

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Camila Nunes Costa Corgozinho

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROFLUORIMÉTRICAS E
QUIMIOMÉTRICAS NA ANÁLISE DE BIODIESEL E DE SUAS
MISTURAS COM ÓLEO DIESEL**

Belo Horizonte

2009

Camila Nunes Costa Corgozinho

**UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROFLUORIMÉTRICAS E QUIMIOMÉTRICAS
NA ANÁLISE DE BIODIESEL E DE SUAS MISTURAS COM ÓLEO DIESEL**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais como requisito parcial
para obtenção do grau de Doutor em
Ciências – Química

Belo Horizonