líquido a uma determinada temperatura (ASTM INTERNACIONAL, 2025a). A partir desse valor, a viscosidade cinemática pode ser obtida dividindo-se a viscosidade dinâmica pela massa específica da substância. A norma de referência para determinação da viscosidade em amostras de combustíveis de aviação é a ASTM D445 (ASTM INTERNACIONAL, 2024a), entretanto, a legislação permite o uso dos métodos ASTM D7945 (ASTM INTERNATIONAL, 2023a) e ASTM D7042 (ASTM INTERNACIONAL, 2025b).

O Ponto de Congelamento é a temperatura na qual os cristais formados durante o resfriamento desaparecem completamente quando a amostra volta a ser aquecida (ASTM INTERNACIONAL, 2019). Se trata de uma propriedade crítica, uma vez que em voos de cruzeiro, as temperaturas externas podem ser menores que -55°C (UNITED STATES. NATIONAL RESEARCH COUNCIL., 2002). Nesse tipo de ambiente, é essencial que o combustível permaneça no estado líquido para que haja um fluxo adequado para os motores. A formação de cristais de gelo ou partículas sólidas pode levar a entupimentos, representando um risco direto de falha, gerando uma condição perigosa para a operação da aeronave. A

legislação permite que sejam adicionados aditivos, como o Inibidor de Formação de Gelo a fim de minimizar este tipo de problema (BRASIL. ANP, 2021). A metodologia manual descrita pela ASTM D2386 é a norma de referência para este ensaio. Contudo, as normas de detecção automática ASTM D5972, (ASTM INTERNACIONAL, 2025c), D7153 (ASTM INTERNACIONAL, 2022) e D7154 (ASTM INTERNACIONAL, 2021a) também podem ser utilizadas.

As análises do Ponto de Fluidez e do Ponto de Névoa não são previstas nas normas e legislações vigentes para a certificação do querosene de aviação. No entanto, essas propriedades serão abordadas na dissertação, em consonância com diversos trabalhos que já avaliaram esses parâmetros no QAv (COUTINHO et al., 2002a)(LLAMAS et al., 2012)(LOWN et al., 2014). Destaca-se ainda a possibilidade de estender este estudo para outras matrizes, como diesel e biodiesel, nas quais essas propriedades são requeridas na especificação.

A menor temperatura na qual o fluido escoar sob as condições do método é definido com Ponto de Fluidez (ASTM INTERNACIONAL, 2020), em que é observada a solidificação do combustível. Já o Ponto de Névoa é definido com a temperatura em que o primeiro aglomerado de cristais é detectado ao se resfriar a amostra (ASTM INTERNACIONAL, 2021b). Ambas as metodologias são utilizadas para determinar a temperatura mínima na qual o combustível mantém suas características operacionais, que são fundamentais para a eficiência na operação em dutos e nos sistemas do motor.

1.1.4 Comparação multicritério de métodos analíticos

Os custos de uma análise laboratorial envolvem diversos fatores como a aquisição de equipamentos, manutenções, reagentes, materiais de referência, dentre outros. Avaliando-se o caso da certificação de combustíveis de aviação, estes custos são extremamente elevados, devido ao elevado número de ensaios necessários, além das especificidades de muitos dos equipamentos utilizados. Considerando a certificação completa com base na RANP 856, são necessários, aproximadamente, 8 litros de amostra e alguns dias para a execução de todos os ensaios. A Tabela 1 apresenta um resumo do volume, tempo de análise e custos dos equipamentos e dos ensaios considerando as metodologias utilizadas nesse trabalho. As cotações diárias do dólar foram obtidas no site do Banco Central do Brasil (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2025), referentes ao período de fevereiro a agosto de 2025.

Tabela 1 – Parâmetros Operacionais e Custos Associados aos Ensaios

Ensaio	Norma ASTM	Volume de Amostra (mL)	Tempo de Análise	Custo do Equipamento (R\$) ^{3,4}	Custo da Análise (R\$) ⁵
Pto. de Congelamento Manual	D2389	25	30 minutos	15.360,00	337,64
Pto. de Congelamento Auto ¹	D5972	30	10 minutos	75.960,00	337,64
Viscosidade Cinemática ¹	D7945	30	20 minutos		302,60
Ponto de Fluidez ²	D5950	40	2-4 horas	423.800,00	412,80
Ponto de Névoa ²	D5771	40	2-3 horas		412,80
DSC	-	0,01	16 minutos	269.309,00	450,19

^{1,2} Ensaios realizados no mesmo equipamento⁴ Cotação média do dólar: 1\$ = R\$ 5,64³ Obtidos através de cotação com fornecedores⁵ Valores praticados pelo mercado

Diante desses fatores, o desenvolvimento de metodologias alternativas para a determinação de propriedades críticas dos combustíveis de aviação torna-se essencial.

A previsão de parâmetros em amostras de combustíveis associada a modelos quimiométricos vem sendo utilizada desde a década de 1980. Entre as técnicas mais empregadas na literatura para a correlação de propriedades físico-químicas, destacam-se a Espectroscopia no Infravermelho Médio (MIR) e no Infravermelho Próximo (NIR). Outras metodologias também são amplamente utilizadas, como a Cromatografia Gasosa, a Espectroscopia de Fluorescência e a análise de propriedades específicas do combustível, como as curvas de destilação (BAIRD; OJA, 2016).

1.2 Quimiometria

A quimiometria é definida pela IUPAC como “A ciência de relacionar medições realizadas em um sistema ou processo químico ao estado do sistema por meio da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos” (HIBBERT, 2016). Além de planejar ou selecionar condições ótimas de experimentos, a quimiometria tem o objetivo de extrair o máximo de informações dos dados químicos. Com o avanço da computação na década de 1970, o desenvolvimento de técnicas analíticas instrumentais capazes de lidar com grandes volumes de dados começou a se intensificar, e os estudos envolvendo quimiometria passaram a ganhar força (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006). Atualmente, diversas pesquisas são realizadas combinando uma variedade de técnicas analíticas e o desenvolvimento de modelos quimiométricos. Os tópicos a seguir, apresentam um pequeno resumo sobre as principais técnicas utilizadas em quimiometria e a sua abrangência química.

1.2.1 Análise exploratório de dados

À medida que a quantidade de dados cresce, torna-se cada vez mais desafiador identificar e compreender as interações químicas entre eles. Neste contexto, surge a análise exploratória de dados que tem o objetivo de determinar as tendências e agrupamentos (classes) de um conjunto de informações. Este tipo de análise é dividido em dois grupos, os métodos de classificação supervisionados e os não supervisionados.

Nos métodos supervisionados, o conjunto é classificado conforme uma propriedade de interesse, por exemplo, falso/verdadeiro ou adulterado/não adulterado. O método do K-ésimo vizinho mais próximo (KNN), a Análise Discriminante Linear (LDA), o SIMCA e o PLS-DA são métodos de classificação supervisionados.

Nos métodos não supervisionados, a estruturação de dados é realizada apenas em torno da matriz **X**, ou seja, as amostras são agrupadas naturalmente levando em conta apenas os dados experimentais. Podemos citar a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) como os principais métodos de classificação não supervisionados.

1.2.2 Calibração multivariada

A quantificação de espécies químicas normalmente depende da etapa de construção da curva de analítica, onde uma calibração univariada correlaciona uma única variável independente (intensidade ou área, por exemplo) e a concentração da espécie de interesse (variável dependente) (GUEDES et al., 2023). Embora seja um modelo relativamente simples de ser construído, a sobreposição de sinais em uma amostra complexa pode suprimir interferentes e prejudicar a seletividade do método.

Por outro lado, a calibração multivariada faz uso de diversas variáveis independentes para modelar a concentração do analito/propriedade. Dessa forma, é possível extrair o máximo de informação disponível no conjunto de dados em sistemas complexos, diminuindo os erros. As metodologias de calibração multivariada mais populares são a Regressão Linear Múltipla (MLR), a Regressão por Quadrados Mínimos (CLS), a Regressão por Componentes Principais (PCR) e Método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Tendo em vista a elevada complexidade química presente em amostras de combustíveis, o uso de modelos quimiométricos representa uma abordagem robusta e eficiente para a previsão de parâmetros críticos de desempenho e qualidade.

1.3 Métodos alternativos para predição de propriedades a frio

Embora sejam normatizados, os métodos estabelecidos para avaliação de propriedades a frio podem apresentar limitações, especialmente quando dependem diretamente da inspeção visual do operador para determinação dos resultados. Nos métodos automatizados, essa limitação é superada. No entanto, uma menor faixa de aplicabilidade do método em termos da temperatura ou, em alguns casos, da destruição da amostra durante a análise podem ser problemas apresentados por essas técnicas (DUNN, 2015).

A complexidade química dos combustíveis torna desafiadora a previsão de suas propriedades. No entanto, a estimativa rápida e com pequenas quantidades de amostra é fundamental tanto para o ajuste eficiente dos processos de produção e pesquisa quanto como ferramenta auxiliar de avaliação da qualidade do produto. O Quadro 2 apresenta estudos que empregam diferentes metodologias de previsão associadas às técnicas analíticas para a previsão de propriedades em diversos tipos de combustíveis, evidenciando, mais uma vez, a abrangência e relevância desse campo de pesquisa.

Quadro 2 - Estudos de predição de propriedades em amostra de combustíveis

Modelo	Técnica Analítica	Propriedade avaliada	Tipo de Combustível	Referência
Correlação direta	DSC	Ponto de Congelamento, Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez	QAv	(ZABARNICK; WIDMOR, 2001)
<i>Machine learning</i> , QSPR	GC × GC-FID	Densidade, Viscosidade Cinemática, Poder Calorífico, Ponto de Congelamento e Ponto de Fulgor	QAv	(SHAO et al., 2025)
Correlação direta	DSC	Ponto de Congelamento, Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa	SAFs	(PIRES et al., 2018a)
Correlação Linear Simples	Fast GC-FID	Teor de Enxofre, Destilação Simulada, Ponto de Fulgor, Ponto de Congelamento	QAv	(STRIEBICH et al., 2005)
WA, PLS, GA e MWA	GC × GC-FID	Massa Específica, Ponto de Congelamento, Ponto de Fulgor, Poder Calorífico	QAv e SAF	(Shi et al., 2017)
Correlação direta	Transição de fase automática modificado	Ponto de Congelamento	QAv fora de especificação	(BOEHM et al., 2022)
ANN e MLR	GC-MS	Massa Específica, Ponto de Fulgor, Ponto de Congelamento, Ponto de Anilina, Poder Calorífico	QAv	(LIU et al., 2007)
<i>Machine learning</i>	FTIR	Peso Molecular, Razão H/C, Massa Específica, Poder Calorífico, Número de Cetano, Índice de Fuligem, Ponto de	QAv civil e SAFs	(BODDAPATI et al., 2024)

		Ebulição Inicial, Ponto de fulgor e Viscosidade Cinemática		
Correlação direta, M-QSPR e QSPR	GC X GC	Massa Específica, Tensão Superficial, Poder Calorífico, Viscosidade Cinemática, Ponto de Fulgor, Ponto de Congelamento, Número de Cetano, Destilação	QAv civil e SAFs	(HALL et al., 2023)
Correlação Linear Simples e ANN	Dados de Densidade e Destilação	Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa	Destilados médios de petróleo	(MAJESHWARI; CHELLANI, 2012)
PLS	FT-NIR	Ponto de Fluidez	Misturas de Biodiesel e Etanol	(VERÍSSIMO et al., 2023)
PLS	FT-NIR	Destilação, Massa Específica, Viscosidade Cinemática, Ponto de Congelamento e Ponto de Fulgor	QAv	(LI et al., 2024)
PLS	FT-NIR	Massa Específica, Índice de Cetano, Viscosidade Cinemática, Teor de Aromáticos, Ponto de Fulgor, Destilação	QAv militar, Diesel e Gasolina	(BROUILLETTE et al., 2016)
PLS	GCxGC	Viscosidade Cinemática	QAv civil, QAv militar e SAFs	(CACERES-MARTINEZ; KILAZ, 2024)
PLS	GC × GC–TOFMS	Viscosidade Cinemática, Poder Calorífico, Teor de Hidrogênio e Massa Específica	QAv civil, QAv militar e propelentes para foguete	(BERRIER et al., 2020)
PCR e PLS	FT-NIR	Ponto de Fulgor, Ponto de Névoa, Índice de Cetano e Ponto 95% da Destilação	Diesel	(OTHMAN; ZAIN; LOW, 2022)
PLS	GC-FID	Viscosidade Cinemática, Massa Específica e Teor de Hidrogênio	QAv civil, QAv militar e propelentes para foguete	(MA et al., 2024)
PLS e SVM	GC × GC–TOFMS	Massa Específica	QAv civil, QAv militar, SAF e misturas	(VOZKA et al., 2019)
PLS e PCR	FT-NIR, Raman e GC-MS	Massa Específica, Ponto de Congelamento, Ponto de Fluidez, Viscosidade Cinemática, dentre outras	QAv civil e QAv militar	(JOHNSON; MORRIS; ROSE-PEHRSSON, 2006)
PCA e PLS	FT-MIR em fase vapor	Ponto de Fulgor, Ponto de Congelamento, Destilação, Teor de Aromáticos e Viscosidade Cinemática	QAv	(GÓMEZ-CARRACEDO et al., 2003)
Correlação Linear Simples	¹³ C NMR e GC-FID	Ponto de Fuligem, Teor de Aromáticos, Teor de Hidrogênio, Massa Específica, Ponto de Congelamento, Ponto de Fluidez, Ponto de Névoa, entre outros	QAv, Diesel e Petróleo bruto hidrotratado	(COOKSON; ILIOPOULOS; SMITH, 1995)

No estudo de Li et al., foram analisadas mais de 40 amostras de querosene de aviação utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR). Para otimizar os modelos preditivos, os autores aplicaram a técnica de eliminação de variáveis não informativas (UVE), combinada com regressão por mínimos quadrados parciais (PLS e O-PLS) para previsão da Destilação, Massa Específica, Viscosidade Cinemática, Ponto de Congelamento e Ponto de Fulgor. Os modelos gerados apresentaram coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,91 na calibração e até 0,95 na validação, além de baixos erros de previsão ($RMSEP$). Parâmetros como Ponto de Fulgor, Densidade e Viscosidade foram previstos com alta precisão, e os índices RPD entre 1,9 e 3,0 indicam boa robustez dos modelos (LI et al., 2024) .

Hall et al. utilizam cromatografia bidimensional (GCxGC) e três abordagens probabilísticas de correlação: direta, M - $QSPR$ e $QSPR$. O modelo $QSPR$ apresentou alta capacidade de previsão apenas em propriedades onde a influência de isômeros não é significativa, como densidade e tensão superficial. A maior capacidade preditiva foi apresentada pelo modelo de correlação direta. É importante ressaltar que a técnica utilizada, GCxGC, não está disponível amplamente nos laboratórios e que é necessário mão de obra altamente qualificada para análise dos dados (HALL et al., 2023).

O trabalho desenvolvido por Pires et al., embora não tenha como foco principal a predição de propriedades por métodos quimiométricos, é relevante por empregar o uso da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), na caracterização de propriedades a frio, como Ponto de Congelamento, Ponto de Fluidez e Ponto de Névoa em combustíveis de aviação sustentáveis (SAFs) (PIRES et al., 2018).

A utilização do DSC, associada à de modelos de correlação uni ou multivariada, destaca-se como uma técnica rápida, acessível em centros de pesquisa, relativamente simples e com melhor relação custo-benefício para avaliação desses parâmetros.

1.4 Calorimetria exploratória diferencial

Embora o domínio do fogo remonte aos primórdios da humanidade, foi apenas no século XVIII que os estudos envolvendo calor e materiais passaram a assumir um caráter mais quantitativo. Época em que se destacaram os trabalhos de Lavoisier sobre calor específico e calor de combustão (MACKENZIE, 1984). O avanço significativo ocorreu a partir da metade do século XX com Kotaro-Honda, que associou o uso da balança analítica a um forno, construindo a primeira versão de uma termobalança (KEATTCH; DOLLIMORE, 1993).

Dessa forma, foi possível acompanhar a variação de massa dos materiais em função da temperatura.

Análise térmica é definida como um conjunto de técnicas analíticas nas quais uma propriedade física de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto é submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento controlado (ASTM INTERNACIONAL, 2025c). Podemos citar a Termogravimetria (TG), a Termogravimetria Derivada (DTG), a Análise Térmica Diferencial (DTA), a Análise Termomecânica (TMA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial como exemplos de técnicas pertencentes ao grupo das análises térmicas.

A Calorimetria Exploratória Diferencial refere-se à medição da diferença na taxa de fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto ambas são submetidas a um programa térmico controlado. Os aspectos históricos do desenvolvimento do Calorímetro de Varredura Diferencial misturam-se com o equipamento de Análise Térmica Diferencial. O primeiro equipamento comercial (DSC-1) foi desenvolvido por Watson em parceria com a Perkin-Elmer, marcando o início da aplicação sistemática dessa técnica em investigações térmicas de materiais (WATSON; JUSTIN; BRENNER, 1959).

1.4.1 Tipos de calorímetros de varredura

Os calorímetros podem ser classificados em dois tipos principais, dependendo do método de medição empregado, eles podem ser por Fluxo de Calor ou por Compensação de Potência, Figuras 6a e 6b.

No método de Fluxo de Calor, a amostra e a referência estão dentro do mesmo bloco térmico que é aquecido. Durante a análise, o calor flui ao longo do bloco e os eventos endotérmicos e exotérmicos são registrados pela diferença de temperatura (sinal primário) entre a amostra e a referência. Dessa forma, o fluxo de calor é calculado indiretamente, resultando em uma sensibilidade moderada. Já no DSC por Compensação de Potência, a amostra e a referência estão em fornos separados, em que cada um possui seu próprio sistema de aquecimento. Nesta técnica, a potência elétrica fornecida para cada sistema é ajustada de forma dinâmica para manter as temperaturas sempre iguais. Logo, a diferença de potência aplicada é diretamente proporcional ao fluxo de calor necessário para manter o equilíbrio, ou seja, a medição é direta, o que resulta numa resposta rápida e alta sensibilidade (WELDON, 2014).

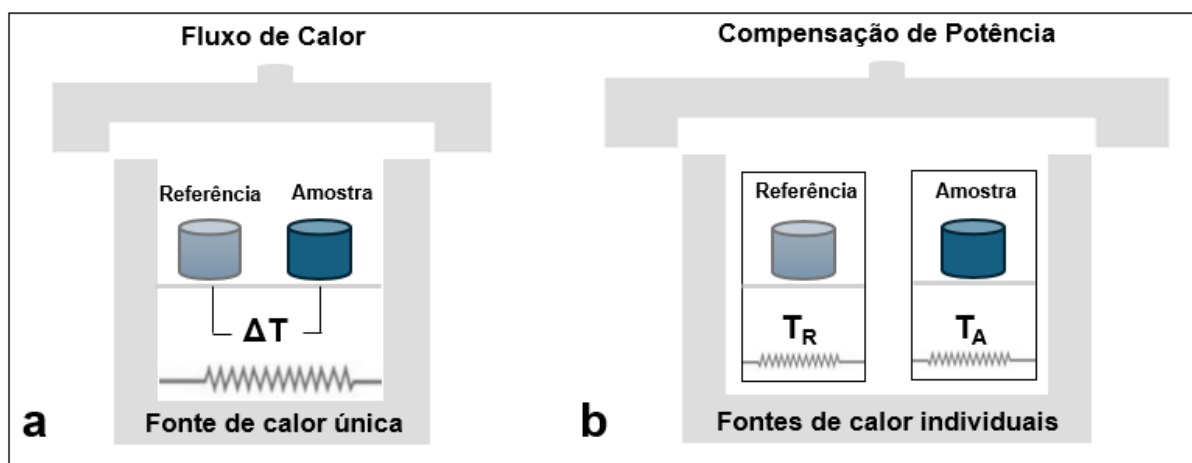


Figura 6 - Representação esquemática dos calorímetros a) fluxo de calor e b) compensação de potência. Adaptado de (WELDON, 2014).

1.4.2 Calibração do calorímetro exploratório diferencial por fluxo de calor

A calibração do DSC visa assegurar a correta conversão da diferença de temperatura em fluxo de calor. Neste tipo de calorímetro, conforme mencionado anteriormente, a amostra e a referência estão posicionadas, em um mesmo bloco, sobre um disco de metal de alta condutividade térmica, Figura 7.



Figura 7 - Localização do cadinho de referência e da amostra dentro do calorímetro.

A diferença de temperatura medida entre a amostra (T_A) e a referência (T_R), Equação 1, é diretamente proporcional à diferença entre os fluxos de calor absorvidos ($\Delta\Phi$) por cada componente, sob condições de regime estacionário, Equação 2 (BERNAL et al., 2002).

$$\Delta T = T_A - T_R \quad \text{Equação 1}$$

$$\Delta\Phi = \Phi_A - \Phi_R = -K\Delta T = -K(T_A - T_R) \quad \text{Equação 2}$$

Em um processo em que a amostra absorve calor $T_A > T_R$, o delta de temperatura será positivo, $\Delta T > 0$. Como o valor de K é constante, $\Delta\Phi < 0$, observando-se a ocorrência de um evento endotérmico. Em contrapartida, nos eventos exotérmicos, a amostra perde calor $T_A < T_R$, assim, observa-se o oposto em que $\Delta\Phi > 0$.

A calibração da temperatura é realizada comparando-se o ponto de fusão observado e o valor teórico. Já na calibração do fluxo de calor (entalpia) utiliza-se um padrão com calor de fusão conhecido, a Tabela 2 apresenta exemplo de materiais comumente utilizados. Diversas substâncias podem ser empregadas como materiais de referência para calibração, sendo fundamental que apresentem alta pureza (>99,999%), estabilidade química, e que não reajam com o material do cadinho, entre outras propriedades (AMARACHI, 2020).

Tabela 2 - Materiais de referência frequentemente empregados na calibração do DSC e suas constantes físicas. Adaptado de (BROWN, 2001).

Padrão	Ponto de Fusão / °C	$\Delta H_{\text{fus}} / \text{J g}^{-1}$
Mercúrio	-38,86	11,469
Índio	156,61	28,71
Chumbo	327,47	23,00
Zinco	419,53	108,6
Alumínio	660,33	401,3

1.4.3 Análise de curvas de DSC típicas e principais eventos

Essencialmente, o resultado de uma análise por DSC é uma curva de fluxo de calor versus temperatura ou tempo, denominada curva de DSC. Os eventos característicos de uma análise por DSC são apresentados na Figura 8. O deslocamento na linha de base associado a uma variação no calor específico, é um evento característico de materiais amorfos e

semicristalinos e, é denominado transição vítrea (T_g). Nesta região de temperatura há a mudança das propriedades mecânicas (dura/quebradiça → maleável/flexível). Este fenômeno é um evento físico, ou seja, não há uma mudança de fase termodinâmica. A determinação da T_g é bastante útil na avaliação de fármacos para verificar a estabilidade de formas amorfas e em polímeros, indicar a temperatura mínima para uso funcional.

Quando há uma variação na diferença entre as temperaturas da amostra e a referência, o estado de equilíbrio é perturbado e observa-se a ocorrência de um pico. Um evento exotérmico ocorre quando a amostra libera calor ($\Delta T < 0$) ou seja a variação do fluxo de calor é positiva ($\Delta \Phi > 0$). Em um evento endotérmico, pelo contrário, a variação do fluxo de calor é negativa ($\Delta \Phi < 0$) e $\Delta T > 0$, ou seja, a amostra está absorvendo calor. O Quadro 3 apresenta alguns tipos de eventos comuns em análise por DSC (KV et al., 2014).

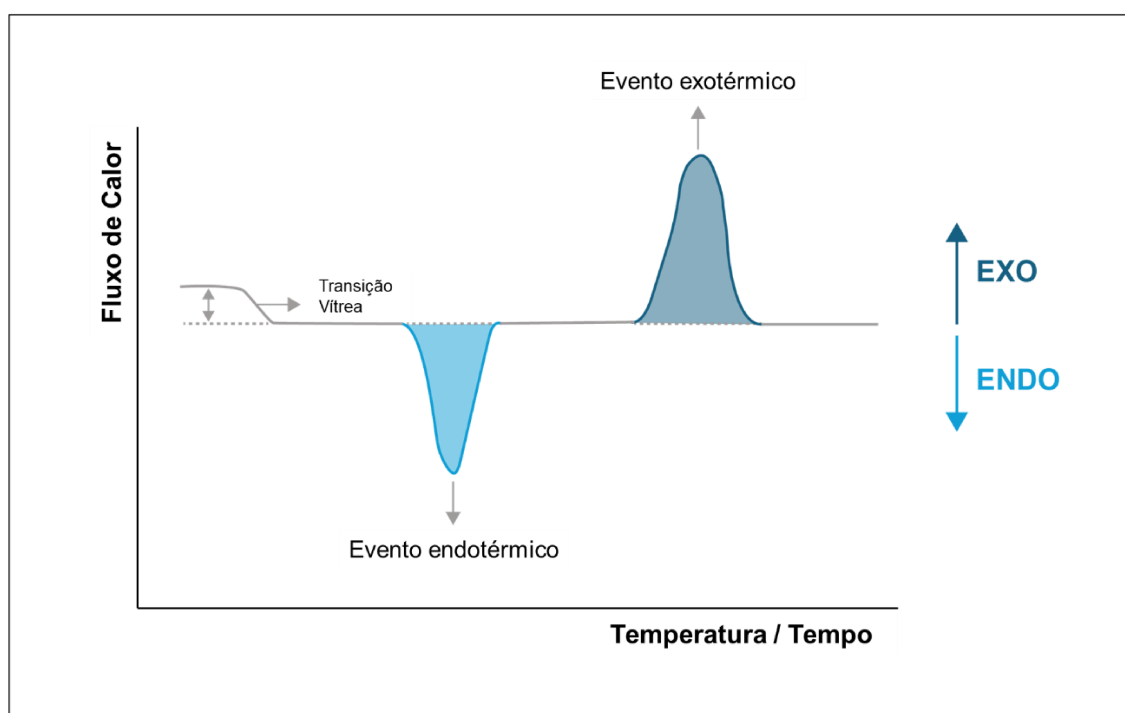


Figura 8 – Curva de DSC genérica de uma análise por DSC. Adaptado de (KV et al., 2014)

Quadro 3 - Tipos de eventos térmicos em análises por DSC. Adaptado de (BERNAL et al., 2002)

Evento Térmico	Tipo de Evento	Descrição
Fusão	Endotérmico	Absorção de calor para fundir a estrutura cristalina
Transição Vítreia	-	Mudança na capacidade calorífica; não é um pico, mas uma mudança de linha de base
Cristalização	Exotérmico	Liberação de calor durante a formação de cristais
Cura de Resinas	Exotérmico	Reação de reticulação ou polimerização libera calor
Sublimação	Endotérmico	Absorção de calor ao passar do estado sólido diretamente para o gasoso
Evaporação	Endotérmico	Absorção de calor durante a transição líquido → gás
Decomposição Térmica	Endotérmico ou Exotérmico	Pode envolver absorção ou liberação de calor, dependendo do material
Recristalização	Exotérmico	Reorganização estrutural do sólido com liberação de calor
Desidratação (hidratos)	Endotérmico	Perda de moléculas de água da estrutura cristalina com absorção de calor

1.4.4. Fatores que afetam as curvas DSC

Para garantir a precisão das análises realizadas por DSC, é fundamental compreender os fatores que influenciam as medições obtidas por essa técnica. No estudo sobre a influência dos parâmetros experimentais nas curvas de DSC, Dooren e Muller destacaram quatro fatores que impactam significativamente os resultados (VAN DOOREN; MULLER, 1981a):

- a. Ajuste do equipamento;
- b. Amostra;
- c. Padrão utilizado na calibração;
- d. Atmosfera.

Os efeitos observados nas curvas DSC, bem com outros elementos que podem induzir alterações em seu perfil, estão resumidos no Quadro 4. A taxa de aquecimento e a influência da massa da amostra serão discutidos com maiores detalhes no Estudo 2 deste trabalho.

Quadro 4 - Fatores e efeitos que afetam as curvas DSC. Adaptado de (BROWN, 2001).

Fator	Efeito na Curva DSC
Taxa de aquecimento	Deslocamento dos eventos
Massa da amostra	Intensidade e forma dos picos
Tipo de cadinho	Eficiência da troca térmica
Gás de purga	Influência em reações (ex: oxidação)
Histórico térmico	Alteração nas transições
Condutividade do material	Resposta térmica mais lenta
Frequência de aquisição dos dados	Aumento ou diminuição na precisão dos dados
Geometria dos sensores	Fidelidade na detecção de eventos
Tamanho da partícula	Largura dos picos
Calor de reação (ΔH)	Intensidade dos picos

1.4.5 Aplicações da calorimetria exploratória diferencial

A Calorimetria Diferencial Exploratória é uma técnica com ampla utilização em diversas áreas devido à sua capacidade de identificar e quantificar transições térmicas, o que demonstra sua versatilidade. Rajagukguk e Gras propuseram uma metodologia para autenticar óleos extraídos de sementes de frutas vermelhas utilizando espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), curvas de DSC e análise multivariada para detecção de adulterações e autenticidade desses óleos. A hifenização das técnicas permitiu a distinção dos óleos com altas taxas de precisão na classificação e quantificação deles (RAJAGUKGUK; TOMASZEWSKA-GRAS, 2025). Vyazovkin utilizou experimentos de DSC com diferentes taxas de aquecimento para estudar os processos de relaxação em materiais vítreos. A análise dos dados revelou informações detalhadas sobre os mecanismos de relaxação em sistemas amorfos contribuindo para a compreensão mais precisa do comportamento térmico deste tipo de material (VYAZOVKIN, 2025).

No contexto dos derivados de petróleo, as técnicas de análise térmica são amplamente utilizadas. Entre elas, destaca-se o uso do DSC, por exemplo, na caracterização das transições de fase, na determinação da estabilidade oxidativa, volatilidade e cristalização (WESOEOWSKI, 1981).

Do Carmo et al. desenvolveu um modelo termodinâmico para prever a formação de parafinas em diesel, utilizando curvas de solubilidade obtidas por DSC. O modelo permitiu prever com a temperatura de aparecimento das ceras, a quantidade e a composição do depósito sólido formado (DO CARMO et al., 2018).

A análise termogravimétrica (TG) combinada com DSC foi utilizada por Zhao et al. para investigar o comportamento de oxidação de óleos de transformador, motor e hidráulico em atmosfera de ar (ZHAO et al., 2024).

O comportamento térmico e as características de combustão de amostras de combustível de aviação, do combustível sustentável de aviação (SAF) e da mistura entre eles utilizando TG, DSC e GC-MS foi investigado por Raji et al., indicando que o SAF apresentou maior estabilidade térmica e combustão mais limpa comparado ao combustível fóssil, devido à sua maior concentração de parafinas, contribuindo para menor emissão de fuligem e maior eficiência de combustão (RAJI et al., 2025).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Considerando a demanda por métodos alternativos para a predição de propriedades físico-químicas, este estudo tem como objetivo principal investigar a aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como uma técnica rápida, de baixo custo e com requerimento mínimo de volume de amostra para a determinação de parâmetros em combustíveis de aviação.

2.2 Objetivos específicos

- a. Avaliar a correlação direta entre os métodos de Ponto de Congelamento Manual e Ponto de Congelamento Automático para determinação do *Bias* entre eles (Estudo 1).
- b. Otimizar os parâmetros experimentais a serem empregados nas análises de querosene de aviação por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- c. Determinar o Ponto de Congelamento, o Ponto de Fluidez e o Ponto de Névoa por DSC utilizando Métodos Gráficos (Estudo 2).
- d. Desenvolver modelos quimiométricos, com base na Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), para a previsão do Ponto de Névoa, do Ponto de Fluidez e da Viscosidade Cinemática a -20°C a partir das curvas obtidas por DSC (Estudo 3).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

As amostras de querosene de aviação utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Laboratório de Ensaios de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais (LEC-UFMG). O conjunto selecionado conta com amostras de diferentes refinarias do Brasil, amostras obtidas no exterior e amostras com datas de produção variadas (diferentes estágios de oxidação), garantindo assim, uma alta variabilidade para os modelos desenvolvidos.

As amostras foram armazenadas em frascos de vidro âmbar de 500 mL e mantidas em temperatura ambiente durante todo o desenvolvimento do trabalho.

3.2 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas conforme as normas especificadas na Resolução ANP 856/21. Para garantir a exatidão dos resultados, a performance dos equipamentos foi avaliada com um material de referência certificado e/ou uma amostra de Programa Interlaboratorial antes da realização dos ensaios. O Quadro 5 apresenta um resumo dos ensaios, normas e equipamentos utilizados neste trabalho.

Quadro 5 – Resumo das normas técnicas e equipamentos utilizados nos ensaios físico-químicos

Ensaio	Norma Técnica (ASTM)	Equipamento
Ponto de Congelamento Manual	D2386	Aparelho de Ponto de congelamento Manual, marca Stanhope Seta, modelo 24680-2F
Ponto de Congelamento Automático	D5972	Analisador de Combustível de Aviação, marca Phase Technology, modelo 70Xi
Viscosidade Cinemática a -20°C	D7945	
Ponto de Névoa	D5771	Aparelho Analisador de Fluidez e Névoa, marca ISL, modelo OptiCPP
Ponto de Fluidez	D5950	

3.3 Tratamento estatístico dos dados

A correlação linear foi determinada a partir dos resultados obtidos das 54 amostras analisadas. A Figura 9 ilustra o fluxograma dos métodos estatísticos adotados para o tratamento dos dados.

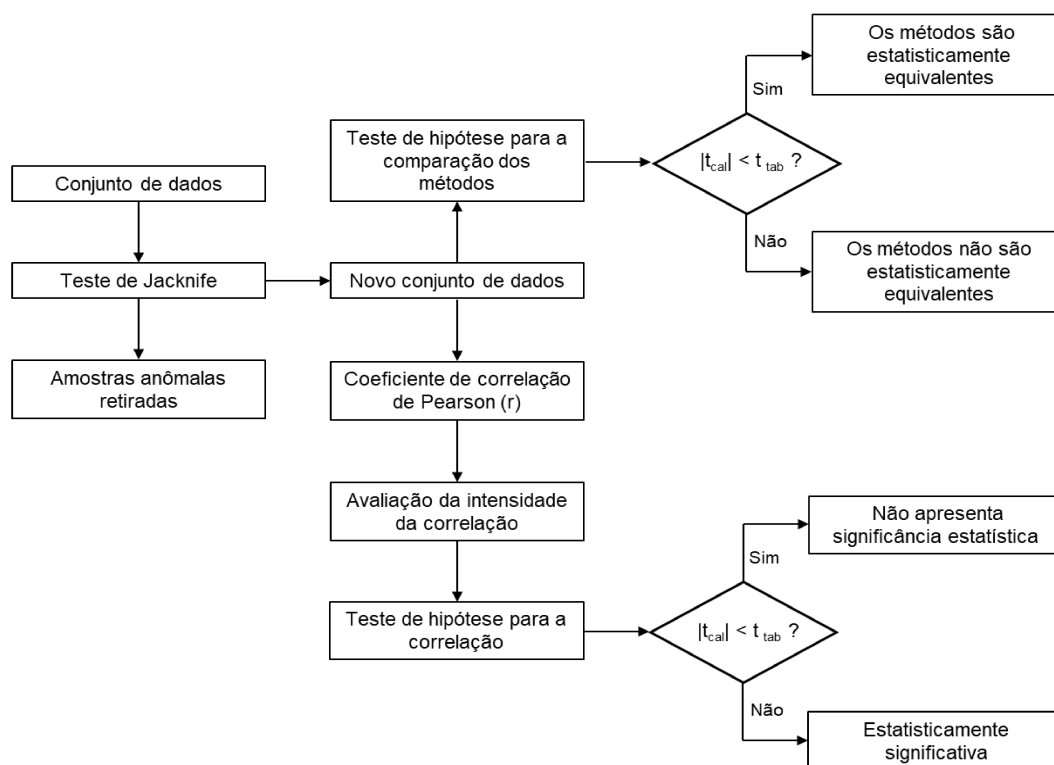


Figura 9 - Fluxograma do tratamento estatístico dos dados

A retirada de valores anômalos foi realizada através do Teste de Jacknife, descartando-se no máximo 22% dos dados, ou seja, onze amostras deste conjunto.

Após a exclusão dos outliers, realizou-se o cálculo do Coeficiente de Pearson (r) para verificar a correlação entre os dados. O valor de r foi comparado com os dados da Tabela 3 a fim de avaliar o grau de intensidade da correlação.

Tabela 3 - Grau de intensidade da correlação entre duas variáveis. Adaptado de (FONTELLES, 2012)

Valor de $ r $	Intensidade da correlação
0	Sem correlação
0 – 0,3	Fraca
0,3 – 0,6	Média
0,6 – 0,9	Forte
0,9 – 1	Muito forte
1	Perfeita

Aplicou-se o Teste t para verificar se a correlação entre as variáveis foi verdadeira ou se ocorreu devido a um erro amostral aleatório, para o cálculo utilizou-se a Equação 3.

$$t_{cal} = \frac{r}{\sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}}} \quad \text{Equação 3}$$

Nesta equação, r é o valor do Coeficiente de Pearson e n é número de amostras do conjunto. A hipótese nula foi aceita quando não existiu correlação entre os dados, com $n - 2$ graus de liberdade (FONTELLES, 2012). Portanto, a seguinte regra de decisão foi aplicada:

$$\begin{aligned} |t_{cal}| < |t_{tab}|, & \text{ aceita-se } H_0 \\ |t_{cal}| \geq |t_{tab}|, & \text{ rejeita-se } H_0 \end{aligned}$$

A associação linear entre duas variáveis quantitativas foi medida através do Coeficiente de Determinação (R^2), indicando o quão bem a variável independente (y) explicou as alterações na variável dependente (x) (ROMEO, 2019). O valor de R^2 varia entre 0 e 1, quanto mais próximo de 1, melhor foi a relação apresentada entre as variáveis

Com o objetivo de verificar se, mesmo diante de erros experimentais, os resultados obtidos por dois métodos são concordantes entre si, aplicou-se um segundo tipo de Teste t (HARRIS, 2008), utilizando-se a Equação 4. Onde $|\bar{d}|$ representa o valor absoluto da diferença média entre os dois métodos, s_d é o desvio-padrão das diferenças e n é número de medidas realizadas.

$$t_{cal} = \frac{|\bar{d}|}{s_d} \sqrt{n} \quad \text{Equação 4}$$

A hipótese nula foi aceita quando os métodos foram considerados estatisticamente equivalentes, com $n - 1$ graus de liberdade. Dessa forma, adotou-se a seguinte regra de decisão:

$$\begin{aligned} |t_{cal}| < |t_{tab}|, & \text{ aceita-se } H_0 \\ |t_{cal}| \geq |t_{tab}|, & \text{ rejeita-se } H_0 \end{aligned}$$

4 CORRELAÇÃO DIRETA ENTRE PONTO DE CONGELAMENTO MANUAL E PONTO DE CONGELAMENTO AUTOMÁTICO

4.1 Introdução

Eventos de propriedades a frio do combustível são caracterizados pela ocorrência de temperaturas iguais ou inferiores a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ nos tanques de combustível das aeronaves. Por essa razão, a determinação do Ponto de Congelamento é um dos principais parâmetros avaliados na certificação do querosene de aviação.

A Resolução ANP n°856 de 2021 estabelece na nota 11, as normas ASTM D2386 e IP16 como os métodos de referência para determinação do Ponto de Congelamento em caso de disputa (BRASIL. ANP, 2021). A norma IP 16 é análoga à metodologia ASTM D2386, porém emitida pelo *Energy Institute*, uma organização inglesa (ENERGY INSTITUTE, 2013). Nos métodos citados, a determinação é realizada de forma manual, ou seja, o operador determina o resultado visualmente.

Devido a fatores experimentais associados ao ensaio, como o uso de banho em nitrogênio líquido, a identificação do Ponto de Congelamento por meio da metodologia manual pode ser significativamente dificultada. Essa limitação é abordada na Nota 5 da norma ASTM D2386¹ (ASTM INTERNACIONAL, 2019) conforme descrito a seguir:

A detecção do Ponto de Congelamento pode ser dificultada pelo uso de banho de nitrogênio líquido, em razão da taxa de resfriamento extremamente rápida. Essa condição pode tornar mais difícil a observação da formação de cristais de gelo ou de hidrocarbonetos congelados, especialmente quando realizada de forma visual. É recomendado que operadores estejam cientes dessa limitação e considerem métodos auxiliares ou ajustes no procedimento quando necessário (ASTM Internacional, 2019, p. 4, tradução nossa).

A Figura 10 apresenta o aspecto característico da formação de cristais, que se manifesta como uma turvação no meio líquido. Tal característica evidencia a dificuldade na determinação visual do ponto de congelamento, uma vez que a definição do desaparecimento completo dos cristais possui natureza subjetiva, estando sujeita à interpretação do analista responsável pela condução do ensaio.

¹ Performance of this test method can be difficult, since the specimen tube is immersed in a coolant medium that evolves gas bubbles during the test. This can interfere with visual observations. In addition, the crystals that are formed in the specimen can be difficult to recognize, and they can appear in a variety of manifestations. It is strongly suggested that operators seek guidance from experienced operators of this test method to assist them in the correct recognition of these crystals.

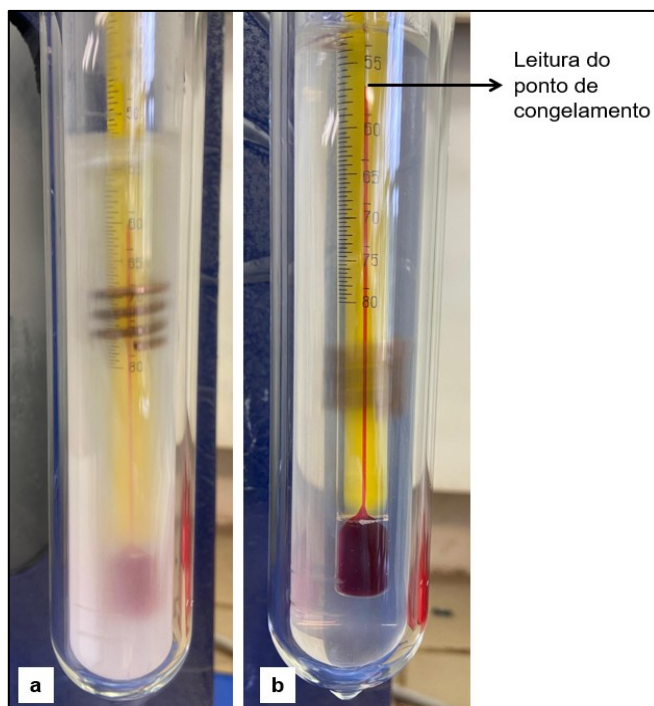


Figura 10 - Detecção do Ponto de Congelamento Manual. (a) Formação dos cristais/turvação. (b) leitura do resultado

Ao longo do tempo outras normas para detecção do Ponto de Congelamento surgiram com o objetivo de substituir a subjetividade do operador na determinação do resultado. Atualmente, o escopo da ASTM possui três métodos alternativos para avaliação do Ponto de Congelamento de forma automática, que são descritos a seguir. A Tabela 4 resume os parâmetros dos métodos para determinação do Ponto de Congelamento.

- a. ASTM D5972 - Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Phase Transition Method);
- b. ASTM D7153 - Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Laser Method);
- c. ASTM D7154 - Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Fiber Optical Method).

Tabela 4 - Parâmetros dos diferentes métodos para determinação do Ponto de Congelamento em Combustíveis de Aviação

Norma ASTM	Método	Faixa de temperatura (°C)	Repetitividade (°C)	Reprodutibilidade (°C)	Bias Relativo
D2389	Visual	- 80 a + 20	1,5	2,5	-
D5972	Transição de Fase	- 60 a - 42	0,5	0,8	Não observado
D7153	Laser	- 60 a - 42	0,6	0,9	X*-0,347
D7154	Fibra Óptica	- 60 a - 42	0,5	1,9	Não observado

*X é o resultado da medida realizada pela norma D7153

De acordo com a norma ASTM D6708, o bias relativo é definido como “uma expressão quantitativa para a correção matemática que pode melhorar estatisticamente o grau de concordância entre os valores esperados de dois métodos que pretendem medir a mesma propriedade” (ASTM INTERNACIONAL, 2024C). Assim, é importante compreender quais são os fatores que compõe a resposta de uma análise.

O resultado de uma medida analítica é composto pelas variáveis descritas na Equação 5, onde o valor estimado do resultado é dado pela soma do valor verdadeiro e o erro associado, que pode ser classificado como aleatório ou sistemático (HIBBERT, 2007).

$$\hat{x} = x + \delta + \varepsilon \quad \text{Equação 5}$$

Em que,

$\hat{x}$ é valor estimado da amostra

x é o valor verdadeiro da amostra

δ erro sistemático

ε erro aleatório

Os erros aleatórios (indeterminados) são variações não controladas em torno do valor verdadeiro, o que afeta a precisão dos resultados. Este tipo de erro não pode ser controlado, entretanto, pode ser minimizado com o aumento no número de replicatas, por exemplo. Já os erros sistemáticos, ou determinados, ocorrem por meio de desvios previsíveis devido a falhas nos sistemas de medição, como a calibração inadequada de um instrumento (HARRIS, 2008).

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), a determinação do *bias*, ou *viés*, em português, corresponde à estimativa do erro sistemático presente em um processo de medição (JCGM, 2012). A determinação do *bias* é importante pois afeta a

exatidão dos resultados, uma vez que podem parecer reprodutíveis, mas são consistentemente errados.

O LEC-UFMG utiliza duas metodologias para a determinação do Ponto de Congelamento: o método manual e o método por transição de fase. De acordo com os dados apresentados na Tabela 4, não foi identificado *bias* relativo entre as duas técnicas. Essa conclusão baseia-se em um estudo realizado em 2003, com a participação de 61 laboratórios (ASTM INTERNACIONAL, 2004). Os equipamentos utilizados nesse estudo foram os modelos 70, 70V e 70X. Portanto, o modelo 70Xi, atualmente disponível no LEC-UFMG, não foi contemplado na análise, já que o equipamento foi lançado apenas em 2018 (LAB MANAGER, 2011).

Dessa forma, é necessário verificar se o modelo 70Xi, disponível no LEC-UFMG, mantém o padrão de *bias* observado nos modelos previamente avaliados. Com esse objetivo, procedeu-se à análise da correlação direta entre as metodologias.

4.2 Parte experimental

A Figura 11 apresenta o fluxograma da análise dos dados. Inicialmente, procedeu-se à verificação da exatidão dos resultados obtidos pelas duas técnicas, tomando-se como referência o desempenho do laboratório nos Programas Interlaboratoriais da ASTM. Na sequência, as amostras foram submetidas aos métodos de determinação do Ponto de Congelamento, nas modalidades manual e automática. A partir desses resultados, o *bias* calculado foi comparado ao estabelecido na norma ASTM D5972. Com o intuito de conferir maior robustez e representatividade à investigação, realizou-se ainda uma análise complementar fundamentada nas médias de 18 rodadas do Programa Interlaboratorial da ASTM, abrangendo um período de 15 anos (2015 a 2025).

Neste contexto, foram avaliadas 54 amostras de querosene de aviação pelos métodos de Ponto de Congelamento Manual e Automático. Os esquemas de funcionamento dos equipamentos empregados encontram-se nas Figuras 12 e 13, enquanto as metodologias de análise são detalhadas nos tópicos subsequentes.

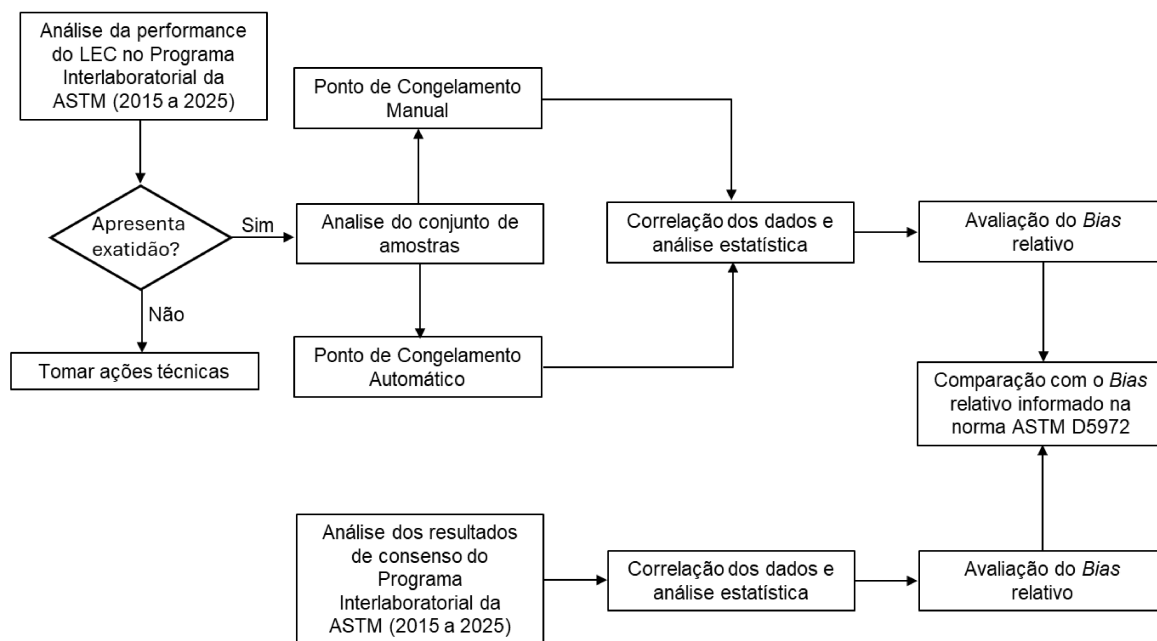


Figura 11 – Fluxograma do processo de análise dos dados para avaliação do *Bias* relativo no ensaio de Ponto de Congelamento

4.2.1 Ponto de Congelamento Manual

Em um banho de nitrogênio líquido, 25 ± 1 mL da amostra foram colocados em um tubo com agitação constante (1 a 1,5 ciclos/s). Após o aparecimento dos primeiros cristais/turvação, o tubo foi retirado do banho, mantendo-se a agitação. O Ponto de Congelamento foi detectado na temperatura em que os cristais formados desapareceram completamente e reportado com precisão de $0,5$ °C (ASTM INTERNACIONAL, 2019).

4.2.2 Ponto de Congelamento Automático

No ensaio de Ponto de Congelamento Automático, aproximadamente 30 mL da amostra foram resfriados, com o auxílio de um Peltier, a uma taxa de 15 ± 5 °C/min. A amostra foi iluminada por uma fonte de luz e monitorada por um detector óptico. Quando os primeiros cristais foram formados, o feixe de luz refletido foi direcionado para o detector e a amostra foi aquecida a uma taxa de $10 \pm 0,5$ °C/min até que o último cristal retornasse para a fase líquida. A temperatura registrada neste momento foi denominada Ponto de Congelamento Automático (ASTM INTERNACIONAL, 2023b).

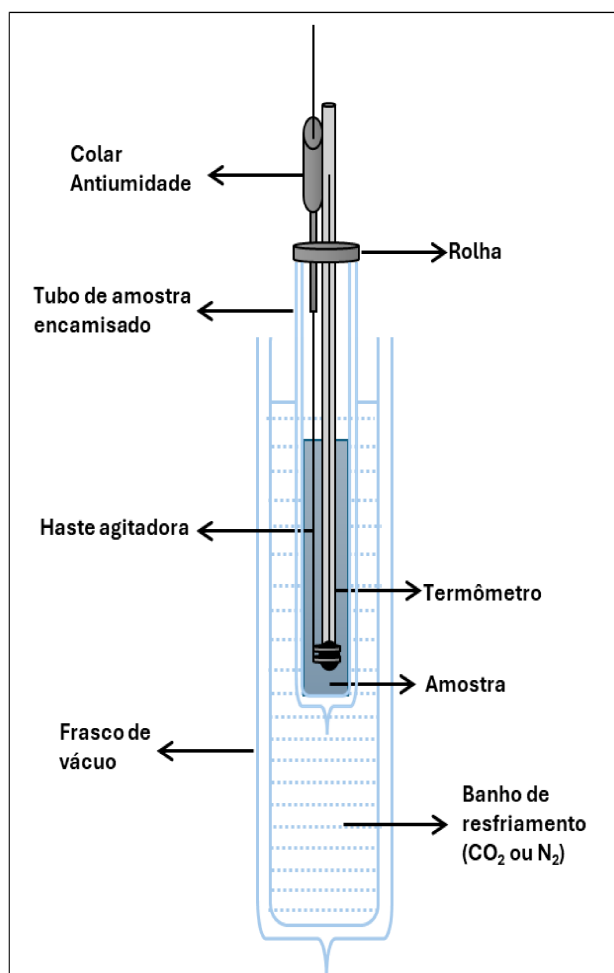


Figura 12 - Esquema de funcionamento do equipamento de Ponto de Congelamento Manual. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2019).

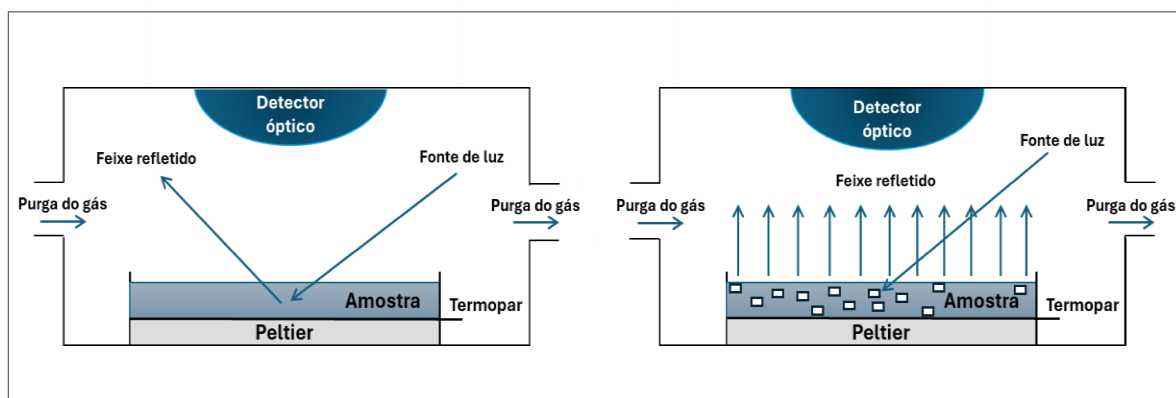


Figura 13 - Esquema de funcionamento do equipamento de Ponto de Congelamento Automático. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2023b).

4.2.3 Determinação da correlação entre Ponto de Congelamento Manual e Automático utilizando dados de um Programa Interlaboratorial

Os programas interlaboratoriais têm como objetivo avaliar o desempenho dos laboratórios participantes com base em critérios previamente definidos. Para isso, amostras cegas são distribuídas para análise, e os resultados obtidos são enviados ao organizador, que realiza o tratamento estatístico dos dados e elabora um relatório final. Esse processo permite que cada laboratório compare seu desempenho analítico na execução de determinados ensaios com o dos demais envolvidos. Uma das formas de realizar essa avaliação é pela aplicação dos valores de *Z-score*, medida estatística que quantifica a distância de um dado em relação à média da distribuição, expressa em unidades de desvio-padrão. O cálculo é realizado conforme a Equação 6 (ZHAO et al., 2016).

$$Z = (x_i - \bar{X})/\sigma \quad \text{Equação 6}$$

x_i = resultado obtido pelo laboratório;

$\bar{X}$ = média robusta

σ = desvio padrão robusto

Conforme a norma ABNT ISO/IEC 17043 (ABNT, 2024), o desempenho do laboratório é determinado conforme o valor de Z:

$|Z| \leq 2$ – Satisfatório;

$2 < |Z| \leq 3$ – Questionável;

$|Z| > 3$ – Insatisfatório.

Valores de $|Z|$ menores ou iguais a dois indicam que o resultado está estatisticamente próximo do valor verdadeiro, o que sugere uma boa exatidão no procedimento analítico avaliado.

A American Society for Testing and Materials (ASTM) é uma das maiores provedoras de programas interlaboratoriais do mundo, oferecendo uma ampla variedade de ensaios, inclusive em diferentes matrizes combustíveis, como o querosene de aviação. O LEC-UFMG participa desses programas desde 2015, recebendo amostras anualmente e enviando seus resultados para análise estatística comparativa de desempenho com outros laboratórios.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Avaliação da exatidão dos resultados de Ponto de Congelamento manual e automático emitidos pelo LEC-UFMG utilizando dados do programa interlaboratorial da ASTM

Com o objetivo de avaliar o desempenho do laboratório nas determinações de Ponto de Congelamento foi utilizado o parâmetro estatístico *Z-score*. A Figura 14 apresenta os valores de *Z-score* obtidos pelo laboratório nos Programas Interlaboratoriais da ASTM para a determinação do Ponto de Congelamento do querosene de aviação, considerando os métodos Manual (círculos azuis) e Automático (triângulos verdes).

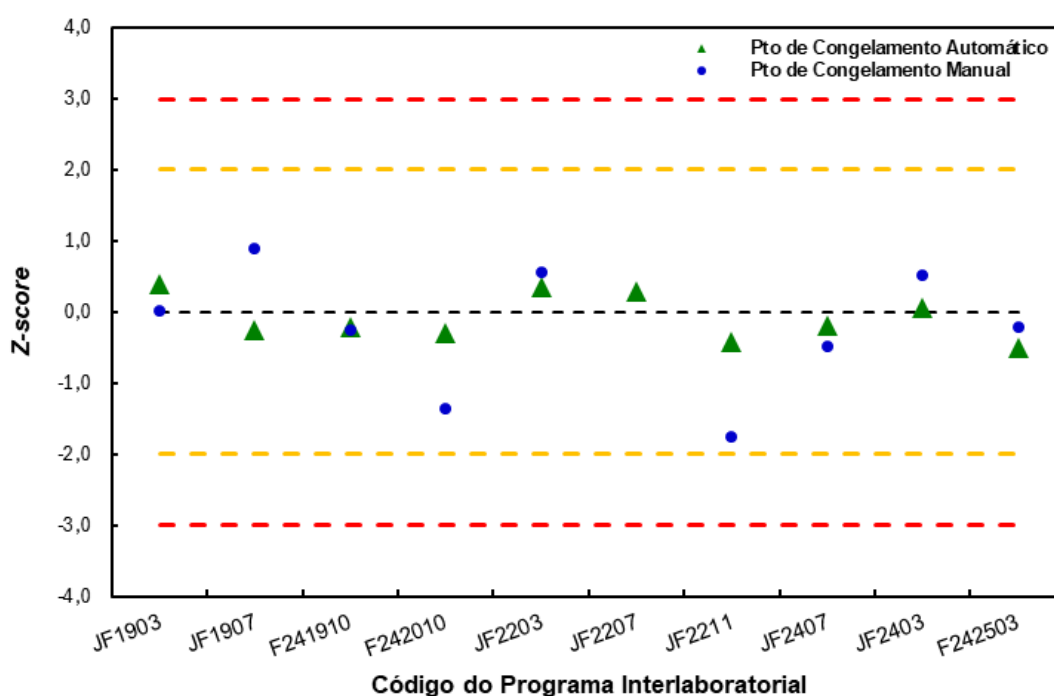


Figura 14 - Gráfico de desempenho, em função do *Z-score*, nos Programas Interlaboratoriais da ASTM.

Verifica-se que todos os resultados permaneceram dentro da faixa de aceitabilidade estabelecida ($|Z| < 2$), o que evidencia um desempenho satisfatório em ambas as abordagens. Observa-se que o método manual apresentou maior dispersão em algumas rodadas, enquanto o método automático mostrou-se mais consistente, com valores próximos ao ponto de referência ($Z = 0$). Ressalta-se, ainda, que os resultados obtidos por ambos os métodos indicam elevada exatidão, não havendo indícios de tendência sistemática, uma vez que os valores se distribuem aleatoriamente em torno da média, alternando entre positivos e negativos.

4.3.2 Correlação entre os Pontos de Congelamento manual e automático para o conjunto de amostras selecionado

Os resultados das análises das amostras de querosene de aviação pelos métodos de Ponto de Congelamento Manual e Automático estão apresentados na Tabela 5. Os dados foram dispostos em uma planilha e após a aplicação de duas rodadas do Teste de Jackknife houve a retirada de sete valores anômalos, o que resultou em um conjunto final com 47 amostras, com Ponto de Congelamento variando entre -44 e -74 °C. O diagrama de dispersão entre os Pontos de Congelamento Manual e Automático é apresentado na Figura 15.

Tabela 5 – Valores obtidos para os Pontos de Congelamento Manual e Automático de Amostras de Querosene de Aviação

Código da amostra	Ponto de Congelamento Manual (°C)	Ponto de Congelamento Automático (°C)	Código da amostra	Ponto de Congelamento Manual (°C)	Ponto de Congelamento Automático (°C)
1	-46,5	-46,8	28	-42,0	-41,8
2	-44,0	-43,8	29	-45,0	-44,8
3	-60,0	-60,3	30	-50,5	-51,2
4	-54,5	-53,8	31	-70,5	-73,4
5	-54,0	-53,9	32	-63,0	-64,6
6	-49,5	-49,1	33	-62,5	-64,7
7	-53,5	-54,7	34	-61,5	-63,8
8	-52,5	-53,2	35	-59,5	-62,4
9	-54,5	-54,8	36	-58,5	-57,7
10	-52,5	-52,9	37	-57,5	-58,9
11	-52,5	-53,6	38	-59,0	-61,9
12	-57,0	-59,7	39	-43,5	-44,0
13	-56,5	-58,4	40	-48,5	-48,6
14	-56,5	-59,0	41	-54,5	-48,5
15	-55,5	-56,9	42	-56,0	-55,4
16	-56,5	-57,8	43	-46,5	-46,6
17	-55,0	-56,7	44	-49,5	-49,3
18	-60,5	-60,4	45	-44,5	-45,0
19	-61,0	-60,5	46	-44,0	-44,5
20	-63,0	-62,6	47	-45,5	-46,5
21	-62,0	-64,9	48	-47,5	-46,9
22	-71,5	-59,0	49	-45,5	-44,7
23	-52,5	-56,8	50	-44,0	-44,6
24	-64,5	-65,2	51	-54,5	-57,5
25	-46,0	-46,0	52	-44,0	-44,4
26	-47,5	-48,1	53	-44,0	-44,6
27	-51,0	-51,7	54	-44,0	-44,5

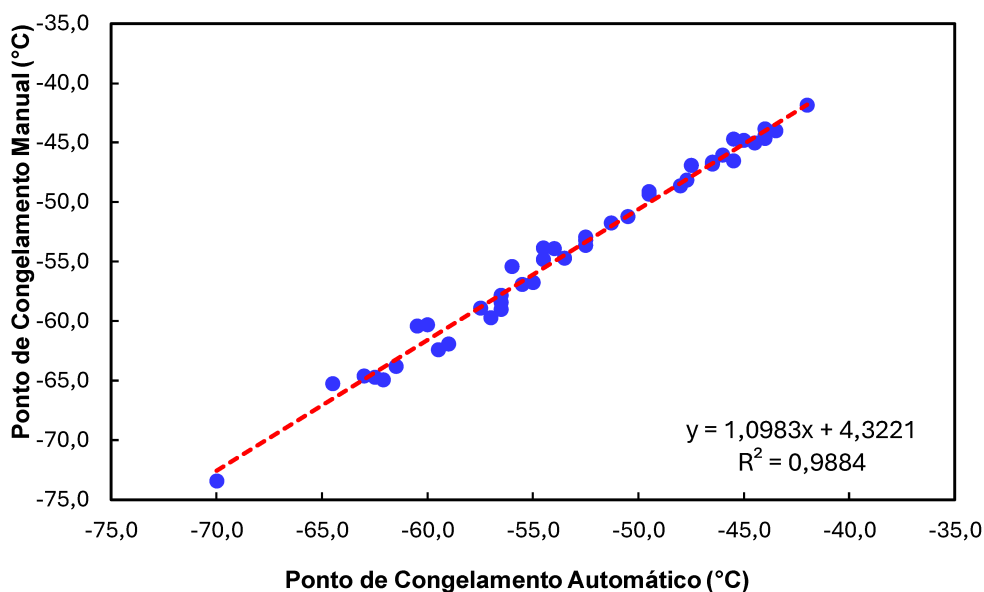


Figura 15 – Diagrama de dispersão entre os resultados de Ponto de Congelamento Manual e Automático. A linha tracejada representa o ajuste linear para o conjunto de dados.

A tendência de aumento simultâneo nos pontos de congelamento manual e automático evidencia uma correlação positiva entre os métodos de medição. O Coeficiente de Correlação de Pearson (r) calculado foi de 0,994 indicando uma correspondência classificada como muito forte, conforme a Tabela 3.

No teste de hipótese, com nível de confiança de 95% e 45 graus de liberdade, o valor crítico do Teste t (t_{tab}) foi 1,68, enquanto o valor calculado (t_{cal}) foi 61,92. Como t_{cal} excede significativamente o valor crítico, rejeita-se a hipótese nula, indicando que a correlação linear entre as variáveis é estatisticamente significativa.

O Coeficiente de Determinação (R^2) foi de 0,9884, demonstrando um excelente ajuste dos dados. Assim, podemos concluir que aproximadamente 99% dos resultados de Ponto de Congelamento Automático podem ser explicados pelos valores de Ponto de Congelamento Manual. O coeficiente angular representou a variação de y para cada acréscimo em x , refletindo um bias relativo entre os dois métodos de +4,32°C. Este resultado indica que existe um erro sistemático no ensaio de Ponto de Congelamento Automático para o equipamento Analisador de Combustível de Aviação, modelo 70Xi, do laboratório. O desvio pode estar relacionado a parâmetros instrumentais, como necessidade de correção de algum fator, como a taxa de resfriamento/aquecimento, por meio de calibração do equipamento.

Entretanto, é importante destacar que, apesar da presença de erro sistemático, os resultados obtidos para o Ponto de Congelamento Automático apresentam boa exatidão, assim como aqueles exibidos pelo Ponto de Congelamento Manual. Essa constatação é

corroborada pela análise do gráfico de Z-score referente à participação do laboratório em dez edições do Programa Interlaboratorial da ASTM.

4.3.3 Correlação entre os dados de Ponto de Congelamento automático e Ponto de Congelamento manual do programa interlaboratorial da ASTM para querosene de aviação

As informações utilizadas para a construção do diagrama de dispersão da correlação entre o Ponto de Congelamento Automático e o Ponto de congelamento Manual estão apresentadas na Tabela 6. Os cálculos estatísticos para remoção de resultados anômalos foram realizados previamente pelo provedor do programa. Observa-se um número expressivo de resultados válidos, o que indica uma representatividade significativamente maior dentro deste modelo, uma vez que cada laboratório utilizou equipamentos e condições de medição distintas. Considerando estes fatores, o valor do *bias* relativo determinado por este modelo reflete estatisticamente melhor o erro sistemático do método automático em relação ao método manual.

Tabela 6 - Valores de Consenso Reportados para os Pontos de Congelamento Manual e Automático do Programa de Proficiência da ASTM para Querosene de Aviação entre os anos de 2015 e 2024.

Valor médio do Ponto de Congelamento Manual (°C)	Desvio Padrão (°C)	Nº de resultados válidos	Valor Médio do Ponto de Congelamento Automático (°C)	Desvio Padrão (°C)	Nº de resultados válidos
-43,71	1,10	21	-43,78	0,55	31
-44,10	0,66	20	-43,84	0,56	26
-46,00	0,20	14	-45,97	0,58	28
-47,68	0,50	14	-48,10	0,46	27
-45,00	2,00	136	-44,81	0,72	129
-43,56	0,90	140	-44,00	0,58	158
-49,09	0,93	139	-47,91	0,56	113
-53,18	1,10	137	-54,03	0,58	106
-62,59	1,10	135	-63,22	0,66	95
-69,22	0,93	107	-69,74	0,76	91
-51,29	1,67	160	-51,68	0,65	114
-41,47	0,92	144	-41,10	0,67	119
-42,03	1,19	143	-41,80	0,52	122
-53,08	1,22	147	-53,65	0,60	125
-50,00	1,00	140	-50,22	0,61	118
-46,02	1,12	141	-46,24	0,63	123
-50,92	0,82	150	-51,23	0,51	152
-48,29	1,04	143	-48,66	0,56	167

A Figura 16 evidencia a correlação positiva entre os dados analisados. O Coeficiente de Correlação de Pearson (r) foi de 0,998, indicando uma correlação muito forte e estatisticamente significativa entre os métodos. Essa significância é confirmada pelo teste t , no qual o valor calculado ($t_{cal} = 70,81$) excede amplamente o valor crítico ($t_{tab} = 1,74$). O Coeficiente de Determinação (R^2) foi de 0,9968, sugerindo uma alta consistência entre os valores. O coeficiente angular da reta de regressão foi de $-1,56\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que representa o valor do *bias* relativo entre os métodos avaliados. Embora o valor do *bias* esteja dentro do limite de reprodutibilidade do método manual, que é de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja não significativo, este desvio reflete uma tendência observada em 18 rodadas de diferentes Programas Interlaboratoriais entre 2015 e 2024, corroborando os resultados obtidos no modelo construído a partir do conjunto de dados das amostras do laboratório.

O modelo estabelecido a partir dos dados dos Programas Interlaboratoriais da ASTM apresentou resultados ligeiramente superiores nos Coeficientes de Correlação de Pearson e de Determinação. Embora o número de amostras seja inferior em comparação ao modelo construído com os dados do LEC-UFMG, ele apresenta uma maior representatividade dos dados, pois envolve participantes de diferentes regiões do mundo, utilizando equipamentos e condições variadas de medição. Tanto a análise dos dados interlaboratoriais quanto a avaliação experimental indicam a presença de um *bias* relativo entre os métodos. Esse resultado difere do estabelecido na norma ASTM D5972, a qual não reporta diferença sistemática em relação à ASTM D2386.

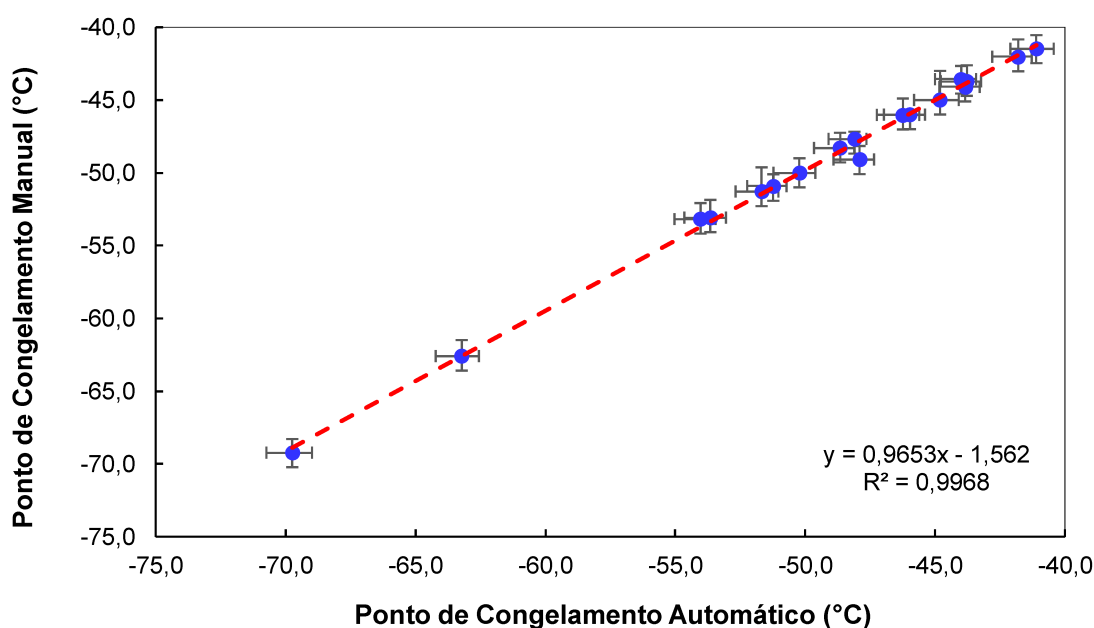


Figura 16 - Diagrama de dispersão dos resultados Ponto de Congelamento Manual e Automático com variação expressa pelo desvio padrão. A linha tracejada representa o ajuste linear para o conjunto de dados.

4.3.4 Atualização da norma ASTM D5972 para Ponto de Congelamento Automático

Em maio de 2025, após a conclusão deste estudo, a ASTM publicou uma nova versão da norma ASTM D5972. Dentre as atualizações introduzidas, destaca-se a realização de um estudo destinado a reestabelecer o *bias* relativo entre esta norma e a ASTM D2386, uma vez que os dados anteriormente utilizados se encontravam desatualizados. Nesse estudo, dezoito laboratórios avaliaram quinze amostras distintas de querosene de aviação (ASTM INTERNACIONAL, 2024d). Os resultados permitiram a definição de novos valores de repetibilidade e reprodutibilidade, bem como a determinação de um *bias* relativo de 3,87 °C, conforme apresentado na Figura 17.

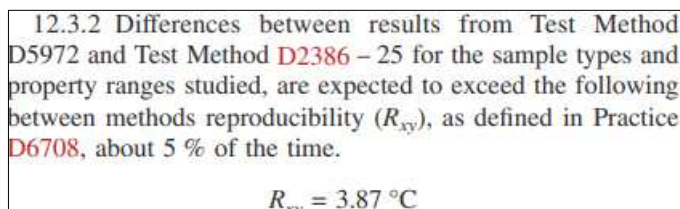


Figura 17 - Recorte retirado da sessão 12 da norma ASTM D5972-25. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2025d)

O *bias* relativo estabelecido pela nova versão da norma ASTM D5972 corrobora os resultados obtidos neste estudo, evidenciando a presença de diferenças sistemáticas entre os métodos avaliados. Essa constatação reforça a necessidade de considerar o *bias* relativo na interpretação dos dados. Além disso, os resultados têm implicações importantes para a prática laboratorial e para a validação de métodos analíticos. A identificação de um *bias* relativo permite ajustes mais exatos nos procedimentos, garantindo maior comparabilidade entre diferentes laboratórios e contribuindo para a confiabilidade dos resultados obtidos.

4.4 Conclusões

- a. Análise dos dados de Z-score do LEC-UFMG evidencia boa exatidão nos resultados, uma vez que os valores são baixos e apresentam distribuição aleatória, indicando ausência de tendência;
- b. A correlação entre os métodos de determinação do Ponto de Congelamento Manual e Automático foi classificada como positiva;

- c. Os modelos estabelecidos apresentam correlação muito forte, segundo o coeficiente de Pearson, e estatisticamente significativa;
- d. O modelo estabelecido a partir dos dados do Programa de Proficiência da ASTM apresentou resultados ligeiramente superiores nos Coeficientes de Correlação de Pearson e de Determinação, quando comparados ao modelo estabelecido com os dados do LEC-UFMG;
- e. O modelo baseado nos dados do Programa de Proficiência da ASTM apresenta um valor de *bias* que, embora esteja dentro do limite de reprodutibilidade do método, evidencia uma tendência sistemática nos resultados;
- f. A atualização da ASTM D5972 confirma a presença de um *bias* relativo consistente entre os métodos avaliados, confirmando os resultados deste estudo e reforçando a necessidade de sua consideração na interpretação dos dados.

5 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES À FRIO EM QUEROSENDE DE AVIAÇÃO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

5.1 Introdução

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite a análise detalhada de propriedades termodinâmicas e cinéticas de derivados de petróleo, sendo comumente empregada em estudos de transições de fase e estabilidade térmica. Nesse contexto, Khoshooei, Fazlollahi e Maham, em artigo publicado em 2019, apresentam uma revisão aprofundada da literatura com estudos sobre o tema (KHOSHOOEI; FAZLOLLAHI; MAHAM, 2019).

A análise de propriedades à frio está associada às transições de fase líquido-sólido e sólido-líquido, caracterizadas por dois eventos térmicos distintos: a cristalização, um processo exotérmico no qual a amostra libera calor para o meio, e a fusão, um evento endotérmico em que ocorre absorção de calor pela amostra (ALMOSELHY, 2020).

O processo de cristalização envolve, de forma geral, as etapas de super-resfriamento, nucleação e o crescimento de cristais (AKOH, 2017). A transição de fase líquido-sólido não é determinada unicamente pela redução da temperatura, mas requer a formação de núcleos cristalinos estáveis. O super-resfriamento refere-se à condição em que o líquido é resfriado abaixo de seu Ponto de Congelamento sem que ocorra, de imediato, a nucleação, mantendo-se em um estado metastável (DEBENEDETTI, 1996). A nucleação tem início quando pequenos aglomerados de moléculas adquirem estabilidade suficiente para originar núcleos capazes de promover a reorganização estrutural do sistema (KELTON; GREER, 2010). O crescimento do cristal ocorre após a formação dos núcleos pela adição de moléculas da fase líquida. A taxa de crescimento normalmente diminui à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio térmico.

Na fusão, as partículas do sólido, que estão organizadas em uma estrutura cristalina rígida, ganham energia térmica suficiente para vencer as forças intermoleculares que mantêm essa organização, permitindo que se movam livremente e adotem uma estrutura mais desordenada. Durante a fusão, o material absorve uma quantidade específica de energia sem que haja aumento da temperatura até que todo o sólido tenha sido convertido em líquido. Esse equilíbrio térmico ocorre na temperatura de fusão, momento em que as fases sólida e líquida coexistem (ATKINS; DE PAULA, 2008).

A natureza dos componentes, especialmente a proporção entre compostos saturados e insaturados, influencia os fenômenos de cristalização e fusão devido à complexidade da composição química dos combustíveis. Combustíveis com elevado teor de hidrocarbonetos

saturados de cadeia longa, como as n-parafinas, apresentam maior tendência à cristalização em temperaturas mais altas, devido à facilidade de formação de estruturas cristalinas ordenadas, por exemplo. A variação composicional também influencia a fusão, enquanto compostos saturados puros tendem a exibir pontos de fusão bem definidos, misturas multicomponentes apresentam uma faixa de fusão ampla (ALCAZAR-VARA et al., 2013) (MOYNIHAN; SHAHRIARI; BARDAKCI, 1982). Assim, a utilização da calorimetria exploratória diferencial (DSC) configura-se como uma técnica eficaz para a determinação de propriedades a frio, por meio da análise dos eventos de cristalização e fusão.

A determinação do Ponto de Névoa, do Ponto de Fluidez e do Ponto de Congelamento por meio da técnica de DSC tem sido investigada na literatura utilizando diferentes critérios para a identificação dos eventos térmicos.

Claudy et al. e Pires et al. utilizaram o método das tangentes para estimar o Ponto de Névoa e o Ponto de Fluidez a partir das curvas obtidas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (CLAUDY et al., 1986) (PIRES et al., 2018b). Essa metodologia consiste em traçar duas tangentes, uma à esquerda e outra à direita do pico observado na curva de resfriamento, sendo os pontos característicos determinados pelas interseções dessas tangentes com as respectivas linhas de base da curva DSC, permitindo a identificação dos eventos de transição de fase. A Figura 18, extraída do trabalho de Claudy et al., ilustra a aplicação do método das tangentes para a determinação do Ponto de Névoa com base na temperatura de cristalização (T_c). O ponto de interseção da tangente com a linha de base na região à direita da curva DSC, não representado na figura, corresponde ao Ponto de Fluidez.

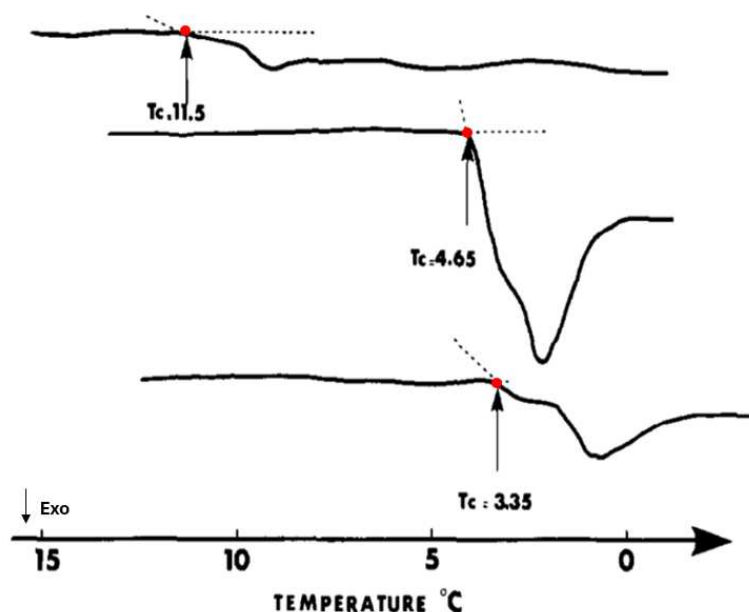


Figura 18 - Curvas de DSC de amostras de diesel, com destaque para determinação da temperatura de cristalização (●) utilizando o método das tangentes. Adaptado de CLAUDY et al., 1986.

Uma abordagem distinta para a determinação dos pontos foi adotada nos estudos de Zabarnick e Widmor, e posteriormente por Widmor et al. Nesses trabalhos, o Ponto de Névoa é identificado na região ascendente da inflexão do pico exotérmico observado na curvas de DSC. O Ponto de Fluidez, por sua vez, é localizado na extremidade descendente desse pico, próximo ao ponto em que o sinal retorna à linha de base, indicando o fim do processo de cristalização. Já o Ponto de Congelamento é determinado em uma região situada entre 4 e 5 °C abaixo do Ponto de Névoa, conforme ilustrado pela Figura 19. (ZABARNICK; WIDMOR, 2001) (WIDMOR et al., 2003).

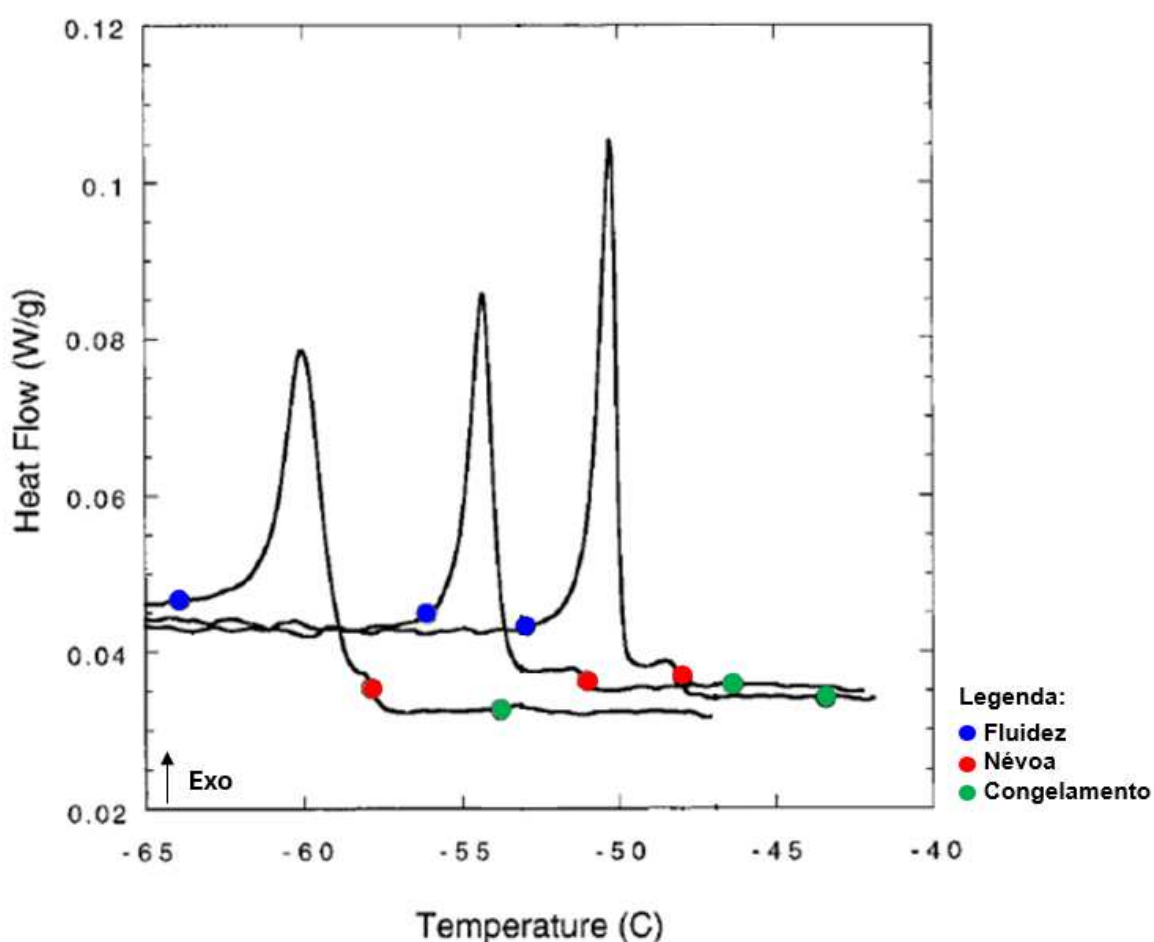


Figura 19 - Curvas de DSC para amostras de querosene de aviação. Da esquerda para a direita, os marcadores indicam, respectivamente, o Ponto de Fluidez (●), o Ponto de Névoa (●) e o Ponto de Congelamento (●), conforme identificados nas curvas de resfriamento. Adaptado de ZABARNICK; WIDMOR, 2001.

Diante das diversas metodologias empregadas para correlacionar as curvas obtidas por DSC com as propriedades de Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Ponto de Congelamento, propõe-se a realização de uma análise estatística para avaliar a correlação e a equivalência entre os resultados fornecidos pelo DSC e aqueles determinados pelos

métodos normativos de referência. Tal abordagem visa validar a aplicabilidade da técnica como alternativa para a caracterização de propriedades a frio em combustíveis.

5.2 Parte experimental

Um conjunto de 50 amostras foi submetido aos ensaios de Ponto de Fluidez e de Ponto de Névoa, ambos realizados no mesmo equipamento, utilizando-se 40 mL de amostra em cada determinação. As metodologias correspondentes serão detalhadas nos tópicos subsequentes. O ensaio de Ponto de Congelamento Manual, por sua vez, foi conduzido conforme metodologia descrita no Estudo 1.

A análise de DSC foi realizada no Calorímetro de Varredura Diferencial por Fluxo de Calor da marca TA Instruments modelo DSCQ20, equipado com o software *Advantage for Q Series Version* (versão 5.5.3). As curvas foram avaliadas utilizando-se o software *Universal Analysis 2000* (versão 4.5 A) e exportados em formato compatível com ASCII.

5.2.1 Metodologia para Ponto de Névoa

O querosene de aviação foi transferido para um tubo com fundo espelhado, e em seguida, para o módulo de leitura no equipamento. Durante o ensaio, a amostra foi submetida a um programa de resfriamento controlado onde foi continuamente monitorada por um sistema óptico reflexivo. Quando a formação da estrutura cristalina (névoa) foi detectada, a temperatura foi registrada, sendo essa identificada como Ponto de Névoa, Figura 20 (ASTM INTERNACIONAL, 2021b).

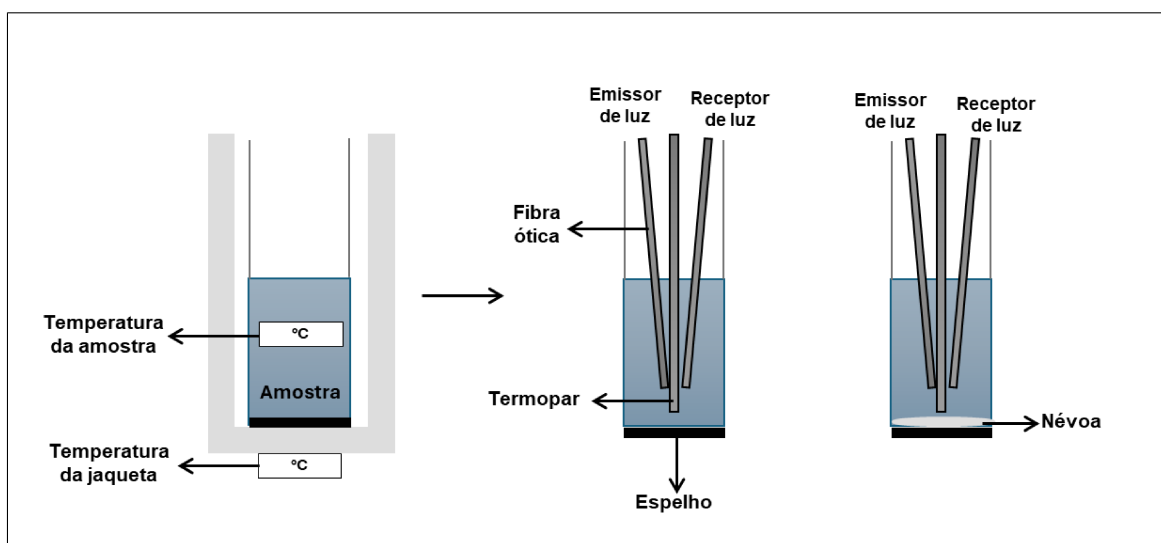


Figura 20 - Sistema de detecção do Ponto de Névoa. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2021b).

5.2.2 Metodologia para Ponto de Fluidez

A amostra foi inserida no equipamento, utilizando-se um tubo transparente, e submetida a um programa de resfriamento pré-determinado. A cada intervalo de 1 °C, o frasco da amostra foi inclinado e a detecção de movimento da amostra foi avaliada pelo receptor de luz, Figura 21. O ponto de *no-flow* foi caracterizado pela ausência de movimento da amostra dentro do tubo após permanecer por 5 segundos na posição horizontal. O Ponto de Fluidez foi, então, determinado como a temperatura correspondente a 1 °C abaixo da temperatura de *no-flow* (ASTM INTERNACIONAL, 2020).

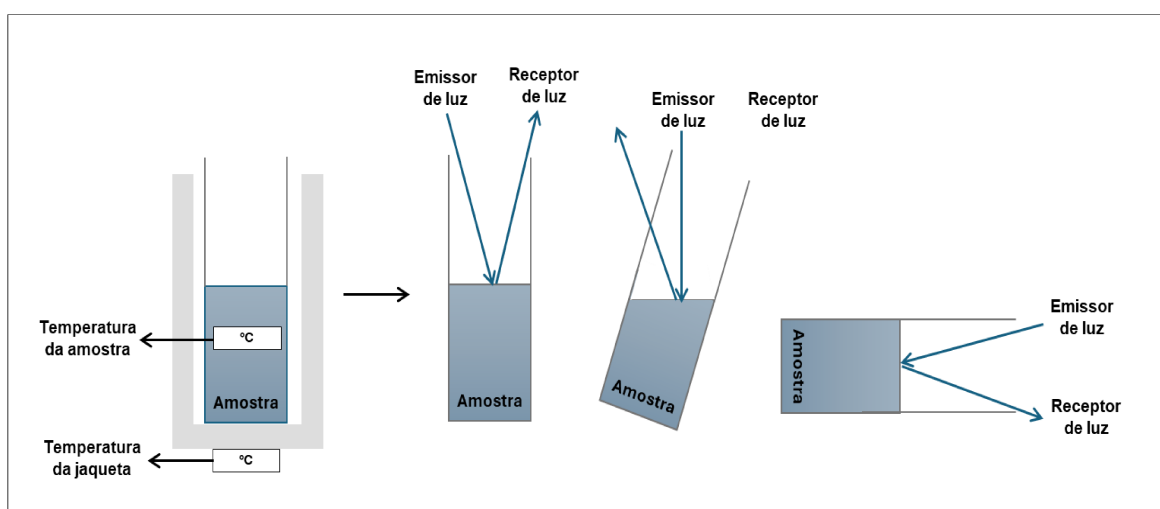


Figura 21 - Sistema de detecção do Ponto de Fluidez. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2020).

5.2.3 Calibração e verificação do calorímetro de varredura diferencial por fluxo de calor

Para a calibração do equipamento, antes da execução das análises, um padrão de Índio (TA Instruments) foi pesado (7,5330 mg) em um cadinho de alumínio e selado, utilizou-se um cadinho vazio como referência. O intervalo de amostragem foi de 0,10 sec/pt. A célula foi aquecida e mantida em equilíbrio em 100 °C. Posteriormente, a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 °C/min até 180 °C. A purga da célula de medição foi feita com gás Nitrogênio em um fluxo de 50 mL/min.

Para a verificação do desempenho do equipamento em baixas temperaturas, foi utilizado um padrão de Mercúrio (Merck). Uma massa de 7,084 mg foi pesada em cadinho de alumínio e submetida a um ciclo térmico no DSC, iniciado com resfriamento a uma taxa de 10 °C/min até -55,0 °C, seguido de aquecimento na mesma taxa até 10,0 °C. Durante todo o ensaio, foi mantida uma purga contínua de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

5.2.4 Otimização dos parâmetros do método de análise por DSC

Com o objetivo de estabelecer os parâmetros que proporcionassem simultaneamente curvas nítidas e menor tempo de análise, foram investigadas cinco diferentes taxas de aquecimento e resfriamento (0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 °C/min). Paralelamente, avaliou-se o efeito da massa da amostra, bem como a repetitividade e a precisão intermediária do método, a fim de definir o método de análise mais adequado.

5.2.5 Análise das curvas de DSC

As curvas foram exportadas em formato compatível com Microsoft Excel e divididas em dados de resfriamento e aquecimento.

Na planilha elaborada, os dados das curvas tiveram a linha base corrigida e normalizada. A Figura 22 apresenta curvas hipotéticas com os pontos utilizados na construção dos três modelos, baseados nos estudos apresentados anteriormente.

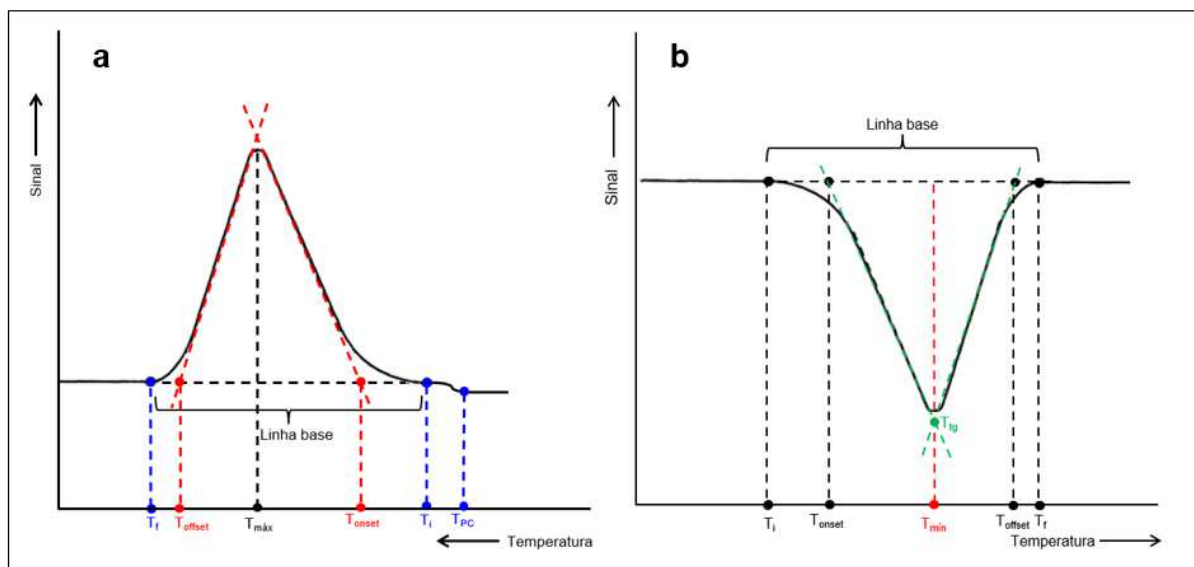


Figura 22 – Curvas de DSC hipotéticas de resfriamento (a) e aquecimento (b) com a identificação dos pontos utilizados nos métodos de correlação

No primeiro modelo (em vermelho), as temperaturas de T_{onset} e T_{offset} foram determinadas com base em retas tangentes ajustadas à curva de resfriamento, apresentando coeficiente de determinação com (R^2) superior a 0,99. A temperatura correspondente ao T_{onset} foi considerada como o Ponto de Névoa, enquanto o T_{offset} foi associado ao Ponto de Fluidiez. O Ponto de Congelamento foi definido como a temperatura mínima observada na curva de aquecimento T_{min} . Esta proposição foi baseada na definição normatizada do Ponto de

Congelamento, segundo a qual esse parâmetro é determinado pelo desaparecimento dos últimos cristais que se formaram durante o processo de resfriamento.

No segundo modelo (em azul), as temperaturas inicial (T_i) e final (T_f) foram diretamente associadas ao Ponto de Névoa e ao Ponto de Fluidez, respectivamente. Já o Ponto de Congelamento foi definido como o evento térmico imediatamente anterior T_{onset} à direita deste ponto, denominado como T_{PC} , conforme apresentado na Figura 22.

O terceiro modelo (em verde) foi utilizado para prever o Ponto de Congelamento por meio da interseção das retas tangentes à curva de aquecimento (T_{tg}). Teoricamente, esse ponto deveria coincidir com o T_{min} , no entanto, devido a distorções na curva, os valores podem apresentar resultados diferentes.

O Quadro 6 apresenta um resumo dos parâmetros utilizados em cada um dos modelos de correlação.

Quadro 6 – Parâmetros de referência utilizados nos modelos de correlação para determinação de propriedades a frio

Parâmetro	Modelo de Correlação 1	Modelo de Correlação 2	Modelo de Correlação 3
Ponto de Névoa	T_{onset}	T_i	-
Ponto de Fluidez	T_{offset}	T_f	-
Ponto de Congelamento	T_{min}	Evento anterior ao T_i T_{PC}	Interseção tangentes T_{tg}

Uma vez obtidos os dados, foi realizado o tratamento estatístico conforme descrito anteriormente pelo item 3.3 deste trabalho.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Calibração do calorímetro de varredura diferencial por fluxo de calor

A curva da calibração do equipamento (Figura 23) mostra que os valores obtidos para temperatura de fusão (p.f. = 156,51°C) e entalpia de fusão ($\Delta H_{fus} = 28,34$ J/g) estão em concordância com aqueles descritos na literatura para este tipo de material (Archer; Rudtsch, 2003).

Para validar o valor da constante da célula informado pelo equipamento, calculou-se o coeficiente de calibração na temperatura de fusão endotérmica, com base a norma ASTM E968 (ASTM Internacional, 2025c). O coeficiente é dado pela Equação 7.

$$E = (H \cdot m)/(A) \quad \text{Equação 7}$$

onde,

H é a entalpia de fusão do material (mJ/g)

m é a massa do padrão (g)

A é a área do pico de fusão (mJ)

A área do pico foi calculada através dos dados da curva exportados para uma planilha (Microsoft Excel), sendo realizada a correção da linha de base e, posteriormente, o cálculo da área a partir da somatória das áreas de retângulos infinitesimais que compõem o pico. A área de cada retângulo é dada pelo produto da largura da base (ΔT em Kelvin) e a altura (Fluxo de Calor), sendo obtido para o pico de fusão do Índio o valor de 7,5631 mJ.

Com base na aplicação dos dados experimentais na Equação 7, obteve-se um valor de 28,2270 J/g. Considerando o valor teórico da entalpia de fusão do Índio (28,71 J/g), o coeficiente de calibração da célula foi calculado como 1,0171. Este valor está em excelente concordância com a constante (1,0178) fornecida pelo equipamento, Figura 23.

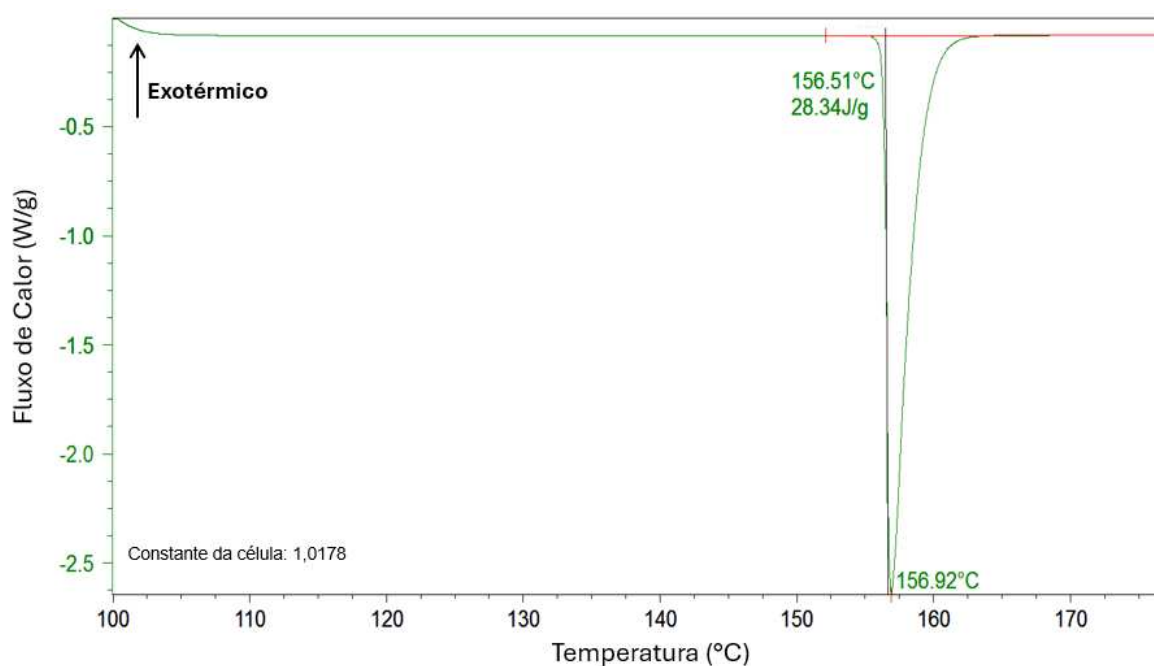


Figura 23 – Curva de calibração do DSC com padrão de Índio

A Figura 24 apresenta a curva obtida na análise do padrão de Mercúrio, no qual se observa a ocorrência da fusão a $-38,70^{\circ}\text{C}$. Esse valor foi muito próximo da temperatura de fusão reportada na literatura, $-38,83^{\circ}\text{C}$, evidenciando a efetividade da calibração realizada. Assim, conclui-se que o equipamento estava operando com exatidão na faixa de temperaturas negativas, assegurando a confiabilidade das medições realizadas nas condições experimentais adotadas.

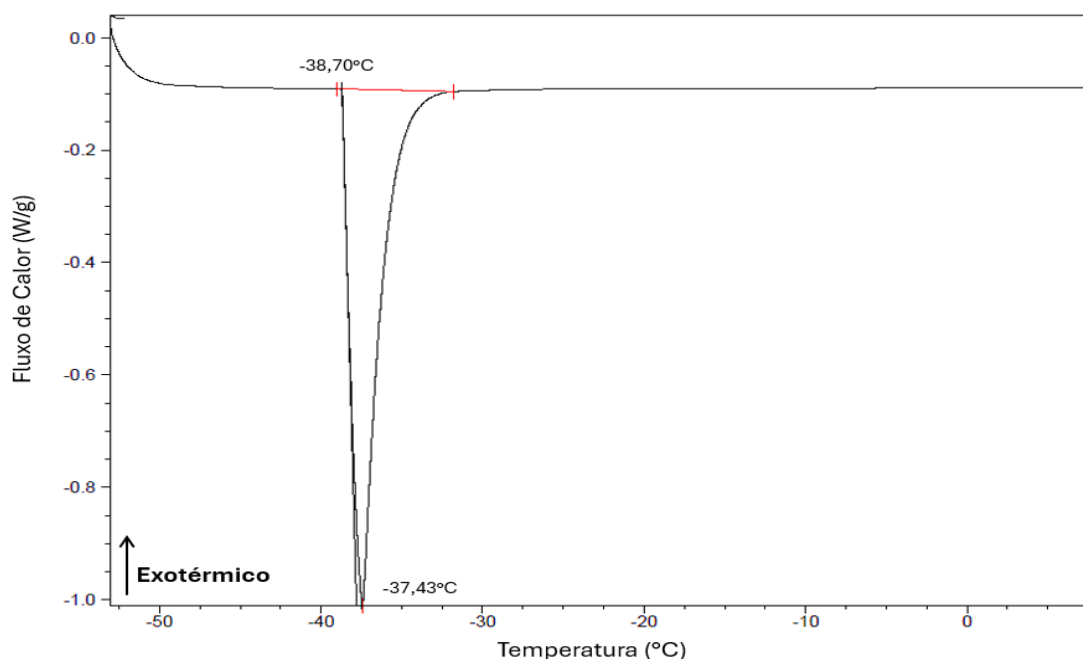


Figura 24 - Curva de verificação do DSC com padrão de Mercúrio

5.3.2 Otimização do método de análise por DSC

Cinco taxas de aquecimento (0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 °C/min) foram testadas em atmosfera de nitrogênio com o objetivo de avaliar a sua influência na análise de DSC, os resultados são apresentados na Figura 25. Para analisar a influência da massa da amostra na intensidade dos eventos, a mesma amostra foi submetida a leituras com diferentes massas, Figura 26.

O aumento da taxa de aquecimento pode causar alteração no comportamento da amostra, efeito esse que é mais pronunciado durante o resfriamento. Em taxas mais altas, o equilíbrio entre a temperatura do forno e amostra demora mais para ser atingido. Além disso, há um atraso na resposta devido ao gradiente de temperatura que se forma dentro da amostra à medida que o fluxo cresce (VAN DOOREN; MULLER, 1982) (GAO et al., 2024). Considerando que as informações coletadas nas curvas de DSC estão associadas às tangentes do evento de resfriamento e o ponto de mínimo do aquecimento - parâmetros menos sensíveis a variação do fluxo de calor optou-se por utilizar uma taxa de 10 °C/min.

A variação da quantidade de amostra no cadinho, utilizando a mesma taxa de aquecimento, também influencia o comportamento das curvas DSC (Figura 26). Como o aumento da massa, há um aumento no gradiente de temperatura, fazendo com que o pico do evento térmico seja mais pronunciado (GÜNTHER et al., 2009). Observa-se que a curva com massa maior apresenta picos nítidos, tanto no resfriamento quanto no aquecimento. Assim,

massas com valores próximos a 8 mg foram definidas como as ideais para garantir uma coleta de dados mais precisa.

Com o intuito de estimar a dispersão nos dados de análise, foram realizadas as medidas de repetitividade e precisão intermediária utilizando uma amostra de querosene de aviação. Para a repetitividade, a amostra foi analisada pelo mesmo operador, nas mesmas condições do equipamento e massa. Na precisão intermediária, a amostra foi analisada em dias diferentes, por operadores diferentes e massas distintas.

A garantia da confiabilidade dos resultados analíticos está relacionada a repetitividade e precisão intermediária. Para avaliar a precisão do método de DSC proposto, uma amostra foi selecionada para testes e os resultados estão apresentados nas Tabela 7 e 8. As Figuras 27 e Figura 28 apresentam as curvas de DSC na etapa de resfriamento e aquecimento. Os resultados ficaram abaixo do valor máximo de referência estabelecido nas normas ASTM D2386 (Ponto de Congelamento Manual), D5950 (Ponto de Fluidez) e D5771 (Ponto de Névoa), tanto para a repetitividade quanto para precisão intermediária, demonstrando a precisão do método. Desta forma, foi realizada a leitura de uma única replicata de cada amostra, uma vez o método apresentou parâmetros de precisão adequados. É importante ressaltar que o estudo não seguiu efetivamente as diretrizes de validação de métodos analíticos, seu intuito foi avaliar de forma semiquantitativa e direcionar os próximos passos do trabalho.

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros para repetitividade uma amostra de querosene de aviação

Ensaio	Repetitividade				
	1	2	Diferença (1-2)	Norma ASTM	Máx. Ref.
Ponto de Congelamento (°C)	-47,0	-47,1	0,1	D2386	1,5
Ponto de Fluidez (°C)	-54,8	-54,8	0,0	D5950	2,7
Ponto de Névoa (°C)	-50,2	-50,2	0,0	D5771	3,9

Tabela 8 – Resultados dos parâmetros para precisão intermediária para uma amostra de querosene de aviação

Ensaio	Precisão intermediária				
	1	2	Diferença (1-2)	Norma ASTM	Máx. Ref.
Ponto de Congelamento (°C)	-46,5	-47,0	0,5	D2386	2,5
Ponto de Fluides (°C)	-56,1	-54,8	-1,3	D5950	4,5
Ponto de Névoa (°C)	-50,8	-50,2	-0,6	D5771	3,9

5.3.3 Condições experimentais otimizadas para a análise de amostras de querosene de aviação por DSC

Considerando os experimentos de otimização realizados previamente, as condições experimentais estabelecidas para as análises foram as seguintes: as amostras de querosene de aviação foram pesadas (7-8 mg) em cadinhos de alumínio e seladas, um cadinho vazio foi utilizado como referência. A partir da temperatura ambiente a amostra foi resfriada a uma taxa de 10 °C/min até -85 °C, mantida em equilíbrio por 1 minuto e, em seguida, aquecida até 30 °C a 10 °C/min. O resfriamento foi realizado manualmente com nitrogênio líquido. A purga da célula de medição foi feita com gás nitrogênio em um fluxo de 50 mL/min.

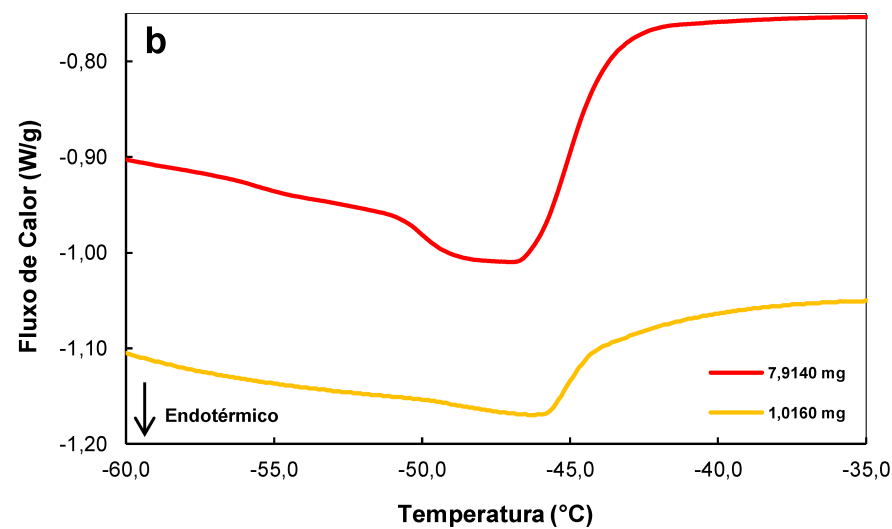
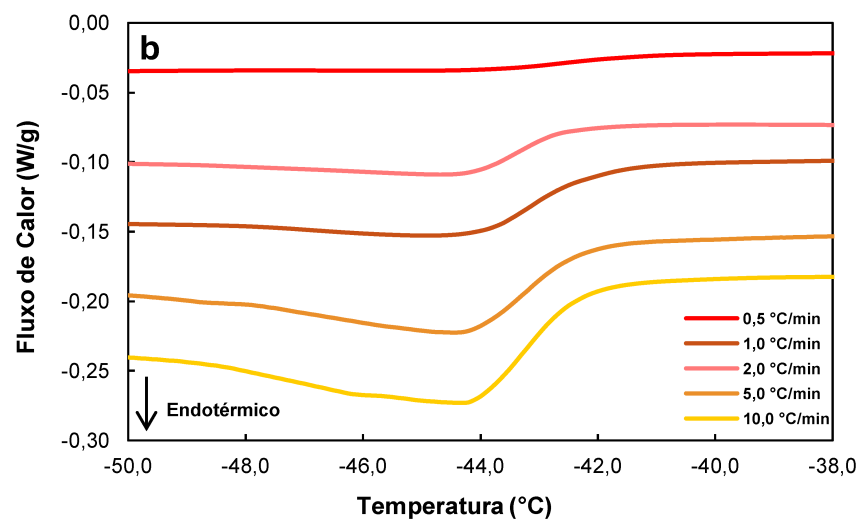
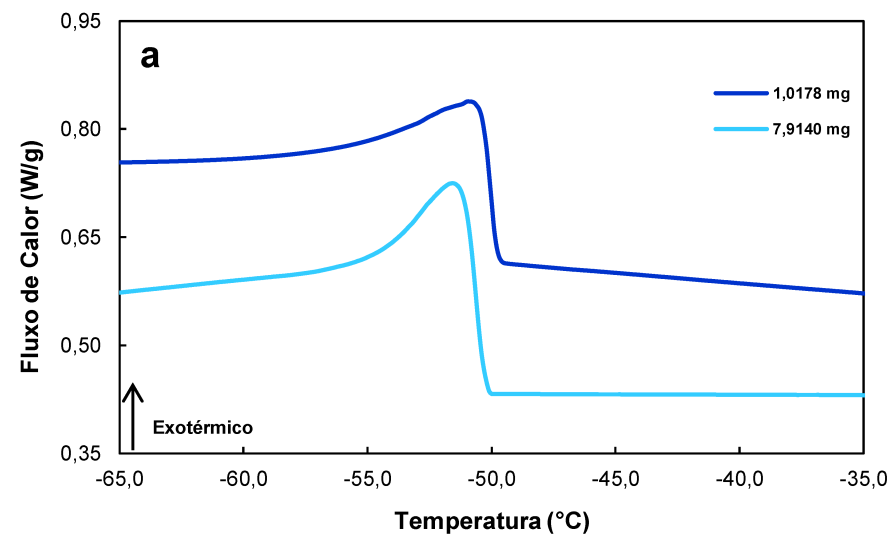
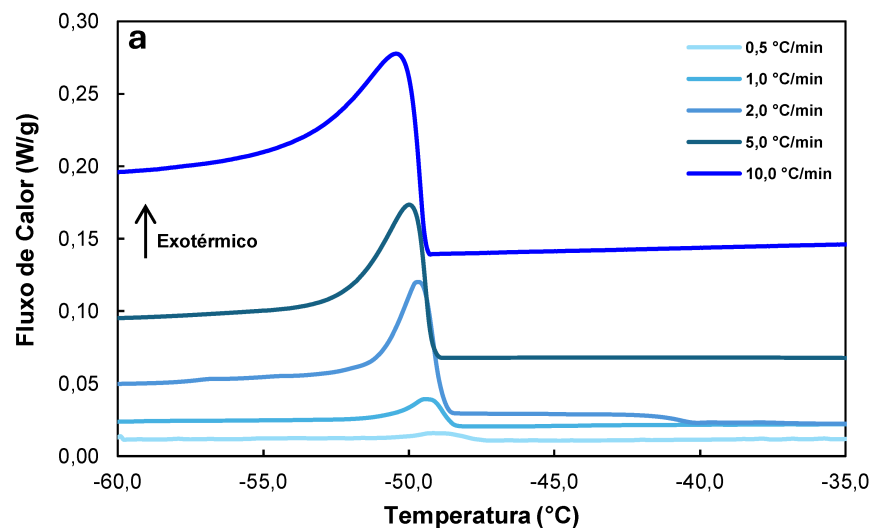


Figura 25 - Efeito de taxas de aquecimento nas curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento.

Figura 26 - Efeito de diferentes massas nas curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento.

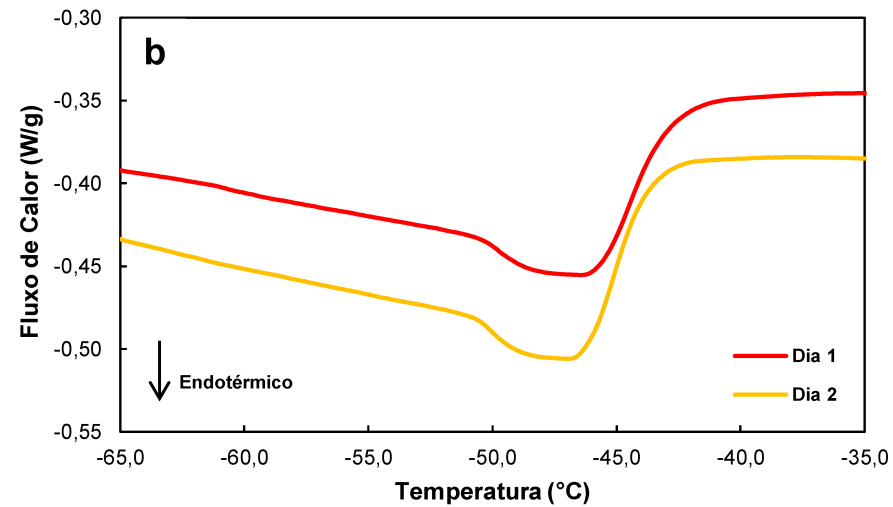
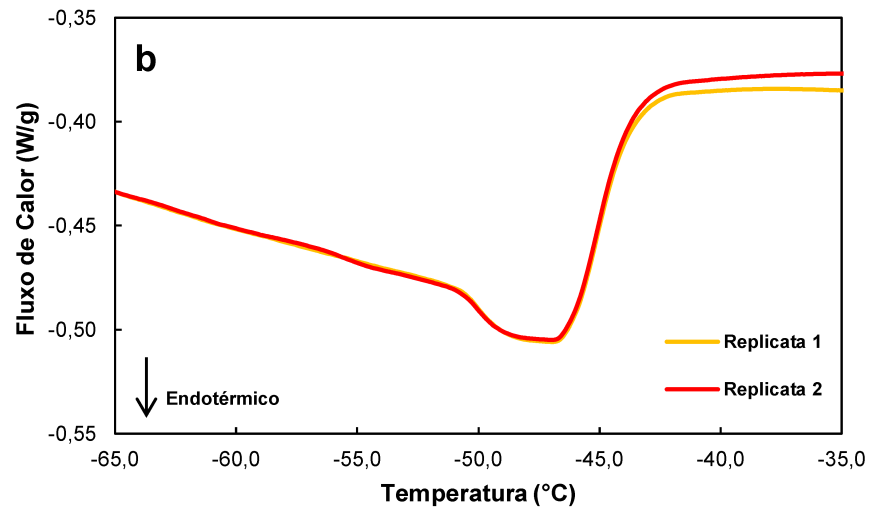
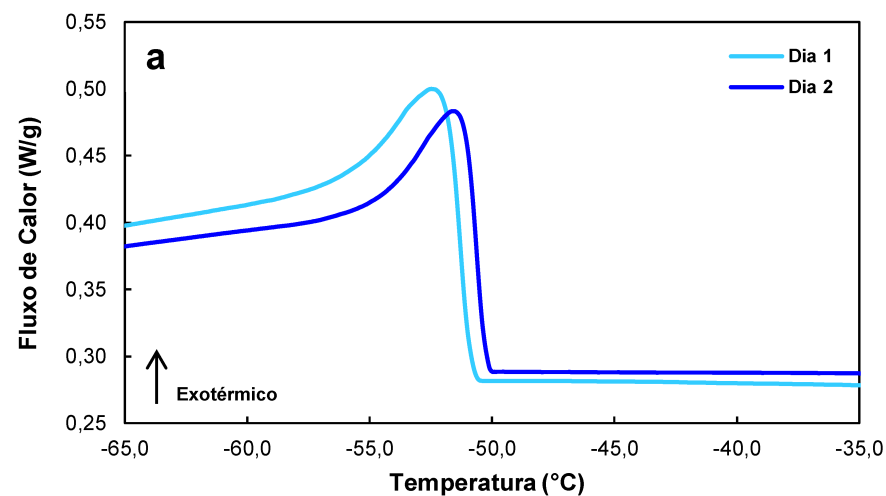
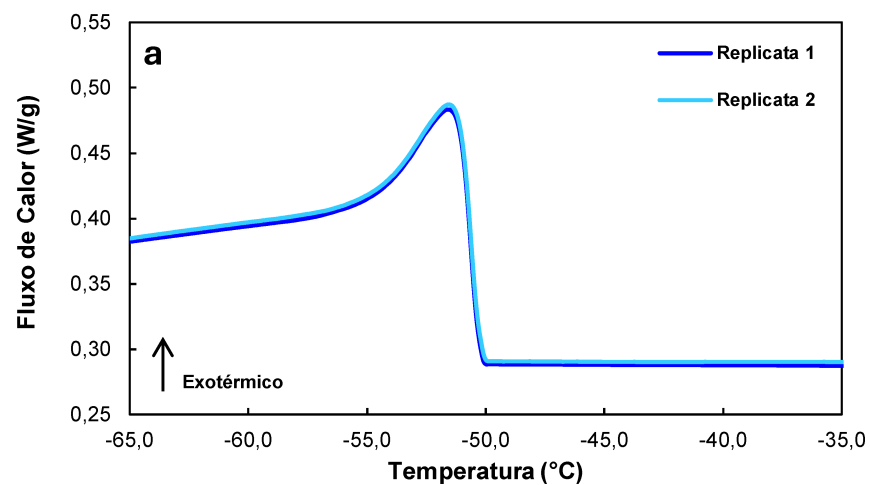


Figura 27 - Efeito da repetitividade nas curvas DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento.

Figura 28 - Efeito da precisão intermediária nas curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação. a) resfriamento; b) aquecimento

5.3.4 Análise da correlação entre dados de DSC e propriedades a frio

A Figura 29 apresenta uma curva obtida para uma amostra de querosene de aviação. Após serem exportadas, as curvas foram segmentadas em dois arquivos. No resfriamento foram alocados os dados correspondentes ao intervalo de 19,9 a -79,0 °C; enquanto no aquecimento, os dados referem-se a faixa de -79,0 a 19,9 °C.

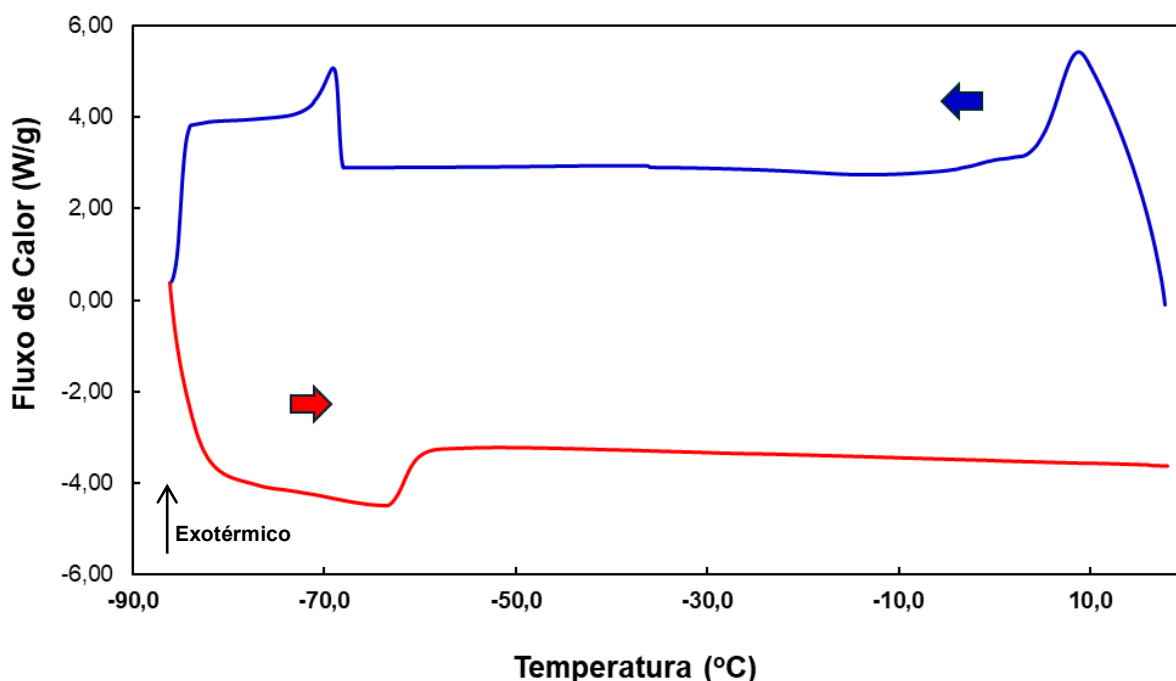


Figura 29 – Curvas de DSC de uma amostra de querosene de aviação

As amostras do conjunto foram analisadas individualmente com base nos métodos propostos. As Figuras 30 e 31 apresentam, respectivamente, as curvas de resfriamento e aquecimento de uma amostra de querosene de aviação, destacando os critérios matemáticos utilizados para a determinação de cada parâmetro. O Ponto de Névoa foi representado por T_{onset} e T_i , sendo o primeiro definido pela interseção da linha de base com a tangente no início do pico exotérmico e o segundo, por uma extrapolação da base do mesmo pico. Ambos indicaram o início da formação de cristais na amostra. O Ponto de Fluidez foi determinado por dois critérios: T_f , associado à inflexão inicial da curva, e T_{offset} , obtido pela extrapolação da base do pico exotérmico, refletindo a menor temperatura em que o combustível ainda é capaz de escoar. O Ponto de Congelamento foi determinado por três abordagens distintas: na curva de resfriamento, o T_{PC} foi identificado por meio de tangentes em um pequeno evento anterior

ao T_i . Já na curva de aquecimento, foram considerados o ponto mínimo da curva (T_{min}) e a interseção de tangentes (T_{tg}).

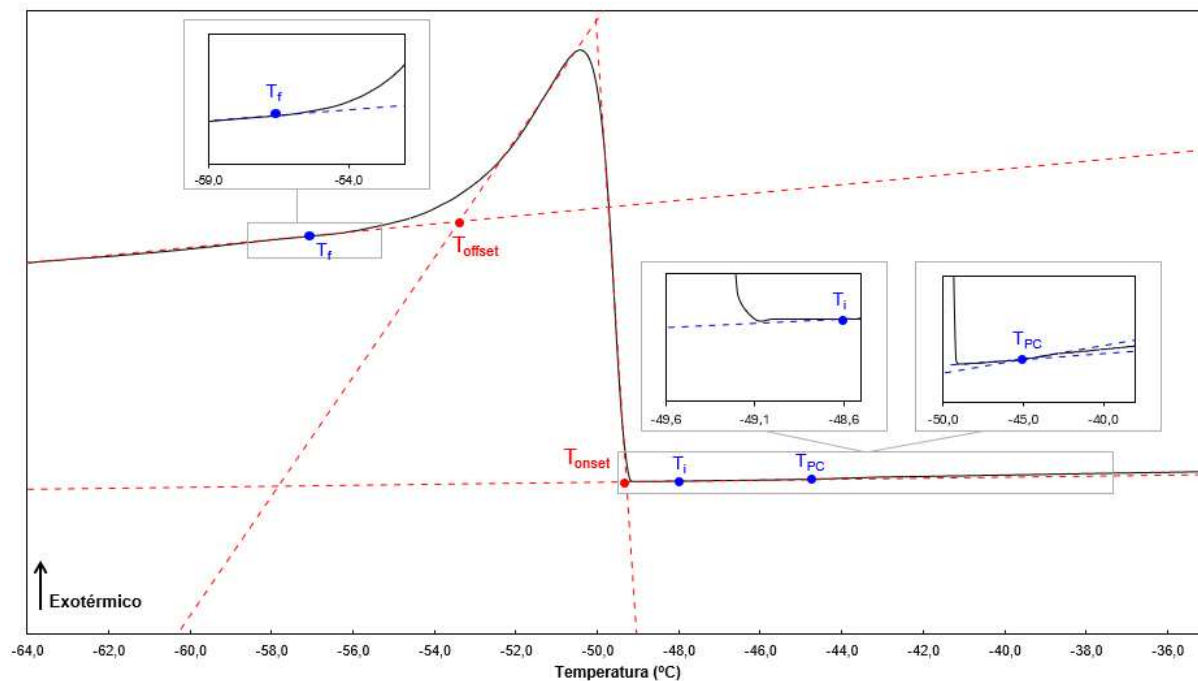


Figura 30 - Curva de resfriamento de uma amostra de querosene de aviação, evidenciando os pontos característicos selecionados pelo Método 1 (destacados em vermelho) e pelo Método 2 (em azul).

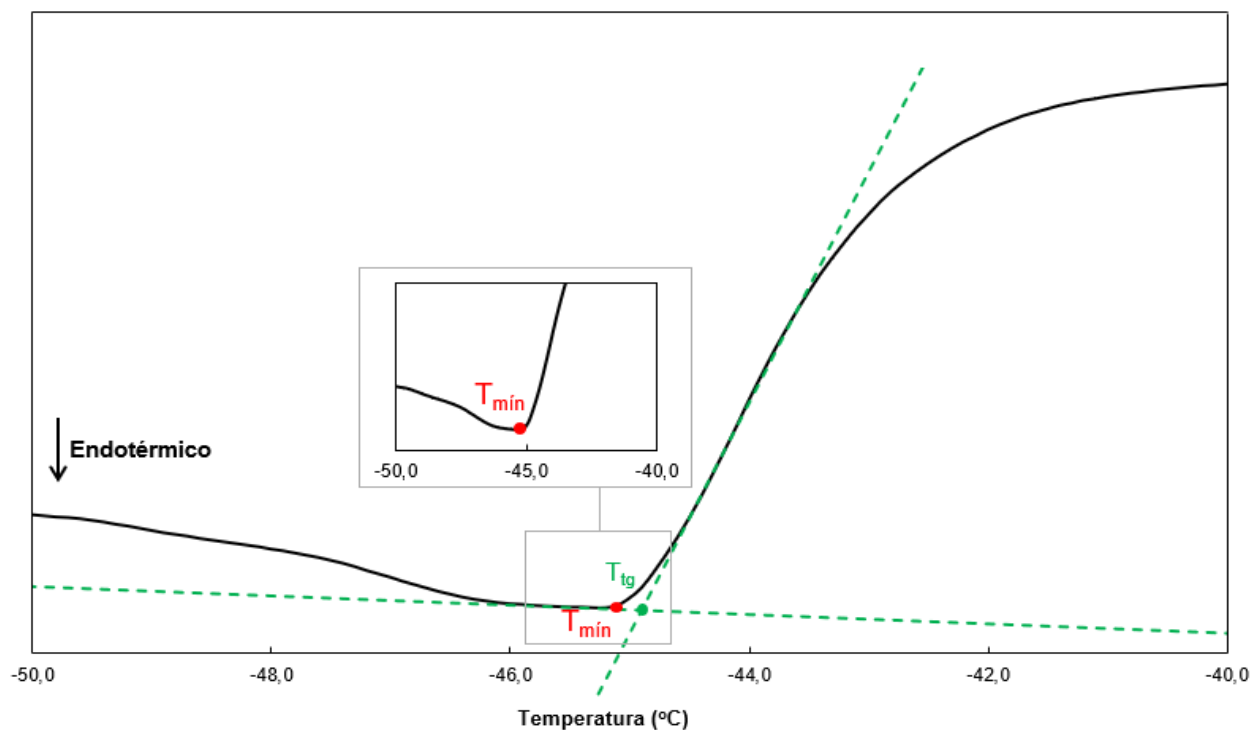


Figura 31 - Curva de aquecimento de uma amostra de querosene de aviação, evidenciando os pontos característicos selecionados pelo Método 1 (destacados em vermelho) e pelo Método 3 (em verde).

A Tabela 9 apresenta um resumo dos resultados obtidos para a amostra representada nas Figuras 30 e 31.

Tabela 9 - Comparação entre valores de referência e modelos de correlação por DSC para determinação dos Pontos de Névoa, Fluidiez e Congelamento para uma amostra de Querosene de Aviação

Parâmetro	Método de Referência	Modelo de Correlação 1	Modelo de Correlação 2	Modelo de Correlação 3
Ponto de Névoa	-52,9	-49,3	-49,2	-
Ponto de Fluidiez	-57,0	-53,0	-56,0	-
Ponto de Congelamento	-45,5	-45,3	-45,1	-45,0

Os resultados de DSC da amostra avaliada conduzem à seguinte interpretação dos dados. Observa-se que os modelos 1 e 2 superestimaram o Ponto de Névoa em relação ao valor de referência (-52,9 °C), com desvios de aproximadamente +3,6 e +3,7 °C, respectivamente, indicando menor sensibilidade para detectar o início da formação de cristais. Para o Ponto de Fluidiez, o modelo 2 apresentou melhor desempenho, com valor próximo ao de referência (-56,0 versus -57,0 °C), enquanto o modelo 1 mostrou um desvio mais significativo (+4,0 °C). Já para o Ponto de Congelamento, todos os modelos apresentaram boa concordância com o valor de referência (-45,5 °C), com variações inferiores a 0,5 °C, evidenciando maior confiabilidade na estimativa desse parâmetro.

A fim de avaliar a adequação dos modelos propostos para a determinação dos Pontos de Névoa e de Fluidiez, foram realizados testes de correlação direta e de hipóteses estatísticas utilizando os dados das 50 amostras analisadas. Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os valores de coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de correlação linear ($|r|$), tipo e intensidade da correlação, além dos resultados obtidos nos testes de significância da correlação e de equivalência. As Figura 32 e 33 apresentam, respectivamente, os diagramas de dispersão referentes aos modelos propostos para a determinação dos Pontos de Névoa e de Fluidiez.

Tabela 10 - Correlação Direta e Testes de Hipótese Aplicados aos Modelos para determinação do Ponto de Névoa

Modelo	R^2	$ r $	Tipo / Intensidade	Teste de Hipótese					
				Correlação			Equivalência		
				t_{cal}	t_{tab}	Diagnóstico	t_{cal}	t_{tab}	Diagnóstico
1	0,9811	0,990	Positiva / Muito forte	47,20	2,02	Significativo	12,23	2,02	Não equivalente
2	0,9800	0,990	Positiva / Muito forte	46,41	2,02	Significativo	10,64	2,01	Não equivalente

Tabela 11 - Correlação Direta e Testes de Hipótese Aplicados aos Modelos para determinação do Ponto de Fluidez

Modelo	R^2	$ r $	Tipo / Intensidade	Teste de Hipótese					
				Correlação			Equivalência		
				t_{cal}	t_{tab}	Diagnóstico	t_{cal}	t_{tab}	Diagnóstico
1	0,8943	0,943	Positiva / Muito forte	50,59	2,02	Significativo	11,70	2,02	Não equivalente
2	0,8871	0,942	Positiva / Forte	18,16	2,02	Significativo	16,44	2,02	Não equivalente

A comparação dos dados apresentados evidencia diferenças importantes no desempenho estatístico dos modelos aplicados na determinação dos Pontos de Névoa e de Fluidez.

Os modelos para o Ponto de Névoa apresentaram coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,98 e coeficientes de correlação ($|r|$) de 0,99, indicando uma correlação muito forte e uma excelente capacidade de explicação dos dados. Já os modelos para o Ponto de Fluidez, embora também apresentem correlação estatisticamente significativa, mostraram R^2 ligeiramente inferiores (0,8871 e 0,8943) e coeficientes $|r|$ em torno de 0,94, caracterizando uma correlação forte a muito forte, porém com menor qualidade de ajuste. No entanto, os testes de equivalência demonstraram que os modelos não são estatisticamente equivalentes aos métodos de referência, uma vez que os valores de t_{cal} superaram os limites críticos (t_{tab}), indicando que há variações na forma como os métodos alternativos determinam os resultados.

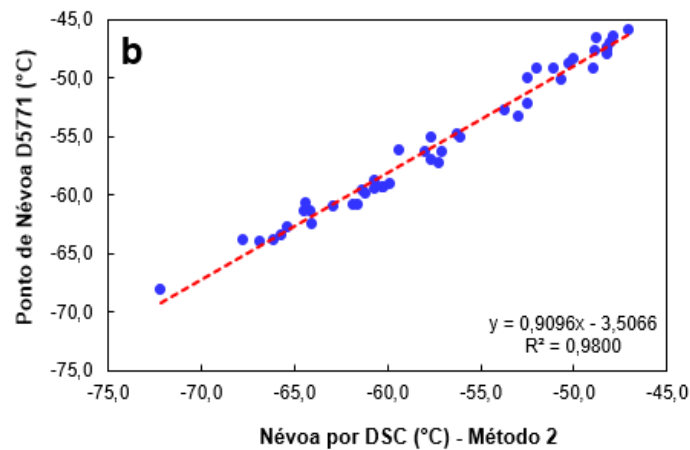
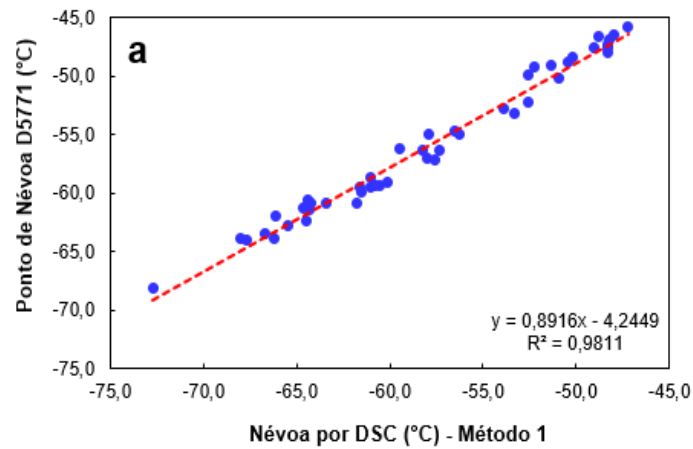


Figura 32 - Diagrama de correlação entre os Pontos de Névoa obtidos pelo método ASTM D5771 e os determinados por DSC, utilizando dois métodos distintos: (a) Método 1 e (b) Método 2. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para cada conjunto de dados.

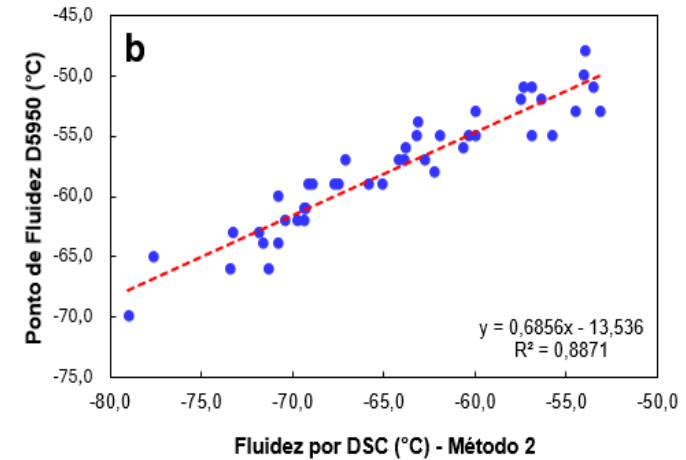
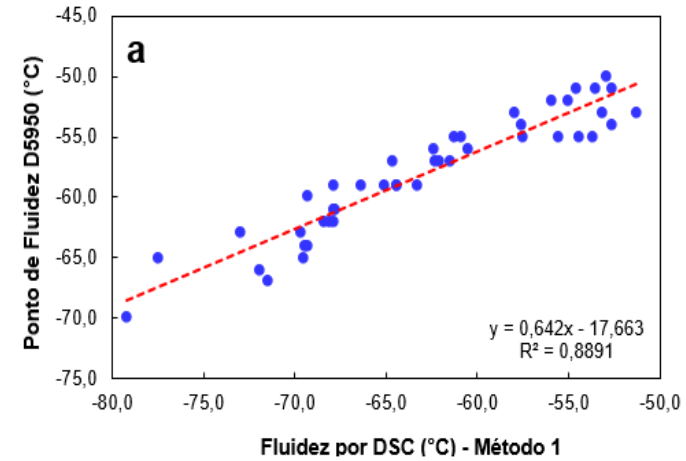


Figura 33 - Diagrama de correlação entre os Pontos de Fluidez obtidos pelo método ASTM D5950 e os determinados por DSC, utilizando dois métodos distintos: (a) Método 1 e (b) Método 2. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para cada conjunto de dados.

A Tabela 12 e a Figura 34 apresentam os resultados da correlação e os diagramas de dispersão entre os modelos alternativos e o método de referência para determinação do Ponto de Congelamento.

Tabela 12 - Correlação Direta e Testes de Hipótese Aplicados aos Modelos para a determinação do Ponto de Congelamento

Modelo	R^2	$ r $	Tipo / Intensidade	Teste de Hipótese					
				Correlação			Equivalência		
				t_{cal}	t_{tab}	Diagnóstico	t_{cal}	t_{tab}	Diagnóstico
1	0,9877	0,994	Positiva / Muito forte	59,41	2,02	Significativo	0,97	2,01	Equivalente
2	0,7738	0,880	Positiva / Forte	12,68	2,02	Significativo	4,79	2,01	Não equivalente
3	0,9894	0,995	Positiva / Muito forte	64,05	2,02	Significativo	3,04	2,01	Não equivalente

A análise estatística demonstrou que os Modelos 1 e 3 apresentaram os melhores desempenhos, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,98 e correlações positivas de intensidade muito forte ($|r| > 0,99$), indicando excelente capacidade preditiva. O Modelo 2, por outro lado, apresentou valores de R^2 e $|r|$ inferiores, caracterizando uma correlação positiva apenas forte e, portanto, com desempenho mais limitado. Todos os modelos demonstraram correlações estatisticamente significativas, conforme indicado pelos valores de t_{cal} muito superiores ao valor crítico ($t_{tab} = 2,02$). No entanto, apenas o Modelo 1 foi considerado estatisticamente equivalente, com t_{cal} inferior ao valor crítico, o que permite sua aplicação como substituto direto ao método de referência. Os Modelos 2 e 3, apesar da significância estatística, não atenderam ao critério de equivalência, indicando que diferem estatisticamente do método de referência para determinação do Ponto de Congelamento.

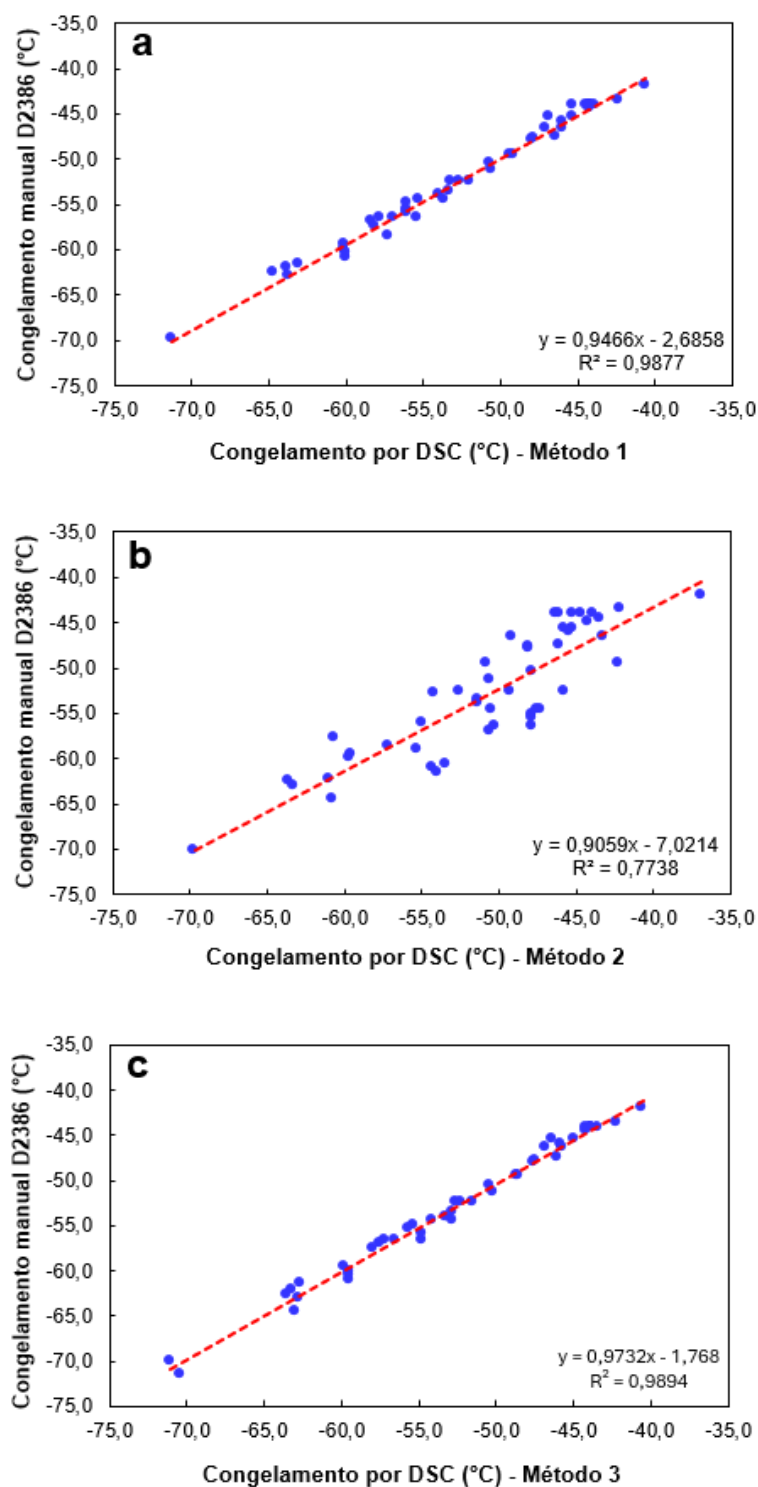


Figura 34 - Diagrama de correlação entre os Pontos de Congelamento obtidos pelo método ASTM D2386 e os determinados por DSC, utilizando três métodos distintos: (a) Método 1, (b) Método 2 e (c) Método 3. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares para cada conjunto de dados.

5.4 Conclusões

- a. O método otimizado para análise por DSC apresentou repetitividade e precisão intermediária compatíveis com os limites de precisão estabelecidos pelos métodos de referência para os parâmetros físico-químicos avaliados;
- b. As abordagens propostas apresentaram correlação positiva e estatisticamente significativa, de acordo com o coeficiente de correlação de Pearson;
- c. Com base nos coeficientes de correlação de Pearson e de determinação (R^2), o Modelo 1 apresentou o melhor desempenho na predição do Ponto de Névoa e do Ponto de Fluidez, enquanto o Modelo 3 foi o mais adequado para a estimativa do Ponto de Congelamento ;
- d. Os testes de equivalência revelaram que a maioria dos modelos não é estatisticamente equivalente entre si, mesmo quando apresentam correlações fortes ou muito fortes;
- e. O Modelo 1, aplicado à previsão do Ponto de Congelamento, foi considerado equivalente ao método de referência, destacando-se como uma alternativa adequada do ponto de vista estatístico para determinação desta propriedade em amostras de querosene de aviação;
- f. A variação nos resultados, especialmente nos testes de equivalência, reflete diferenças metodológicas relevantes entre os modelos, reforçando a necessidade de critérios estatísticos rigorosos ao propor métodos alternativos para determinação de propriedades físico-químicas;
- g. A ausência de equivalência nos modelos de correlação direta utilizados na previsão dos Pontos de Névoa e de Fluidez evidencia a necessidade de explorar abordagens alternativas, como técnicas quimiométricas, visando melhorar o desempenho preditivo.

6 PREVISÃO DO PONTO DE NÉVOA, DO PONTO DE FLUIDEZ E DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO A PARTIR DE CURVAS DE DSC E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA PLS

6.1 Introdução

A regressão pelo método dos mínimos quadrados parciais (PLS) é uma técnica amplamente utilizada na modelagem de relações entre conjuntos de variáveis independentes ($\mathbf{X}$) e variáveis dependentes, que podem estar representadas tanto por um vetor (y) quanto por uma matriz ($\mathbf{Y}$) (FERREIRA, 2015). As matrizes $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$ (ou vetor y) são decompostas utilizando uma matriz de escores ($\mathbf{T}$), conforme as Equações 8 e 9

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^t + \mathbf{E} \quad \text{Equação 8}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{Q}^t + \mathbf{F} \quad \text{Equação 9}$$

Em que $\mathbf{T}$ é a matriz de escores, $\mathbf{P}$ e $\mathbf{Q}$ são as matrizes de pesos (*loadings*) para $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$, e $\mathbf{E}$ e $\mathbf{F}$ são as matrizes de resíduos. Assim, a concentração das amostras, é estimada a partir dos escores ($\mathbf{T}^*$), obtidos pela projeção em $\mathbf{P}$, e dos pesos do modelo, $\mathbf{Q}$, conforme a Equação 10 (BRERETON, 2003).

$$\mathbf{Y}' = \mathbf{T}^*\mathbf{Q}^t \quad \text{Equação 10}$$

O conjunto de calibração deve ser representativo da população a qual o modelo será aplicado, dessa forma, as amostras devem estar distribuídas homogeneamente ao longo do espaço amostral. Assim, é necessário utilizar métodos que selecionem as amostras mais representativas para composição do conjunto. Um exemplo, é o algoritmo de *Kennard-Stone* que se baseia na distância Euclidiana entre as amostras proporcionando uma seleção sistemática dos dados (KENNARD; STONE, 1969).

As variáveis latentes (VLs) são construídas a partir de combinações lineares das variáveis originais, com o objetivo de capturar a maior parte da variância relevante do sistema em menos dimensões. Dessa forma, é essencial determinar o número correto de VLs para que não ocorra subajuste ou sobreajuste do modelo (Wold; Sjöström; Eriksson, 2001). Essa determinação é realizada através do menor valor da raiz da média quadrática do erro de validação cruzada, *RMSECV* (Root Mean Square error of Cross validation), dado pela seguinte Equação 11, em que y_p é valor de y previsto, y_r é valor real de y e n é número de amostras:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum (y_p - y_r)^2}{n}}$$
Equação 11

O procedimento de validação cruzada consiste em particionar o conjunto de dados em subconjuntos, onde parte das amostras é utilizada para treinamento do modelo e o restante para validação. Esse processo é repetido diversas vezes, de forma que cada amostra seja usada tanto para calibração quanto para validação. Entre as abordagens mais comuns estão a validação cruzada *leave-one-out* e a validação *k-fold* (ou venezianas) (Wong, 2015), a escolha do melhor método depende da forma como os dados estão organizados.

O desempenho do modelo em termos de ajuste e capacidade de previsão são avaliados por dois parâmetros estatísticos: o erro quadrático médio da calibração, *RMSEC* (*Root Mean Square Error of Calibration*) e o erro quadrático médio da previsão, *RMSEP* (*Root Mean Square Error of Prediction*). O *RMSEC* quantifica o erro médio entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo dentro do próprio conjunto de calibração. Por outro lado, o *RMSEP* é mais representativo da eficiência preditiva real do modelo (FERREIRA, 2015)

Em análises multivariadas, a presença de amostras anômalas (*outliers*) pode comprometer a qualidade do modelo, influenciando negativamente os coeficientes de regressão, aumentando os erros de calibração e previsão. Diversos critérios podem ser utilizados para a identificação e remoção de *outliers* em modelos multivariados. Entre eles, os resíduos *Q* indicam a quantidade de informação não explicada pelo modelo. Amostras com valores elevados de *Q* estão mal representadas no espaço latente e, por isso, podem ser consideradas candidatas à exclusão. Outro critério importante é o *leverage*, que mede a influência de uma amostra na construção do modelo com base em sua posição no espaço das variáveis independentes (**X**). Amostras com *leverage* elevado ocupam regiões extremas desse espaço e exercem forte influência sobre os coeficientes do modelo, podendo comprometer sua estabilidade. Já os resíduos *studentizados* correspondem aos resíduos da variável dependente (**Y**), ajustados pela variância esperada. Quando esses resíduos ultrapassam limites estatísticos (± 2 ou ± 3), a amostra pode ser classificada como influente ou atípica em **Y** (MARTENS; NAES, 1989).

O desenvolvimento de métodos alternativos para a predição de propriedades físico-químicas é essencial para tornar os processos analíticos mais ágeis, econômicos e eficientes. Essas abordagens permitem estimar características importantes sem a necessidade de ensaios laboratoriais demorados, contribuindo para o controle de qualidade, a tomada de decisões rápidas e a otimização de processos.

No campo dos combustíveis de aviação, Vozka e Kilaz elaboraram um artigo de revisão abrangente sobre as técnicas de correlação utilizadas para a predição de propriedades físico-químicas com base na composição química, cobrindo publicações entre os anos de 1955 e 2019. O estudo identifica quatro principais abordagens analíticas empregadas nesse contexto: espectroscopia de ressonância magnética nuclear (*RMN*), espectroscopia no infravermelho (*NIR* e *FTIR*), espectroscopia Raman e cromatografia gasosa (*GC* e *GC×GC*). A cromatografia bidimensional se destaca apresentando os melhores níveis de precisão na predição de algumas propriedades (VOZKA; KILAZ, 2020).

Embora os Pontos de Fluidez e de Névoa sejam propriedades relevantes, não estão incluídas nas especificações do querosene de aviação, conforme citado anteriormente. Por esse motivo, existem poucos trabalhos que avaliam essas propriedades nesta matriz. No entanto, o estudo dessas propriedades é importante para avaliar o risco de obstrução e falhas em sistemas de combustível, especialmente em condições extremas ou com formulações não convencionais (COUTINHO et al., 2002).

O trabalho desenvolvido por Veríssimo et al., apresenta um estudo sobre a predição do Ponto de Fluidez de misturas de biodiesel e etanol utilizando espectroscopia no infravermelho próximo (*NIR*) e regressão por mínimos quadrados parciais (*PLS*). O modelo desenvolvido para predição do Ponto de Fluidez de misturas biodiesel-etanol, com base em espectros *NIR* e *PLS*, apresentou desempenho satisfatório. Foram utilizadas 23 amostras com Ponto de Fluidez variando entre $-3,5$ e -16 °C, determinadas pelo método ASTM D97 com modificação. Após otimização do pré-processamento espectral (*SNV* e derivada de primeira ordem) e seleção da faixa espectral entre 4500 e 6300 cm^{-1} , o modelo *PLS* resultou em erro padrão de predição (*SEP*) de 0,9899 °C e coeficiente de determinação (r^2) de 0,9849. O desvio de predição residual (*RPD*) foi de 3,4, valor considerado excelente para fins analíticos (VERÍSSIMO et al., 2023).

No estudo realizado por Barra et al. a espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (*FT-MIR*), aliada à regressão *PLS-2*, foi empregada para prever simultaneamente diversos parâmetros de qualidade do diesel, dentre eles o Ponto de Fluidez. O modelo desenvolvido com 50 amostras, apresentou 10 variáveis latentes, com r^2 de 0,92. O erro médio quadrático de validação cruzada (*RMSECV*) foi de 1,05 °C e o erro de previsão (*RMSEP*) foi de 1,15 °C (BARRA et al., 2022).

Chakravarthy et al. desenvolveram modelos *PLS* baseados em cromatografia gasosa bidimensional com modulação de fluxo (*GC×GC-FID*) para prever propriedades críticas do diesel, como Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez, a partir da composição química (n-parafinas, iso-parafinas, naftenos e aromáticos). Os modelos apresentaram r^2 de 0,92 para o Ponto de Névoa e 0,93 para o Ponto de Fluidez, e erros padrão de 1,20 °C e 1,50 °C, respectivamente. Observou-se que n-parafinas e poliaromáticos tendem a elevar os Pontos de Névoa e Fluidez,

enquanto iso-parafinas os reduzem, comportamento atribuído às diferenças de interação molecular e estrutura (CHAKRAVARTHY et al., 2018).

No caso da previsão da Viscosidade Cinemática a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, o modelo desenvolvido por Li et al. com base em espectroscopia NIR e regressão PLS apresentou bom desempenho, com r^2 de 0,8349, $RMSEP$ de $0,6603\text{ mm}^2/\text{s}$ e RPD de 2,5. Esses resultados indicaram uma boa capacidade preditiva do modelo, reforçada pela validação com amostras independentes, que apresentaram desvios inferiores a $\pm 2\%$ em relação aos valores experimentais (LI et al., 2024).

Considerando os resultados não equivalentes obtidos na correlação direta entre a técnica de DSC e os métodos de referência para determinação dos Pontos de Névoa e de Fluidez (Estudo 2), assim como a limitada disponibilidade de estudos na literatura que utilizem modelos de regressão PLS para prever essas propriedades especificamente em querosene de aviação, propõe-se o desenvolvimento desse tipo de abordagem como alternativa analítica promissora. Além disso, foram construídos modelos para estimar a Viscosidade Cinemática a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, um dos parâmetros essenciais para avaliar o comportamento do combustível em condições operacionais de baixa temperatura.

6.2 Parte experimental

Os mesmos dados físico-químicos utilizados no Estudo 2 deste trabalho foram empregados na construção dos modelos preditivos do Ponto de Névoa e do Ponto de Fluidez, sendo a Viscosidade Cinemática a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ determinada conforme a metodologia descrita a seguir.

6.2.1 Viscosidade Cinemática a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Foram utilizados 30 mL de amostra, os quais foram introduzidos na célula de medição do equipamento, composta por um tubo capilar dotado de sensores ópticos. A Viscosidade Dinâmica foi determinada com base no tempo necessário para que a amostra atravessasse o capilar sob pressão constante, Figura 35. Simultaneamente, o equipamento realizou a medição da massa específica da amostra. A Viscosidade Cinemática foi então calculada pela razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica (ASTM INTERNACIONAL, 2023a).

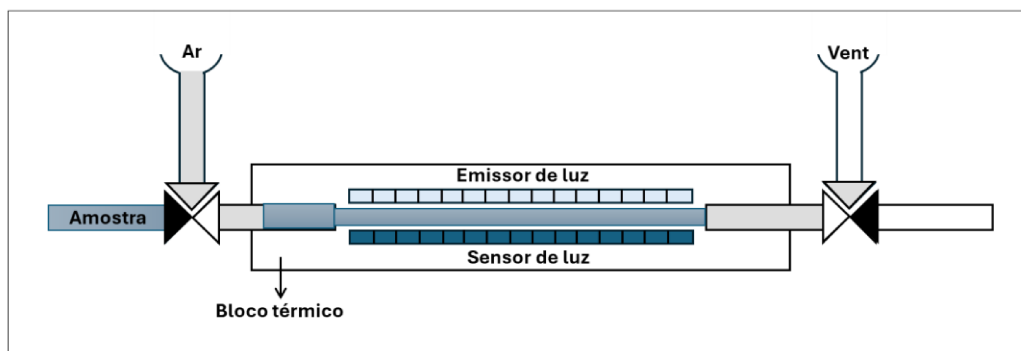


Figura 35 - Sistema de detecção do Viscosidade Cinemática. Adaptado de (ASTM INTERNACIONAL, 2023a)

6.2.2 Conjunto de dados

A Tabela 13 apresenta um resumo dos dados experimentais obtidos para os três parâmetros físico-químicos de amostras de combustíveis de aviação: Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática. Foram analisadas 50 amostras para a determinação dos Pontos de Névoa e de Fluidez, cujas faixas variaram, respectivamente, de -68,1 a -45,8 °C e de -70,0 a -48,0 °C. Já a Viscosidade Cinemática foi medida em 54 amostras, apresentando valores entre 2,645 e 6,208 mm²/s.

Tabela 13 - Faixas experimentais dos parâmetros avaliados nas amostras de querosene de aviação

Parâmetro	Número de Amostras	Faixa
Ponto de Névoa	50	-68,1 a -45,8 °C
Ponto de Fluidez	50	-70,0 a -48,0 °C
Viscosidade Cinemática	54	2,645 a 6,208 mm ² /s

6.2.3 Tratamento quimiométrico

Os modelos quimiométricos foram obtidos utilizando os softwares MATLAB versão 7.10 (R2010A) (The Math Works, Natick, EUA) e PLS Toolbox versão 5.2.2 (Eigenvector Technologies, Manson, EUA).

Os dados das curvas (resfriamento/aquecimento) obtidos para as amostras foram dispostos em uma matriz de dados **X**, enquanto as propriedades de interesse em um vetor **y**. Foram construídos diversos modelos de previsão com base na regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais. As amostras foram separadas nos conjuntos de calibração (2/3) e validação (1/3) utilizando-se o algoritmo de *Kennard-Stone*.

Avaliou-se o tipo de pré-processamento, validação cruzada e número de variáveis latentes mais adequados para o conjunto de dados através dos valores de *RMSEC* e

$RMSECV$ exibidos para o conjunto de calibração. Os outliers foram determinados pela análise dos gráficos de *Resíduos Q* e *Resíduos Studentizados*, o limite de retirada de valores anômalos foi de 22%.

Para a seleção das variáveis, foram analisados os gráficos dos Coeficientes de Regressão e *VIP Scores*, os modelos foram construídos considerando as variáveis mais significativas.

Para estimar a eficiência preditiva do modelo foi utilizada a Relação de Desempenho do Desvio (RPD – *residual prediction deviation*). O RPD é calculado para o conjunto de calibração e validação separadamente, utilizando o desvio-padrão (DP) de cada conjunto conforme as Equações 12 e 13 abaixo.

$$RDP_{cal} = DP_{cal}/RMSECV \quad \text{Equação 12}$$

$$RDP_{val} = DP_{val}/RMSEP \quad \text{Equação 13}$$

De acordo com a literatura, bons modelos devem possuir valores de RPD acima de 2,4, enquanto valores entre 2,4 e 1,5 são considerados satisfatórios. Modelos com RPD menores que 1,5 não devem ser utilizados (WILLIAMS, 2001).

O fluxograma com um resumo das etapas empregadas para a construção dos modelos PLS é apresentado na Figura 36.

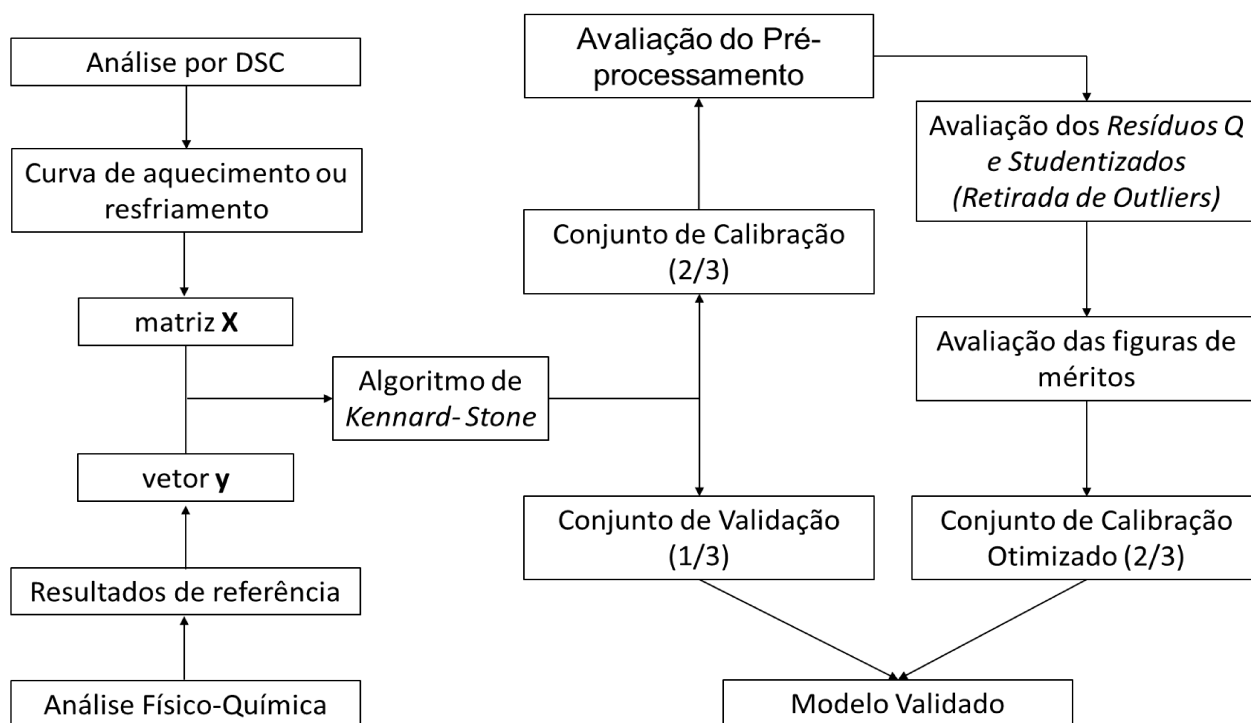


Figura 36 – Fluxograma das etapas de construção dos modelos

6.3 Resultados e discussão

A Figura 37 apresenta as curvas de resfriamento (37a) e aquecimento (37b) obtidos para todo o conjunto de amostras estudado. A partir destes dados e dos resultados dos métodos padrão foram construídos os modelos de calibração multivariada PLS. Embora as amostras apresentem composições semelhantes, os eventos observados nas curvas exibem magnitudes distintas, evidenciando variações sutis que são capturadas pelos modelos desenvolvidos.

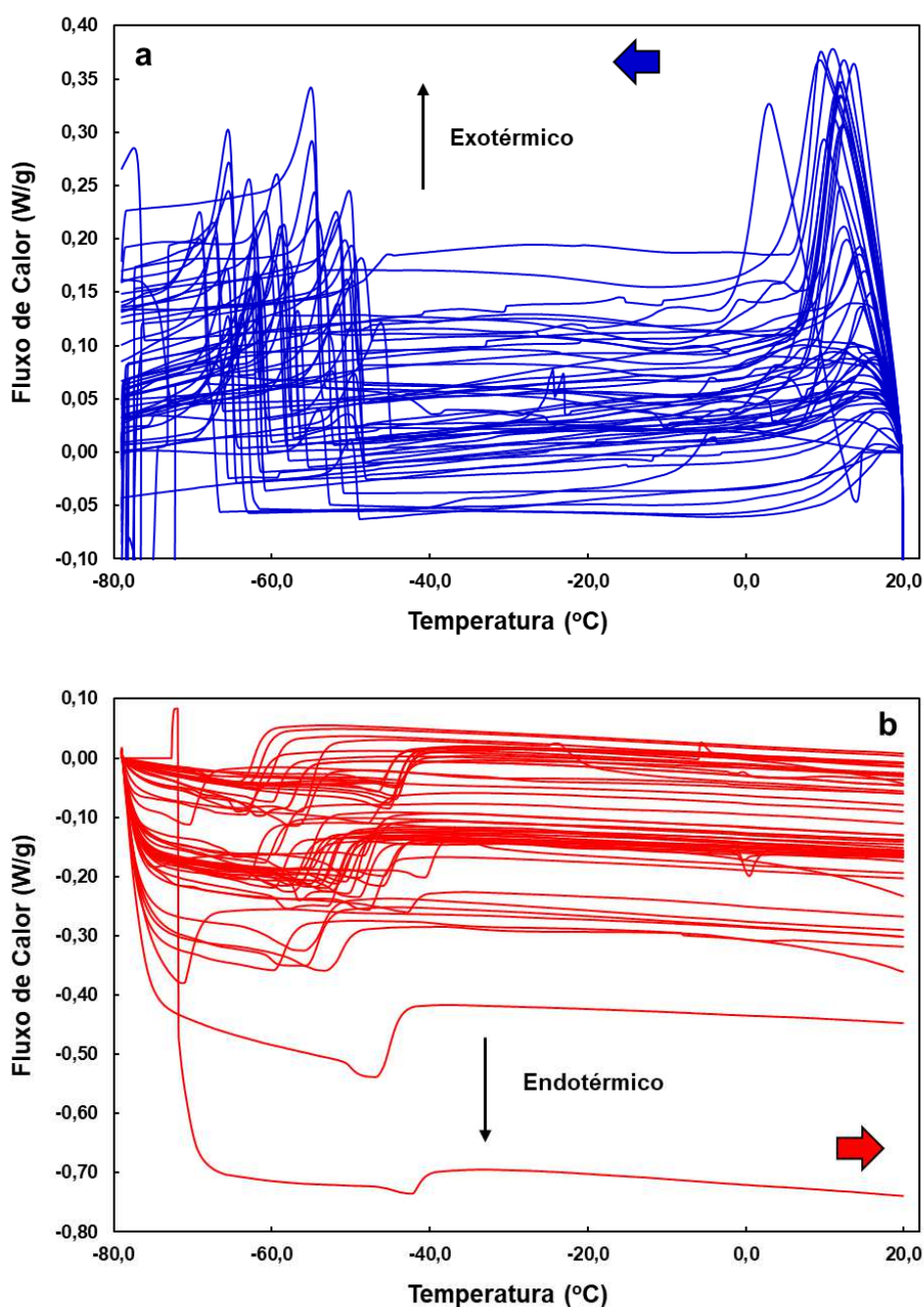


Figura 37 – Curvas de DSC das amostras de querosene de aviação (a) resfriamento (b) aquecimento

A Tabela 14 apresenta os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) para diferentes classes de compostos presentes no querosene de aviação. Para cada classe (parafinas, isoparafinas, cicloparafinas e aromáticos) são fornecidas a proporção estimada no combustível, os compostos representativos, suas fórmulas moleculares e os respectivos valores de entalpia de fusão em kJ/mol. Estes dados fornecem informações termodinâmicas essenciais para a compreensão do comportamento físico dos componentes do querosene, especialmente em relação à sua fusão e solidificação.

Tabela 14 - Entalpia de fusão para classes de compostos presentes no querosene de aviação. Adaptado de (HAYNES, 2016) (DAGAUT, CATHONNET, 2005) (WEST et al., 2018)

Classe	Proporção estimada	Composto	Fórmula molecular	ΔH_f (kJ/mol)
Parafinas	30-40%	Octano	C ₈ H ₁₈	20,73
		Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	36,80
		Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	53,36
Isoparafinas	20-25%	3-Metilheptano	C ₈ H ₁₈	11,69
		2,2,4,4-Tetrametilpentano	C ₉ H ₂₀	9,74
Cicloparafinas	30-40%	Ciclooctano	C ₈ H ₁₆	2,41
		Propilcicloexano	C ₉ H ₁₈	10,37
		Butilcicloexano	C ₁₀ H ₂₀	14,16
Aromáticos	10-20 (máx.25%)	1,2,3-Trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	8,18
		Naftaleno	C ₁₀ H ₈	19,01
		2-Metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	12,13

As parafinas lineares, como o hexadecano, apresentam os maiores valores de entalpia de fusão, o que indica que esses compostos são os principais envolvidos no processo de cristalização do combustível, dado que sua resposta exotérmica durante a transição de fase é mais intensa. Em contraste, isoparafinas e cicloparafinas, devido à presença de ramificações e tensões de anel, exibem menores valores de ΔH_f , comportamento também observado nos compostos aromáticos (ZABARNICK; WIDMOR, 2001). Essa diferença influencia diretamente as intensidades dos eventos térmicos registrados nas diversas amostras analisadas neste trabalho (Figura 37), uma vez que está relacionada à quantidade de parafinas presente, como mostrado nos trabalhos de Zabarnick e Widmor, onde verificaram que o evento exotérmico está diretamente relacionado à cristalização das parafinas, enquanto as demais classes de compostos não apresentaram contribuição significativa (ZABARNICK; WIDMOR; VANGSNESS, 2002). Em outro trabalho, as propriedades a frio foram melhoradas após a remoção das parafinas por reação com ureia e/ou metanol, resultando na diminuição na temperatura de cristalização da amostra (ZABARNICK; WIDMOR, 2001).

6.3.1 Avaliação comparativa entre modelos de resfriamento e aquecimento

A definição entre o uso dos dados obtidos nas etapas de resfriamento ou de aquecimento das amostras de querosene de aviação representa uma variável importante no desenvolvimento de modelos preditivos. Visando estabelecer a estratégia mais adequada para a etapa de seleção de variáveis, foi conduzido um estudo preliminar contemplando toda a faixa de temperaturas monitoradas ao longo dos dois processos térmicos. Os modelos desenvolvidos a partir desses conjuntos de dados foram submetidos à avaliação por meio dos critérios estatísticos de erro médio quadrático de calibração (*RMSEC*) e de erro médio quadrático de predição (*RMSEP*), de forma a embasar a escolha da abordagem que apresentou os melhores resultados.

Para a construção dos modelos, os dados foram centrados na média e as venezianas com cinco divisões foram utilizadas com validação cruzada. A escolha do número de variáveis latentes (*VL*) foi realizada com base no menor erro quadrático médio de validação cruzada (*RMSECV*). Conforme o exemplo ilustrado pela Figura 38, para um modelo de predição do Ponto de Névoa, o menor valor de *RMSECV* foi obtido com seis variáveis latentes, indicado pela seta vermelha, representando o ponto de melhor equilíbrio entre complexidade do modelo e capacidade preditiva. Os resultados para todos os modelos construídos nessa etapa estão resumidos na Tabela 15.

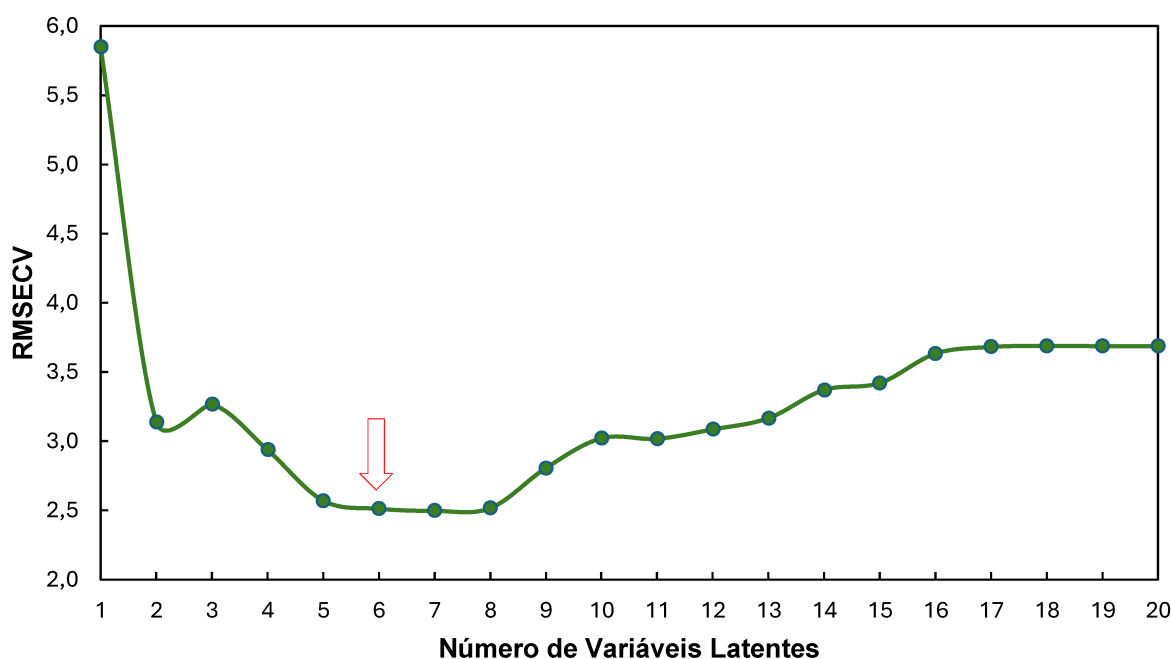


Figura 38 - *RMSECV* em função do número de variáveis latentes utilizadas no modelo PLS para predição do Ponto de Névoa. O menor erro é observado com 6 variáveis.

Tabela 15 - Desempenho dos modelos PLS construídos com dados de resfriamento e aquecimento para previsão dos Pontos de Névoa, Fluidez e Viscosidade Cinemática de amostras de querosene de aviação

Parâmetro	Aquecimento			Resfriamento		
	VL	RMSEC	RMSEP	VL	RMSEC	RMSEP
Ponto de Névoa	4	1,35	2,46	6	0,85	1,92
Ponto de Fluidez	4	0,85	1,92	5	0,98	1,27
Viscosidade Cinemática	4	0,20	0,27	6	0,11	0,17

Observa-se que os modelos construídos a partir dos dados de resfriamento requereram um número maior de variáveis latentes. Esse comportamento está associado à maior complexidade das curvas de resfriamento, os quais apresentam um número maior de eventos térmicos, refletindo diretamente na variabilidade do conjunto de dados.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 15, optou-se pela utilização dos dados obtidos durante as curvas de resfriamento para a construção dos modelos preditivos. Essa escolha foi fundamentada no desempenho superior baseado nos valores de *RMSEC* e *RMSEP* desses modelos em relação aos construídos com dados de aquecimento. Para o Ponto de Névoa, o modelo de resfriamento apresentou menores valores de erro médio quadrático de calibração (0,94) e de predição (1,68), em comparação aos valores obtidos com aquecimento (1,35; 2,46). De forma similar, para o Ponto de Fluidez, embora o modelo de aquecimento tenha apresentado um *RMSEC* ligeiramente inferior (0,85 frente a 0,98), o *RMSEP* foi substancialmente maior (1,92 contra 1,27), o que indica menor capacidade preditiva. A Viscosidade Cinemática apresentou valores de *RMSEC* e *RMSEP* inferiores utilizando os dados provenientes do resfriamento. Dessa forma, a etapa de resfriamento apresentou um desempenho preditivo mais eficiente, justificando sua adoção nas etapas seguintes da modelagem.

6.3.2 Modelos PLS para determinação do Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática a partir de curvas de resfriamento

Com base nos dados obtidos nas curvas de resfriamento, foram elaborados mais de dez modelos preditivos para cada parâmetro avaliado, variando as faixas de temperaturas utilizadas, por exemplo. Para os modelos de Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez, o conjunto de calibração foi composto por 33 amostras e o de validação por 17 amostras, sendo a separação realizada pelo algoritmo de Kennard-Stone. No caso da Viscosidade Cinemática, foram utilizadas 36 amostras na calibração e 18 na validação.

A seguir, são apresentados os resultados dos modelos com os melhores desempenhos estatísticos.

6.3.2.1 Previsão do Ponto de Névoa

O primeiro modelo construído utilizou toda a faixa de temperatura (19,9 a -79 °C) na matriz **X**. Após a retirada das amostras anômalas (22%) e introdução do conjunto de validação obteve-se os resultados exibidos na Figura 39 (Modelo 1).

A partir dos gráficos de coeficientes de regressão e dos VIP scores (Figuras 39b e 39c), observou-se que as regiões mais relevantes para o modelo se concentram nos intervalos de -79,0 a -45,0 °C e de 10,0 a 19,9 °C, os quais correspondem aos eventos exotérmicos identificados nas curvas de resfriamento (Figura 37a). Com base nesses resultados, foi realizada a seleção das variáveis mais representativas para o modelo, priorizando-se a faixa de -79,0 a -45,0 °C (destacada em vermelho), para a construção de um modelo otimizado, Figura 40, (Modelo 2), com o objetivo de reduzir os erros de calibração e validação.

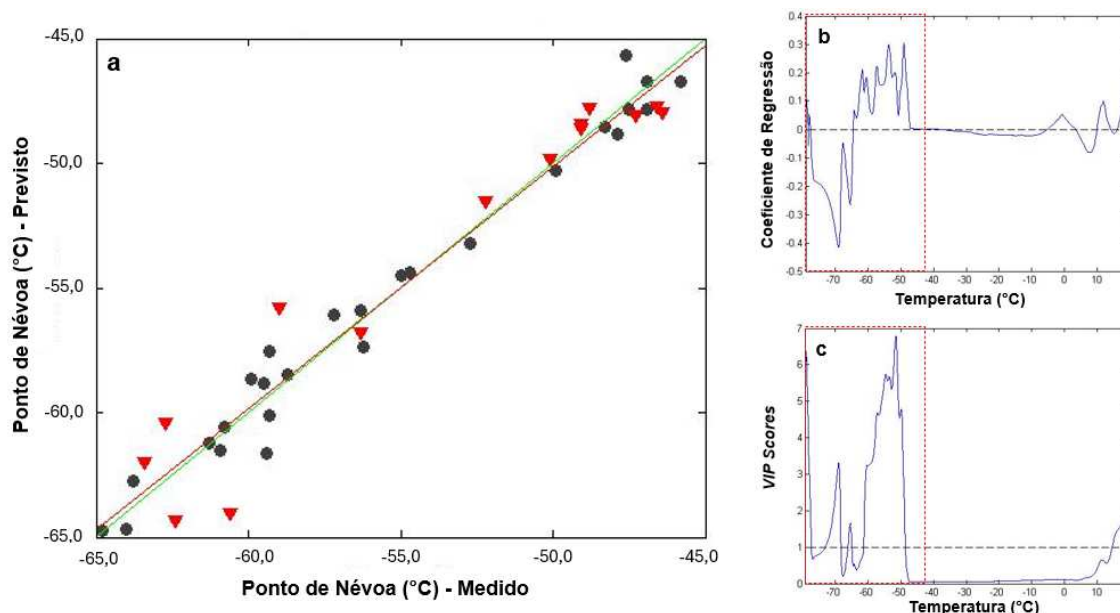


Figura 39 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAV utilizando toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) VIP scores – Modelo 1.

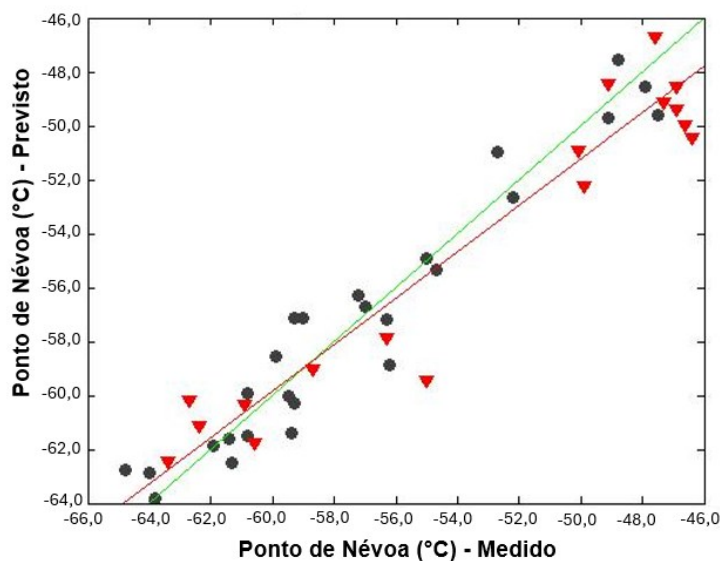


Figura 40 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAV utilizando a faixa de resfriamento de -79,0 a -45 °C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) – Modelo 2

A partir da análise da Figura 37a, observa-se que a intensidade dos eventos exotérmicos varia de acordo com a amostra analisada.

Diante disso, aplicou-se o pré-tratamento de normalização nas linhas da matriz **X**, com o objetivo de ajustar todas as amostras a uma escala comum e minimizar a influência da intensidade absoluta dos sinais na construção do modelo preditivo número 3, referentes aos diferentes fluxos de calor que dependem da proporção entre os hidrocarbonetos presentes, Figura 41.

A análise dos resultados do Modelo 3 indicou que a faixa de temperatura entre -65 e -45 °C exerce maior influência na construção do modelo. Com base nessa observação, foi desenvolvido o modelo 4 utilizando exclusivamente essa região de interesse, Figura 42.

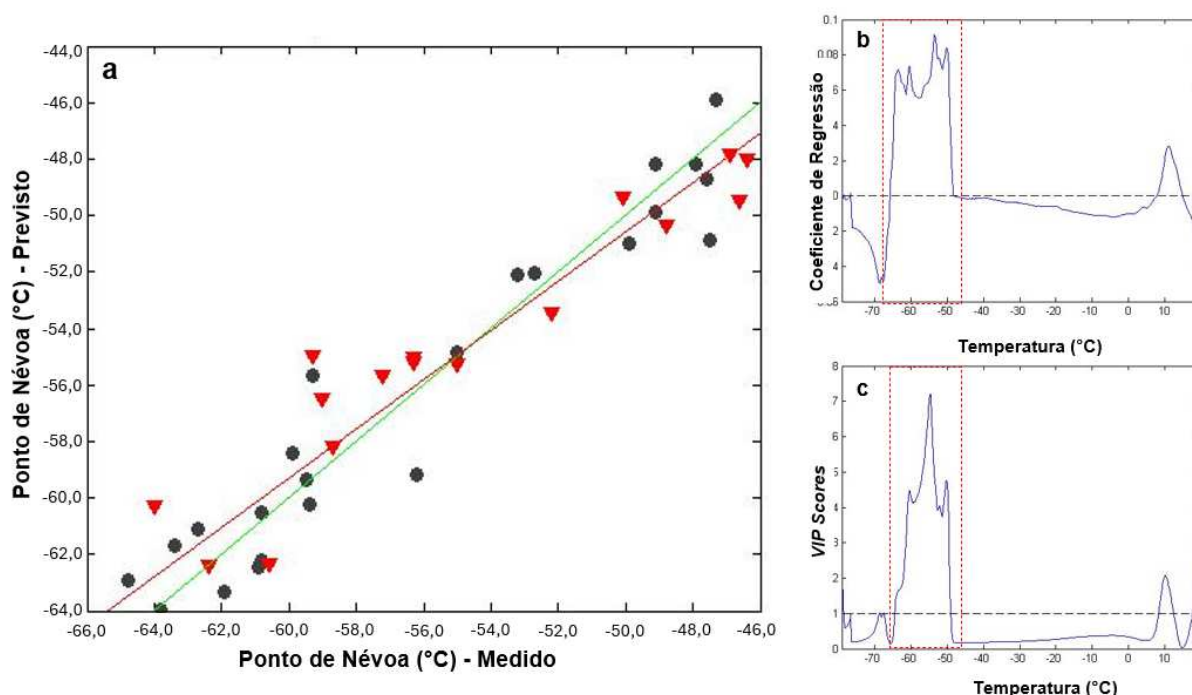


Figura 41 – Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAv utilizando dados normalizados e toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) VIP scores - Modelo 3.

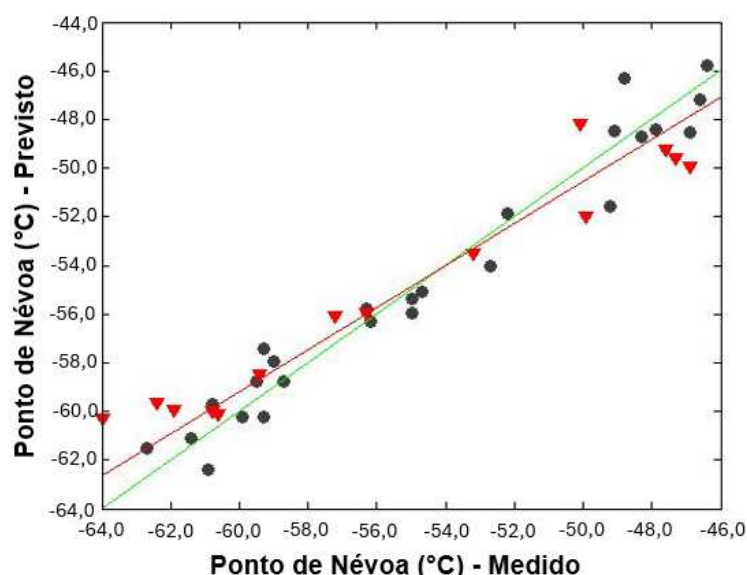


Figura 42 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Névoa de amostras de QAv utilizando dados normalizados e faixa de resfriamento de -65,0 a -45 °C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) - Modelo 4.

A Tabela 16 apresenta os principais parâmetros estatísticos dos modelos de regressão construídos para previsão das variáveis de interesse, permitindo avaliar sua qualidade preditiva e robustez. As métricas analisadas incluem o número de variáveis latentes (VL), os erros quadráticos médios ($RMSEC$, $RMSECV$, $RMSEP$), a razão $RMSEP/RMSEC$, os coeficientes de determinação (r^2) e os coeficientes RDP para calibração e validação.

Tabela 16 - Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos preditivos desenvolvidos para determinação do Ponto de Névoa

Modelo	VL	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RMSEP/RMSEC	r^2_{cal}	r^2_{val}	RDP_{cal}	RDP_{val}
1	6	0,94	2,28	1,68	1,79	0,975	0,930	2,68	3,90
2	4	1,28	1,96	2,17	1,69	0,933	0,921	2,57	3,06
3	3	1,60	2,86	1,99	1,24	0,929	0,895	2,14	2,91
4	4	1,09	1,89	1,96	1,79	0,958	0,944	2,87	3,50

O Modelo 1, com 6 VL, apresentou o melhor desempenho global, com baixo erro de calibração e predição, além de elevados coeficientes de determinação na calibração e validação. Os valores de RDP para calibração (2,68) e validação (3,90) indicam boa capacidade preditiva. Esse modelo também apresentou a maior variância explicada do conjunto de dados (98%), o que reforça sua eficácia na modelagem. Já o Modelo 2, desenvolvido com variáveis selecionadas entre -79,0 e -45,0 °C, mostra desempenho preditivo consistente, com RPD de calibração e validação dentro da faixa considerada boa, apesar dos erros de calibração e previsão maiores que os apresentados pelo Modelo 1.

O Modelo 3 apresenta os menores valores de r_{val} (0,895) e RPD_{cal} (2,14), embora ainda dentro da faixa considerada satisfatória (entre 2,4 e 1,5). No entanto, o alto $RMSECV$ (2,86) e o menor valor de r_{cal} (0,929) sugerem menor robustez em comparação aos demais modelos.

O Modelo 4, com 4 VL, também apresentou bom desempenho, com r_{val} de 0,958, RDP_{val} de 3,50 e variância explicada de 96%, destacando-se como o modelo com boa capacidade de previsão, mantendo bons níveis de erro de calibração e previsão.

Assim, os resultados indicam que os Modelos 1 e 4 são os mais adequados para fins preditivos, com destaque para o Modelo 1 devido à sua melhor performance geral, menores erros de calibração e validação e maior variância explicada.

6.3.2.2 Previsão do Ponto de Fluidez

Um raciocínio análogo ao adotado na modelagem do Ponto de Névoa foi aplicado na elaboração dos modelos voltados à estimativa do Ponto de Fluidez.

No modelo 1 toda a faixa de temperatura da curva de resfriamento (19,9 a -79 °C) foi utilizada para compor a matriz **X**, Figura 43.

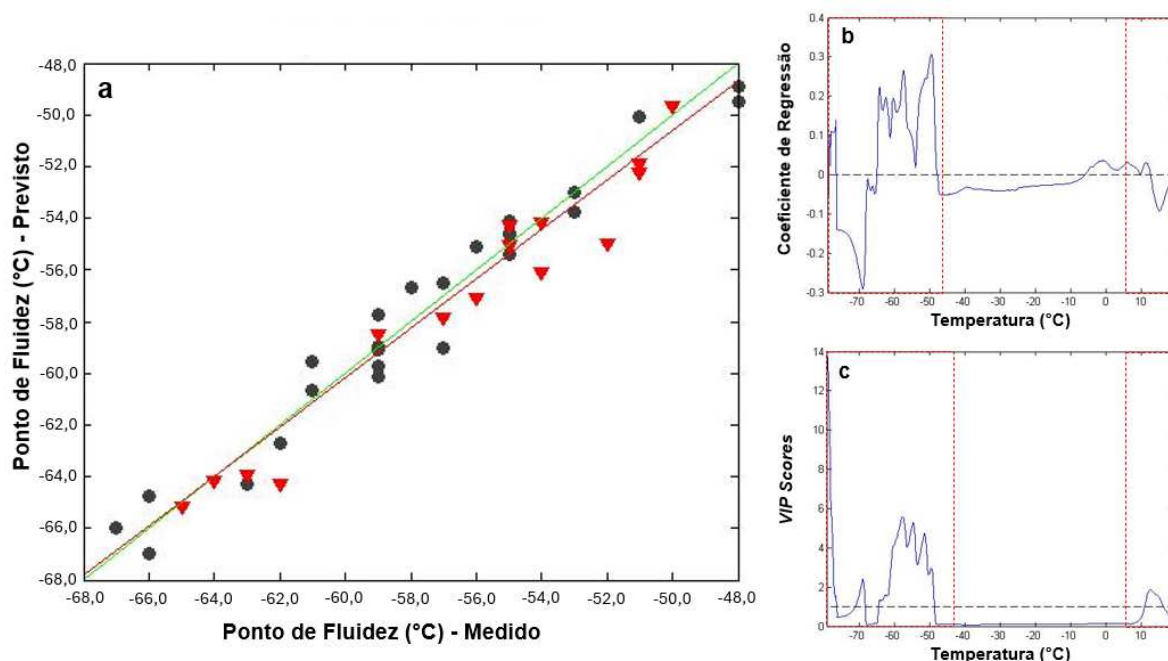


Figura 43 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) VIP scores – Modelo 1.

Ao contrário do modelo desenvolvido para a previsão do Ponto de Névoa, a seleção de variáveis baseada nos dados de Ponto de Fluidez resultou em um modelo, Figura 44, com maior capacidade preditiva, que utiliza a combinação de duas faixas de temperatura distintas: de -79 a -45 °C e de 5 a 10 °C (Modelo 2). A inclusão dessas regiões sugere que a faixa inicial de temperatura exerce maior influência na construção do modelo para o Ponto de fluidez em relação ao do Ponto de Névoa.

A normalização também foi aplicada na construção do modelo de previsão do Ponto de Fluidez. Para isso, o valor de maior intensidade da curva de cada amostra foi utilizado como referência para normalizar os dados, garantindo a padronização das variáveis e reduzindo o impacto de diferenças de escala entre as amostras. O modelo obtido é apresentado na Figura 45.

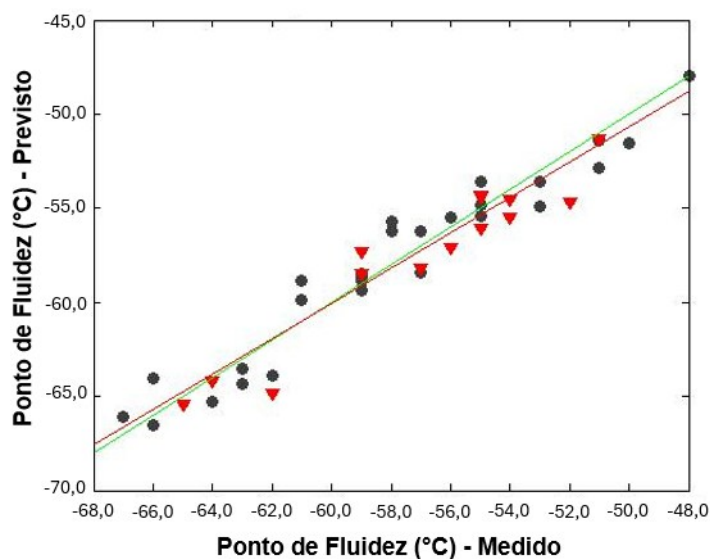


Figura 44 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando as faixas de resfriamento de -79,0 a -45 °C e 5 a 19,9°C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) – Modelo 2

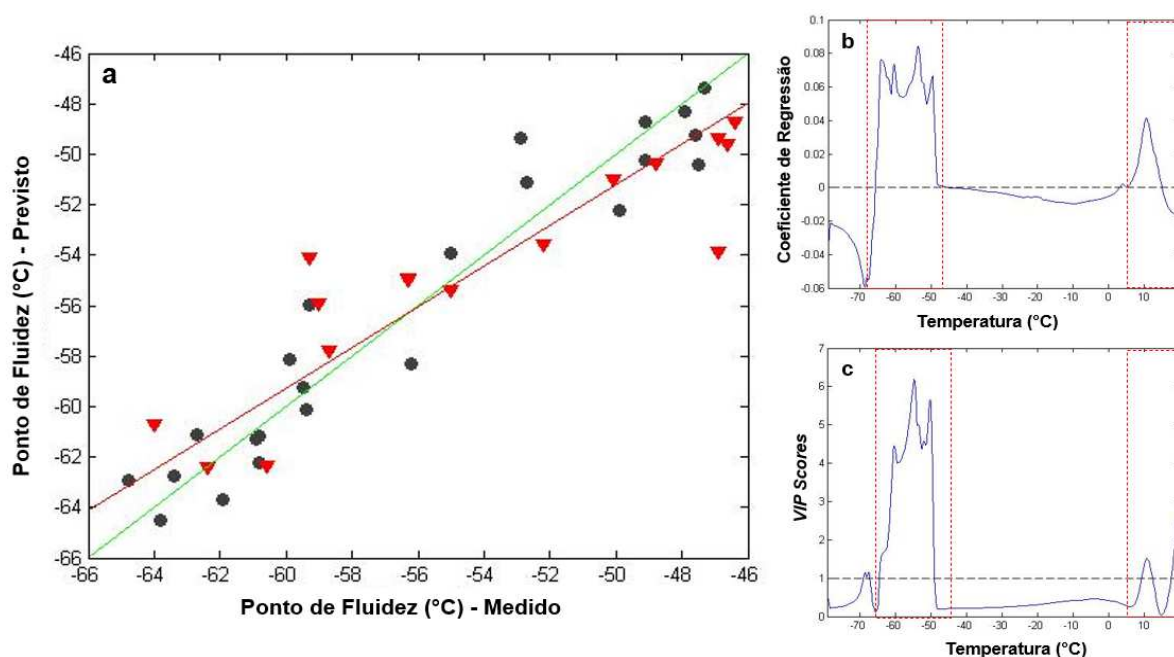


Figura 45 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando dados normalizados e toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) VIP scores - Modelo 3.

O modelo construído a partir da combinação das duas faixas de temperatura, que apresentaram maior contribuição para o ajuste, e dos dados normalizados apresentou o melhor desempenho estatístico, sendo representado na Figura 46.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros estatísticos de desempenho obtidos para os modelos de regressão construídos visando a predição do Ponto de Fluidez em amostras de combustíveis de aviação.

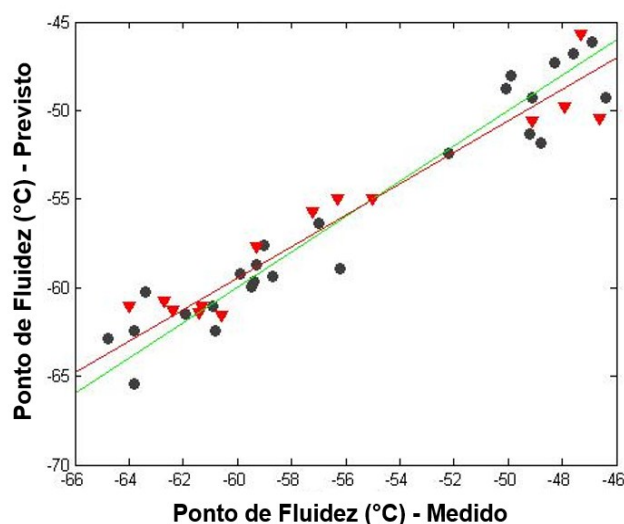


Figura 46 - Modelo PLS para previsão do Ponto de Fluidez de amostras de QAv utilizando dados normalizados e faixas de resfriamento de -65,0 a -45 °C e 5 a 19,9°C. Valores previstos (▼) versus medidos (●) - Modelo 4

Tabela 17 - Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos preditivos desenvolvidos para determinação do Ponto de Fluidez

Modelo	VL	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RMSEP/RMSEC	r^2_{cal}	r^2_{val}	RDP_{cal}	RDP_{val}
1	5	0,98	2,57	1,28	1,31	0,961	0,955	1,79	3,82
2	5	1,25	2,44	1,36	1,09	0,938	0,915	2,09	3,02
3	3	1,70	2,93	2,84	1,67	0,920	0,802	1,74	1,47
4	5	1,57	2,30	1,78	1,13	0,934	0,930	2,31	3,32

O Modelo 1 apresenta o melhor desempenho geral, com os menores valores de $RMSEC$ e $RMSEP$. Os coeficientes de determinação na calibração (0,961) e na validação (0,955) são os mais altos entre os modelos, indicando excelente ajuste e capacidade de previsão. O valor de RDP_{val} (3,82) classifica o modelo como muito bom para fins preditivos, entretanto, seu desempenho de calibração (RDP_{cal}) pode ser classificado apenas como satisfatório.

O Modelo 2 também apresenta desempenho satisfatório, com $RMSEP$ de 1,36 e uma razão $RMSEP/RMSEC$ próxima de 1, o que denota boa robustez. Apesar de apresentar valores ligeiramente inferiores dos coeficientes de determinação (0,938 para calibração e 0,915 para validação), o modelo apresenta bons resultados de relação de desempenho do desvio (RDP), indicando utilidade prática para predição.

Já o Modelo 3 apresenta os piores resultados, com o maior erro de predição (2,84), o menor r^2_{val} (0,802) e RDP_{val} de apenas 1,47, abaixo do limite mínimo de 1,5, o que o classifica como inadequado para fins preditivos.

Por fim, o Modelo 4 apresenta desempenho intermediário. A razão $RMSEP/RMSEC$ de 1,13 indica boa estabilidade entre os dados de calibração e predição. Os coeficientes de determinação e os valores de RDP também demonstram boa capacidade preditiva. No entanto, os erros de calibração (1,57) e predição (1,78) são mais elevados em comparação ao Modelo 1, o que evidencia uma performance inferior em termos de ajuste e predição.

6.3.2.3 Previsão da Viscosidade Cinemática

O Modelo 1 foi construído, novamente, com toda a faixa de temperatura de resfriamento (19,9 a -79 °C), respeitando a retirada de 22% de amostras anômalas, Figura 47a.

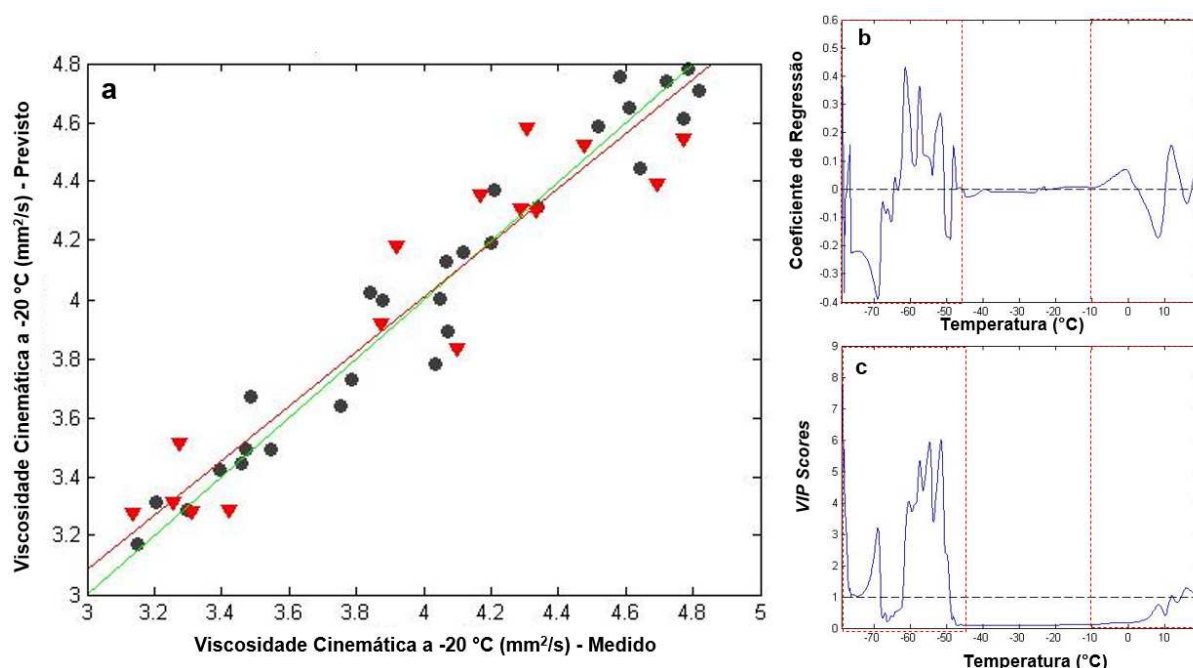


Figura 47 - Modelo PLS para previsão da Viscosidade Cinemática a -20 °C de amostras de QAV utilizando toda a faixa de temperatura de resfriamento (a) Valores previstos (▼) versus medidos (●) (b) coeficientes de regressão e (c) VIP scores – Modelo 1.

Para a construção dos Modelos 2 e 3, foram analisados os gráficos de Coeficiente de Regressão (Figura 47b) e *VIP scores* (Figura 47c), com o objetivo de identificar as variáveis mais relevantes utilizadas na formulação do Modelo 1. Com base nessa análise, o Modelo 2 foi desenvolvido a partir dos dados correspondentes às faixas de temperatura entre -10 a 19,9 °C e -79 a -45 °C. Por sua vez, o Modelo 3 considerou apenas a faixa de -79 a -45 °C, que se destacou por apresentar maior relevância nos gráficos, Figura 48a e b.

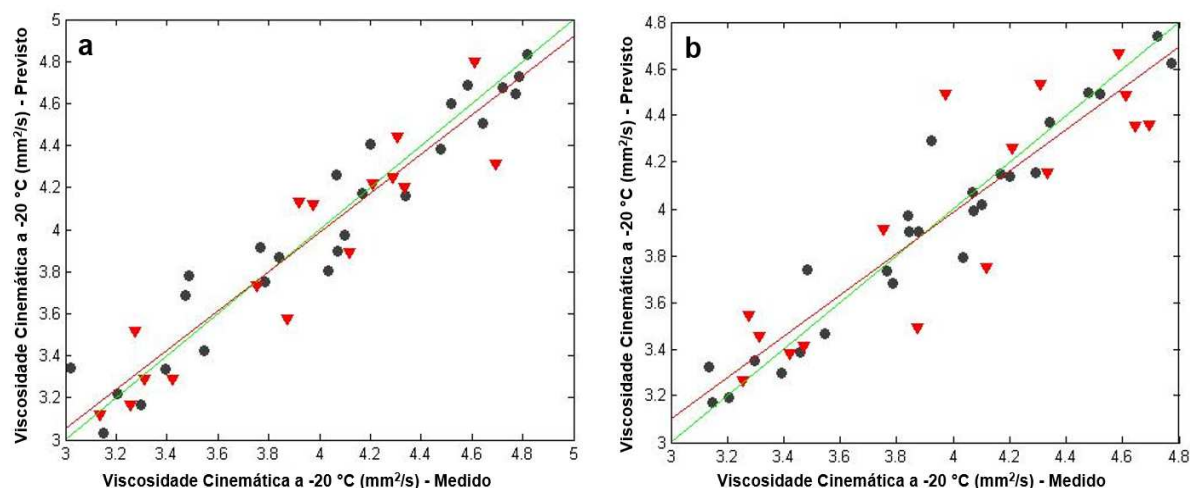


Figura 48 - Modelo PLS para previsão da Viscosidade Cinemática a -20 °C de amostras de QAv, valores previstos ($\blacktriangledown$) versus medidos ($\bullet$) (a) Modelo 2 e (b) Modelo 3.

A normalização foi igualmente aplicada na elaboração do modelo preditivo da Viscosidade Cinemática a -20 °C. Para tal, utilizou-se o valor de maior intensidade da curva de cada amostra como referência para a normalização dos dados, resultando no desenvolvimento do Modelo 4, conforme apresentado na Figura 49.

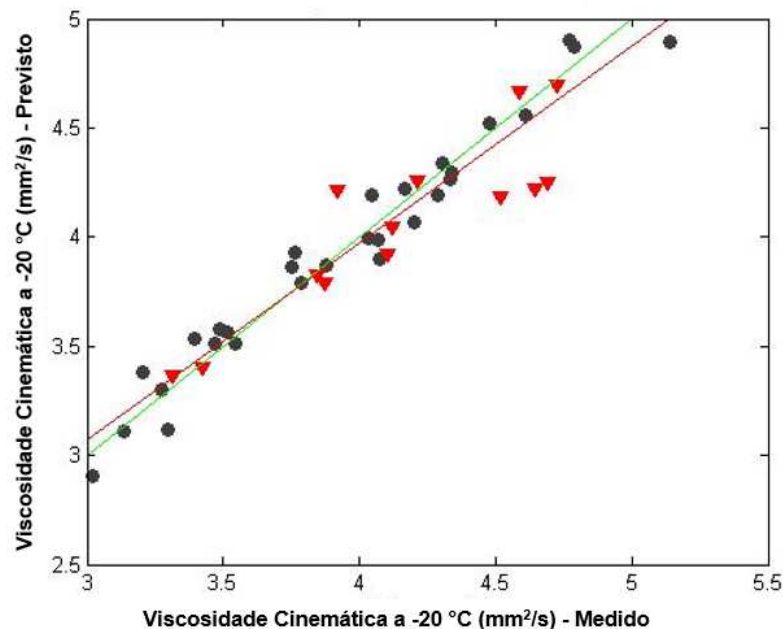


Figura 49 - Modelo PLS para previsão da Viscosidade Cinemática a -20°C de amostras de QAv utilizando dados normalizados e toda a faixa de resfriamento. Valores previstos ($\blacktriangledown$) versus medidos ($\bullet$) - Modelo 4

Foram avaliados os indicadores estatísticos de desempenho dos quatro modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) desenvolvidos para a predição da Viscosidade Cinemática a -20 °C em amostras de querosene de aviação, cujos resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resumo dos parâmetros estatísticos dos modelos preditivos desenvolvidos para determinação da Viscosidade a -20°C

Modelo	VL	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RMSEP/RMSEC	r^2_{cal}	r^2_{val}	RDP_{cal}	RDP_{val}
1	6	0,11	0,28	0,17	1,54	0,952	0,900	1,87	3,31
2	5	0,15	0,36	0,18	1,20	0,926	0,874	1,54	2,79
3	5	0,13	0,28	0,25	1,92	0,926	0,769	1,78	2,43
4	4	0,12	0,19	0,25	2,08	0,950	0,818	2,28	2,05

O Modelo 1 obteve os melhores resultados, com destaque para os menores valores de erro de calibração e previsão (0,11 e 0,17) e os maiores coeficientes de determinação (0,952 e 0,900), apesar do valor satisfatório de RDP_{cal} , apresentou alto valor de RDP_{val} (3,31) evidenciando excelente capacidade preditiva e bom ajuste. O Modelo 2 apresenta a menor razão $RMSEP/RMSEC$, indicando boa estabilidade, com RDP_{val} com ótimo valor, entretanto, menor que o Modelo 1, assim como o r^2_{val} . Os Modelos 3 e 4 apresentam os maiores erros de previsão e razão $RMSEP/RMSEC$, assim como os menores coeficientes de determinação para o conjunto de validação, demonstrando desempenho inferior em relação aos outros modelos. Dessa forma, o Modelo 1 se destaca como o mais robusto entre os avaliados.

6.3.3 Avaliação da equivalência estatística em relação aos métodos de referência

Para avaliar a exatidão e fazer comparação com o método de correlação direta, os resultados previstos pelo conjunto de validação foram comparados com os valores de referência, e, em seguida foi aplicado um Teste t . Os resultados apresentados na Tabela 19 demonstram que não houve diferença significativa entre os métodos avaliados para a determinação do Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática a -20 °C do querosene de aviação, obtidos por meio de modelos quimiométricos. Em todos os casos, os valores de t_{cal} foram inferiores aos valores críticos de t_{tab} , indicando equivalência estatística entre os métodos proposto e de referência. Esse desempenho contrasta com os resultados observados para os métodos baseados em correlação direta com os dados de DSC, utilizados para estimativa do Ponto de Névoa e do Ponto de Fluidez, os quais apresentaram diferenças significativas em relação aos valores de referência. Portanto, os modelos preditivos

desenvolvidos por regressão multivariada demonstraram melhor desempenho em termos estatísticos, reforçando sua adequação para a predição das propriedades a frio analisadas.

Tabela 19 - Resultados do teste t para comparação entre métodos de referência e a calibração multivariada

Parâmetro	Número de Amostras	t_{cal}	t_{tab}	Diagnóstico
Ponto de Névoa	17	0,30	2,47	Equivalente
Ponto de Fluidez	17	0,90	2,47	Equivalente
Viscosidade Cinemática a -20°C	18	1,73	2,45	Equivalente

6.3.4 Comparativo com trabalhos da literatura

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram desempenho preditivo similar ao de alguns estudos disponíveis na literatura, conforme apresentado na Tabela 20, mesmo considerando que os Pontos de Névoa e Fluidez foram preditos especificamente para querosene de aviação, enquanto os demais estudos utilizaram outras matrizes. Para o ponto de névoa, o modelo desenvolvido com *DSC/PLS* apresentou um *RMSEP* de 1,68 °C, valor comparável ao obtido por Othman, Zain e Low (2022), que utilizaram a técnica *NIR/PLS* em amostras de diesel, alcançando *RMSEP* de 1,50 °C, e superior ao modelo baseado na composição de FAME proposto por Díez-Valbuena et al. (2024), que apresentou erro preditivo de 4,17 °C. Em relação ao Ponto de Fluidez, o modelo deste trabalho também obteve bom desempenho, com *RMSEP* de 1,28 °C, sendo mais preciso que o modelo baseado em *NIR/PLS* desenvolvido por Hradecká et al. (2021) , cuja faixa de temperatura era mais próxima da utilizada neste estudo. Por fim, para a Viscosidade Cinemática a -20 °C, o modelo desenvolvido a partir de *DSC/PLS* alcançou excelente desempenho preditivo, superando inclusive abordagens mais sofisticadas, como aquelas baseadas em *GC×GC-FID/PLS* e *GC×GC-MS/ML*, o que reforça a robustez do método adotado para a predição da Viscosidade do querosene de aviação.

Tabela 20 - Comparativo dos desempenhos entre estudos de predição de Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática a -20 °C

Parâmetro	Autor	Técnica	Tipo de Amostra	Nº de Amostras	Faixa / Norma	RMSEP
Ponto de Névoa	<i>Este trabalho</i>	DSC / PLS	QAv	50	-68,1 °C a -45,8 °C / D5771	1,68
	(OTHMAN; ZAIN; LOW, 2022)	NIR / PLS	Diesel	266	-21,0 a 14 °C / D2500	1,50
	(DÍEZ-VALBUENA et al., 2024)	Composição de FAME / <i>Machine Learning</i>	Biodiesel	282*	Não informado	4,17
	(CHAKRAVARTHY et al., 2018)	GC × GC – FID / PLS	Diesel	41	-10 °C a 12 °C / D5772	1,20
Ponto de Fluidez	<i>Este trabalho</i>	DSC / PLS	QAv	50	-70,0 °C a -48,0 °C / D5950	1,28
	(HRADECKÁ et al., 2021)	NIR / PLS	Correntes de diesel	72	-52 °C a -1 °C / D97	2,50
	(BARRA et al., 2022)	MIR / PLS2	Diesel	50	-25 °C a -5 °C / D97	1,15
	(VERÍSSIMO et al., 2023)	NIR / PLS	Blend Biodiesel-Etanol	23	-16 °C a -3,5 °C / D97	0,99
Viscosidade	<i>Este trabalho</i>	DSC / PLS	QAv	54	2,645 a 6,208 mm ² /s / D7945	0,11
	(CACERES-MARTINEZ; KILAZ, 2024)	GC × GC – FID / PLS	QAV e SAF	18	1,796 a 13,587 mm ² /s / D7042	0,23
	(SHAO et al., 2025)	GC × GC–MS/FID / <i>Machine Learning (GBDT)</i>	QAv	104	3,100 a 4,90 mm ² /s / D445	0,18
	(LI et al., 2024)	NIR / PLS	QAv	40	Não informado / GB/T265 **	0,66

(GBDT) Gradient Boosting Decision Tree

(FAME) Fatty Acid Methyl Esters

*Resultados coletados na literatura para compor o banco de dados

** Norma chinesa para determinação da Viscosidade em combustível de aviação

6.4 Conclusões

- a. A utilização de curvas de DSC em conjunto com a calibração multivariada PLS foram eficazes para prever os parâmetros de Ponto de Fluidez, Ponto de Névoa e Viscosidade Cinemática a -20 °C em amostras de querosene de aviação;
- b. A utilização de amostras comerciais de querosene de aviação conferiu maior consistência aos modelos analíticos, ao abranger a variabilidade associada às diferentes origens e processos de refino;
- c. Os modelos demonstraram boa capacidade preditiva, conforme indicado pelos parâmetros estatísticos avaliados;
- d. Os modelos construídos a partir dos dados brutos, ou seja, considerando toda a faixa de temperatura da curva de resfriamento, apresentaram os melhores desempenhos. Isso indica que a totalidade das informações contidas na curva de DSC contribui de forma significativa para a predição das propriedades avaliadas;
- e. Os modelos quimiométricos desenvolvidos para a predição do Ponto de Névoa, Ponto de Fluidez e Viscosidade Cinemática a -20 °C apresentaram equivalência estatística em relação aos métodos de referência, demonstrando-se como alternativas viáveis para a estimativa dessas propriedades;
- f. A avaliação comparativa entre os modelos desenvolvidos neste trabalho e aqueles reportados na literatura demonstrou capacidade preditiva semelhante, evidenciando a efetividade da abordagem proposta para a estimativa das propriedades avaliadas;

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

- a. Os resultados do Estudo 1, que avaliou a correlação entre os métodos de determinação do Ponto de Congelamento, ASTM D2386 (Manual) e ASTM D5972 (Automático), confirmou a necessidade de se estabelecer um *bias* relativo, conforme a última atualização da norma ASTM D5972;
- b. Embora a técnica de DSC tenha apresentado alta correlação com os métodos de referência, o Estudo 2, que avaliou a correlação direta entre os parâmetros de Ponto de Congelamento, Ponto de Névoa e Ponto de Fluidez, revelou, por meio do teste *t*, que apenas a determinação do Ponto de Congelamento apresentou equivalência estatística em relação os métodos de referência;
- c. A técnica de DSC, aliada à calibração multivariada PLS, apresentou boa capacidade preditiva da Viscosidade Cinemática a -20 °C e dos Pontos de Fluidez e de Névoa, configurando-se, para esses últimos, como uma alternativa mais precisa em relação às metodologias de correlação direta;
- d. Estudos posteriores com amostras de diesel, biodiesel e SAF, por exemplo, são indicados para ampliar a aplicabilidade dos métodos, tanto do Estudo 2 quanto do Estudo 3, e verificar sua robustez frente a diferentes composições e características desses tipos de combustíveis.

REFERÊNCIAS

- AHMADI KHOSHOOEI, Milad; FAZLOLLAHI, Farhad; MAHAM, Yadollah. A review on the application of differential scanning calorimetry (DSC) to petroleum products: Characterization and kinetic study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 5, p. 3455–3484, 1 dez. 2019.
- AKOH, C.C. Crystallization and Polymorphism of Fats. In: **Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. 4 ed. Boca Raton: CRC Press, 2017
- ALCAZAR-VARA, Luis Alberto *et al.* Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements. In: Elkordy, A. A. (Ed). **Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry**. United Kingdom, 2013.
- ALMOSELHY, Rania I. M. Applications of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Oils and Fats Research. A Review. **American Research Journal of Agriculture**, v. 6, n. 1, p. 1–9, 22 dez. 2020.
- AMARACHI, Ayo. Differential Scanning Calorimetry: A Review. **International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology**, v. 1, 2020.
- ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. [S.l.: S.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2024>>. Acesso em: 19 abr. 2025.
- ARCHER, Donald G.; RUDTSCH, Steffen. Enthalpy of fusion of indium: A certified reference material for differential scanning calorimetry. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 48, n. 5, p. 1157–1163, set. 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17043:2024 – Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para provedores de ensaios de proficiência**. Rio de Janeiro: ABNT, 2024.
- ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D2386-19: Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels**. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D5950-14(2020): Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Tilt Method)**. West Conshohocken: ASTM International, 2020.
- ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D5771-21: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Optical Detection Stepped Cooling Method)**. West Conshohocken: ASTM International, 2021b.
- ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D7042-25: Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. West Conshohocken: ASTM International, 2025.
- ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D7154-2021: Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Fiber Optical Method)**. West Conshohocken: ASTM International, 2021a.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D7153-22: Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Laser Method)**. West Conshohocken: ASTM International, 2022.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D5972-23: Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Phase Transition Method)**. West Conshohocken: ASTM International, 2023b.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D5972-25: Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Phase Transition Method)**. West Conshohocken: ASTM International, 2025d.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM E473-25: Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology**. West Conshohocken: ASTM International, 2025a.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D7945-23: Standard Test Method for Determination of Dynamic Viscosity and Derived Kinematic Viscosity of Liquids by Constant Pressure Viscometer**. West Conshohocken: ASTM International, 2023a.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D6708-24: Practice for Statistical Assessment and Improvement of Expected Agreement Between Two Test Methods that Purport to Measure the Same Property of a Material**. West Conshohocken: ASTM International, 2024c.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D445-24: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. West Conshohocken: ASTM International, 2024a.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM D1655-24: Standard Specification for Aviation Turbine Fuels**. West Conshohocken: ASTM International, 2024.

ASTM INTERNACIONAL. **ASTM E968-25: Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters**. West Conshohocken: ASTM International, 2025c.

ASTM INTERNACIONAL. **Research Report D02-1572 Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D2386, Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels**. West Conshohocken: ASTM International, 2004.

ASTM INTERNACIONAL. **Research Report: D02-2087 Interlaboratory Study to Establish Precision and Relative Bias for ASTM D5972 Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Phase Transition Method)**. West Conshohocken: ASTM International, 2024d.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico Química**. v. 1. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BAIRD, Zachariah Steven; OJA, Vahur. Predicting fuel properties using chemometrics: a review and an extension to temperature dependent physical properties by using infrared spectroscopy to predict density. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 158, p. 41–47, 15 nov. 2016.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Taxas de câmbio – série histórica**. Brasília, DF: Banco Central do Brasil. Disponível em: <https://www.bcb.gov.br/>. Acesso em: 15 ago. 2025.

BARRA, Issam *et al.* Prediction of diesel fuel quality indicators using FT-MIR spectroscopy and chemometrics. **Infrared Physics and Technology**, v. 122, 1 mai 2022.

BERNAL, Cláudia *et al.* Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC. **Quim. Nova.**, v. 25, n.5, p.849-855, 3 jan 2002.

BERRIER, Kelsey L. *et al.* Predictive Modeling of Aerospace Fuel Properties Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-Of-Flight Mass Spectrometry and Partial Least Squares Analysis. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 4, p. 4084–4094, 16 abr. 2020.

BODDAPATI, Vivek; FERRIS, Alison M.; HANSON, Ronald K. Predicting the physical and chemical properties of sustainable aviation fuels using elastic-net-regularized linear models based on extended-wavelength FTIR spectra. **Fuel**, v. 356, p. 129557, 15 jan. 2024.

BOEHM, Randall C. *et al.* Blend Prediction Model for the Freeze Point of Jet Fuel Range Hydrocarbons. **Energy and Fuels**, v. 36, n. 19, p. 12046–12053, 6 out. 2022.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 856, de 22 de outubro de 2021.** Estabelece as especificações do querosene de aviação e os critérios para sua comercialização em todo o território nacional. Brasília, DF: [S.n.]. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-856-de-22-de-outubro-de-2021-354349404>>.

BRERETON, Richard G. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant.** West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

BROUILLETTE, Carl *et al.* Analysis of Twenty-Two Performance Properties of Diesel, Gasoline, and Jet Fuels Using a Field-Portable Near-Infrared (NIR) Analyzer. **Applied Spectroscopy**, v. 70, n. 5, p. 746–755, 1 maio 2016.

BROWN, Michael E. **Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications.** 2^a ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2001.

CACERES-MARTINEZ, Louis Edwards; KILAZ, Gozdem. Kinematic viscosity prediction of jet fuels and alternative blending components via comprehensive two-dimensional gas chromatography, partial least squares, and Yeo-Johnson transformation. **Journal of Separation Science**, v. 47, n. 5, p. 2300816, 1 mar. 2024.

CHAKRAVARTHY, Ramachandra *et al.* Property Prediction of Diesel Fuel Based on the Composition Analysis Data by two-Dimensional Gas Chromatography. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 3, p. 3760–3774, 15 mar. 2018.

CHEVRON PRODUCTS COMPANY. **Aviation Fuels Technical Review.** Disponível em: <<https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/aviation-tech-review.pdf>>. Acesso em: 15 mar 2025.

CLAUDY, Pierre *et al.* Diesel fuels: determination of onset crystallization temperature, pour point and filter plugging point by differential scanning calorimetry. Correlation with standard test methods. **Fuel**, v. 65, n. 6, p. 861–86462, 1986.

COOKSON, David J.; ILIOPOULOS, Peter; SMITH, Brian E. Composition-property relations for jet and diesel fuels of variable boiling range. **Fuel**, v. 74, n. 1, p. 70–78, 1 jan. 1995.

COUTINHO, J. A. P. *et al.* Cloud and pour points in fuel blends. **Fuel**, v. 81, p. 963–967, 2002.

DAGAUT, Philippe.; CATHONNET, Michel. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 32, n.1, p. 48-92, 24 mar. 2005.

DEBENEDETTI, P. G. **Metastable Liquids: Concepts and Principles**. New Jersey: Princeton University Press, 1996.

DÍEZ-VALBUENA, G. *et al.* Prediction of the cold flow properties of biodiesel using the FAME distribution and Machine learning techniques. **Journal of Molecular Liquids**, v. 400, p. 124555, 15 abr. 2024.

DO CARMO, R. P. *et al.* Paraffin solubility curves of diesel fuels from thermodynamic model adjusted through experimental DSC thermograms. **Fuel**, v. 230, p. 266–273, 15 out. 2018.

DUNN, R.O. Cold flow properties of biodiesel: A guide to getting an accurate analysis. **Biofuels**, v. 6, n. 1–2, p. 115–128, 2015.

EDWARDS, T. Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion: 1903-2003. **J. Eng. Gas Turbines Power**, v. 19, n. 6, p. 1089–1107, 2003.

EDWARDS, T. Advancements in Gas Turbine Fuels from 1943 to 2005. **J. Eng. Gas Turbines Power**, v.129(1), p.13-20, 2007.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Brazil's Short-Term Fuel Market Outlook**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/en/publications/publications/brazils-short-term-fuel-market-outlook>>. Acesso em: 20 abr. 2025.

ENERGY INSTITUTE (EI). **IP 16: Determination of the freezing point of aviation fuels — Manual method**. London: EI, 2013.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações**. 1 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

FONTELLES, M. J. **Bioestatística Aplicada À Pesquisa Experimental**. v. 2. 1 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.

GAO, M. *et al.* An Analysis of the Influence of DSC Parameters on the Measurement of the Thermal Properties of Phase-Change Material. **Materials**, v. 17, n. 23, 1 dez. 2024.

GÓMEZ-CARRACEDO, M. P. *et al.* Multivariate prediction of eight kerosene properties employing vapour-phase mid-infrared spectrometry. **Fuel**, v. 82, n. 10, p. 1211–1218, 1 jul. 2003.

GUEDES, W. N. *et al.* Evaluation of univariate and multivariate calibration strategies for the direct determination of total carbon in soils by laser-induced breakdown spectroscopy: tutorial. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 40, n. 5, p. 1319, 1 mai. 2023.

GUNERHAN, A.; ALTUNTAS, O.; CALISKAN, H. Utilization of renewable and sustainable aviation biofuels from waste tyres for sustainable aviation transport sector. **Energy**, v. 276, 1 ago. 2023.

GÜNTHER, E. *et al.* Enthalpy of phase change materials as a function of temperature: Required accuracy and suitable measurement methods. **International Journal of Thermophysics**, v. 30, n. 4, p. 1257–1269, ago. 2009.

HALL, C. *et al.* Comparison of probabilistic jet fuel property models for the fuel screening and design. **Fuel**, v. 351, p. 128965, 1 nov. 2023.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HAYNES, William, M. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97th ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

HIBBERT, D. B. Systematic errors in analytical measurement results. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, p.25-35, 27 jul. 2007.

HIBBERT, D. B. Vocabulary of concepts and terms in chemometrics (IUPAC Recommendations 2016). **Pure and Applied Chemistry**, v. 88, n. 4, p. 407–443, 1 abr. 2016.

HRADECKÁ, I. *et al.* Rapid determination of diesel fuel properties by near-infrared spectroscopy. **Infrared Physics & Technology**, v. 119, p. 103933, 1 dez. 2021.

IATA. **Quarterly Air Transport Chartbook IATA Sustainability and Economics**. Disponível em: <<https://www.iata.org/en/publications/economics/reports/quarterly-air-transport-chartbook-q4-2024/>>. Acesso em: 20 abr. 2025.

IATA. **Industry Statistics - Fact sheet**. Disponível em: www.iata.org/en/iata-repository/pressroom/fact-sheets/industry-statistics/. Acesso em: 12 nov. 2023.

JCGM. **International vocabulary of metrology- Basic and general concepts and associated terms (VIM)**. 3. ed. Sèvres: Joint Committee for Guides in Metrology, 2012. 108 p. (JCGM 200:2012).

JOHNSON, K. J.; MORRIS, R. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L. Evaluating the predictive powers of spectroscopy and chromatography for fuel quality assessment. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 2, p. 727–733, mar. 2006.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. Studies in the history and development of Thermogravimetry. III The influence of Kotaro Honda and the Japanese school, **Journal of Thermal Analysis**, v.39, p. 97-118, 1993.

KELTON, K. F.; GREER, A. L. (ORGS.). **Nucleation in Condensed Matter - Application in materials and biology**. 1. ed. [S.l.: S.n.]. v. 15, 2010.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137–148, 1969.

KV, K. *et al.* Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis Differential Scanning Calorimetry: A Review. **Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 3, 2014.

LAB MANAGER. **Phase Technology Releases DFA-70Xi Diesel Fuel Analyzer**. Disponível em: <<https://www.labmanager.com/phase-technology-releases-dfa-70xi-diesel-fuel-analyzer-4754>>. Acesso em: 24 maio. 2025.

LI, K. *et al.* Simultaneous Rapid Detection of Multiple Physicochemical Properties of Jet Fuel Using Near-Infrared Spectroscopy. **ACS Omega**, v. 9, n. 14, p. 16138–16146, 9 abr. 2024.

- LIU, G. *et al.* Artificial neural network approaches on composition–property relationships of jet fuels based on GC–MS. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2551–2559, 1 nov. 2007.
- LLAMAS, A. *et al.* Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**, v. 102, p. 483–490, dez. 2012.
- LOIS, E.; GUPTA, A. K.; KEATING, E. L. Fuels. *In: Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 3. ed. San Diego: v. 6 p. 275–296.
- LOWN, A. L. *et al.* Cold flow properties for blends of biofuels with diesel and jet fuels. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 544–551, 2014.
- MA, W. *et al.* Fuel property modeling by high-speed gas chromatography coupled with partial least squares data analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1732, p. 465220, 13 set. 2024.
- MACKENZIE, R. C. De calore: Prelude to thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 73, n. 3, p. 251–306, 1 mar. 1984.
- MAHESHWARI, A. S.; CHELLANI, Jitendra G. Correlations for Pour Point and Cloud Point of middle and heavy distillates using density and distillation temperatures. **Fuel**, v. 98, p. 55–60, 1 ago. 2012.
- MANKA, J. S. Jet Fuel Low Temperature Operability. **SAE Technical Paper Series**, [S.l.: S.n.], 2002.
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1989.
- MAURICE, L.Q *et al.* Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**, v. 80, p. 747–756, 2001.
- MCDUGAL, J. N. *et al.* Assessment of Skin Absorption and Penetration of JP-8 Jet Fuel and Its Components. **Toxicological Sciences**, v.55, p. 247-255, 2000.
- MEHTA, J. M. *et al.* Evaluation of Chemical Functional Group Composition of Jet Fuels Using Two-Dimensional Gas Chromatography. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 3, p. 2294–2306, 2 fev. 2023.
- MOYNIHAN, C. T.; SHAHRIARI, M. R.; BARDAKCI, T. Thermal Analysis of Melting and Freezing of Jet and Diesel Fuels. **Thermochimica Acta**, v. 52, p. 131–141, 1982.
- NETO, B. De Barros; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de Quimiometria no Brasil. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401–1406, 2006.
- OGSTON, A. R. A Short History of Aviation Gasoline Development, 1903-1980. **SAE Transactions**, v. 90, p. 2587–2600, 1981.
- OTHMAN, A. R.; ZAIN, S. M.; LOW, K. H. Multivariate calibration strategy in simultaneous determination of temperature properties of petroleum diesel by near infrared spectrometry. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 30, n. 5, p. 237–245, 1 out. 2022a.
- PETROBRÁS. **Querosene de Aviação - Informações Técnicas**, 2001. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/documents/2677942/3190768/Manual%20de%20Querosene%20de%20Aviacao%202021.pdf/69d04190-1cb3-978c-160d-50eaff34c0d9?version=1.0&t=1691773218000&download=true>>. Acesso em: 20 abr. 2025.

PIRES, Anamaria P. P. *et al.* Chemical Composition and Fuel Properties of Alternative Jet Fuels. **BioResources**, v.13(2), p. 2632-2657, 20 fev. 2018.

RAJAGUKGUK, Y. V.; TOMASZEWSKA-GRAS, J. Advanced authenticity screening of commercial berry seed oils using full FTIR spectra and DSC curves coupled with chemometrics. **LWT**, v. 222, p. 117680, 15 abr. 2025.

RAJI, A.Muhammed *et al.* Thermal behaviour and combustion characteristics of JET A-1, HEFA-derived SAF and their blends for aeronautical applications. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 9, n. 8, p. 2159–2174, 8 abr. 2025.

RAND, Salvatore J.; VERSTUYFT, Allen W. Significance of Tests for Petroleum Products. **Significance of Tests for Petroleum Products: 9th Edition**, 1 dez. 2018.

RIZK, Nader K. **Fuel Atomization Effects on Combustor Performance**. In: 40th AIAA/ASME/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2004, Fort Lauderdale.

ROMANCZYK, Mark. Chemical compositional analysis of jet fuels: Contributions of mass spectrometry in the 21st century. **Mass Spectrometry Reviews**, v.43, p.345-368, 1 mar. 2024.

ROMEO, Giovanni. **Elements of Numerical Mathematical Economics with Excel**. 1.ed, Academic Press, 2019.

RUMIZEN, Mark A. Qualification of Alternative Jet Fuels. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, p.760713, 2 nov. 2021.

SHAO, Yitong *et al.* Comprehensive accurate prediction of critical jet fuel properties with multiple machine learning models. **Chemical Engineering Science**, v. 304, p. 121018, 1 fev. 2025.

SHI, Xiangpeng *et al.* Quantitative composition-property relationship of aviation hydrocarbon fuel based on comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry and flame ionization detector. **Fuel**, v. 200, p. 395–406, 15 jul. 2017.

STRIEBICH, R. C. *et al.* Estimation of select specification tests for aviation turbine fuels using fast gas chromatography (GC). **Energy and Fuels**, v. 19, n. 6, p. 2445–2454, nov. 2005.

UNITED KINGDOM. Ministry of Defence. **Defence Standard 91-091: Turbine fuel, aviation kerosene type, Jet A-1 – NATO code: F-35 – Joint Service Designation: AVTUR**. [S.I.]: Defence Equipment and Support, 2023. 55 p.

UNITED STATES. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **The Airliner Cabin Environment and the Health of Passengers and Crew**. Washington, D.C.: National Academies Press, 2002. Disponível em: <<https://nap.nationalacademies.org/catalog/10238/the-airliner-cabin-environment-and-the-health-of-passengers-and-crew>>. Acesso em: 03 mai. 2025.

VAN DOOREN, A. A.; MULLER, B. W. Influence of Experimental Variables on Curves in Differential Scanning Calorimetry. Part I. Study Design and Results of Calibration Checks. **Thermochimica Acta**, v. 49, p. 151–161, 1981.

VAN DOOREN, A. A.; MULLER, B. W. Effects of heating rate and particle size on temperatures and specific enthalpies in quantitative differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 54, p. 115–129, 1982.

- VERÍSSIMO, M. I. S. *et al.* Pour point prediction of biodiesel-ethanol blends by near-infrared spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v. 179, p. 106979, 1 dez. 2023.
- VOZKA, Petr *et al.* Jet fuel density via GC × GC-FID. **Fuel**, v. 235, p. 1052–1060, 1 jan. 2019.
- VOZKA, Petr; KILAZ, Gozdem. A review of aviation turbine fuel chemical composition-property relations. **Fuel**, v. 268, p. 117391, 15 mai.2020.
- VRTIŠKA, Dan *et al.* Prediction of HEFA content in jet fuel using FTIR and chemometric methods. **Fuel**, v. 236, p. 1458–1464, 15 jan. 2019a.
- VYAZOVKIN, Sergey. DSC to explore activation energy landscape of glass relaxation. **Thermochimica Acta**, v. 748, p. 179985, 1 jun. 2025.
- WATSON, E. S.; O'NEILL, M.J; JUSTIN, Joshua; BRENNER, Nathaniel. A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 7, p. 1233–1238, 1964.
- WELDON, Dwight G. Differential scanning calorimetry. **Journal of Protective Coatings and Linings**, v. 31, n. 6, p. 21–23, 2014.
- WESOEOWSKI, Marek. Thermal Analysis of Petroleum Products. **Thermochimica Acta**, v.46, n.1, p. 21-45, 1 jun. 1981.
- WEST, Zachary, J. *et al.* Investigation of Water Interactions with Petroleum-Derived and Synthetic Aviation Turbine Fuels. **Energy Fuels**, v. 32, n.2, p. 1166-1178, 12 jan.2018.
- WIDMOR, N. *et al.* Studies of Jet Fuel Freezing by Differential Scanning Calorimetry and Cold-Stage Microscopy. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 125, n. 1, p. 34–39, 1 jan. 2003.
- WILLIAMS, P. C.; NORRIS, K. **Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries**. 2nd ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 2001. 296 p.
- WOLD, Svante; SJÖSTRÖM, Michael; ERIKSSON, Lennart. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, n. 2, p. 109–130, 28 out. 2001.
- WONG, Tzu Tsung. Performance evaluation of classification algorithms by k-fold and leave-one-out cross validation. **Pattern Recognition**, v. 48, n. 9, p. 2839–2846, 1 set. 2015.
- ZABARNICK, Steven.; WIDMOR, Nikki. Studies of jet fuel freezing by differential scanning calorimetry. **Energy and Fuels**, v. 15, n. 6, p. 1447–1453, nov. 2001.
- ZABARNICK, Steven; WIDMOR, Nikki; VANGSNESS, Marlin. Studies of urea treatment on the low-temperature properties of jet fuel. **Energy and Fuels**, v. 16, n. 6, p. 1565–1570, nov. 2002.
- ZHAO, Yang *et al.* Proficiency testing for determination of formaldehyde in leather in China. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 279–285, 1 set. 2016.
- ZHAO, Yaohong *et al.* A Thermal Characteristics Study of Typical Industrial Oil Based on Thermogravimetric-Differential Scanning Calorimetry (TG-DSC). **Fire**, v. 7, n. 11, p. 401, 1 nov. 2024.

ANEXO A - PARÂMETROS DE QUALIDADE AVALIADOS NO QUEROSENE DE AVIAÇÃO BRASILEIRO

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	EI	ASTM
APARÊNCIA					
Aspecto	-	claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido	14954	-	D4176
Cor	-	Anotar	14921	-	D156 D6045
Partículas contaminantes, máx.	mg/L	1	-	IP 423	D5452
				IP 216	D2276
COMPOSIÇÃO					
Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015	-	IP 354	D3242
Aromáticos, máx.	% volume	25	14932	IP 156	D1319 D8267 D8305
	% volume	26,5	-	IP 436	D6379 D1266
Enxofre total, máx.	% massa	0,3	14533	IP 336	D2622 D4294 D5453
Enxofre mercaptídico, máx. ou	% massa	0,003	6298	IP 342	D3227
Ensaio Doctor	-	negativo	5275	IP 30	D4952
COMPONENTES NA EXPEDIÇÃO DA REFINARIA PRODUTORA					
Fração hidroprocessada	% volume	anotar	-	-	-
Fração severamente hidroprocessada	% volume	anotar	-	-	-
VOLATILIDADE					
Destilação			9619	IP 123 IP 406	D86 D2887 D7344 D7345
Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	°C	anotar			
10% vol. recuperados (T10), máx.	°C	205			
50% vol. recuperados (T50)	°C	anotar			
90% vol. recuperados (T90)	°C	anotar			
Ponto Final de Ebulição (PFE), máx.	°C	300			
Resíduo, máx.	% volume	1,5			
Perda, máx.	% volume	1,5			
Ponto de fulgor, mín.	°C	38	7974	IP 170 IP 523	D56 D93 D3828 D7236
Massa específica a 20°C	kg/m3	771,3 a 836,6	7148	IP 160	D1298

			14065	IP 365	D4052
FLUIDEZ					
Ponto de congelamento, máx. (11)	°C	- 47 (JET A-1) - 40 (JET A)	7975	IP 16 IP435 IP 529 IP 528	D2386 D5972 D7153 D7154
Viscosidade a 20°C negativos, máx.	mm²/s	8	10441	IP 71	D445 D7945 D7042
COMBUSTÃO					
Poder calorífico inferior, mín.	MJ/kg	42,8	-	IP 12	D4529 D3338 D4809
Ponto de fuligem, mín. ou	mm	25	11909	IP 598	D1322
Ponto de fuligem, mín. e	mm	18	11909	IP 598	D1322
Naftalenos, máx.	% volume	3	-	-	D1840 D8305
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre (2h a 100°C), máx.	-	1	14359	IP 154	D130
ESTABILIDADE					
Estabilidade térmica 2,5h - mín. 260°C			-	IP 323	D3241
queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25			
depósito no tubo - método visual	-	menor que 3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)			
depósito no tubo - método instrumental, máx.	-	85			
CONTAMINANTES					
Goma atual, máx.	mg/100 mL	7	14525	IP 540	D381
Chumbo, máx.	g/L	0,005	-	-	D3237
Índice de separação de água, MSEP			-	-	D3948
com dissipador de cargas estáticas, mín.	-	70			
sem dissipador de cargas estáticas, mín.	-	85			
CONDUTIVIDADE					
Condutividade elétrica	pS/m	50 a 600	-	IP 274	D2624
LUBRICIDADE					
Lubricidade, BOCLE, máx.	mm	0,85	-	-	D5001
ADITIVOS					
Antioxidante, máx.	mg/L	24	-	-	-
Desativador de metal (aditivação cumulativa), máx.	mg/L	2	-	-	-
Desativador de metal (aditivação cumulativa), máx.	mg/L	5,7	-	-	-

Dissipador de cargas estáticas (aditivação inicial), máx.	mg/L	3	-	-	-
Dissipador de cargas estáticas (aditivação cumulativa), máx.	mg/L	5	-	-	-
Inibidor de formação de gelo	% volume	0,07 a 0,15	-	-	-
Detector de vazamentos, máx.	mg/kg	1	-	-	-
Melhorador de lubricidade, máx.	mg/L	23	-	-	-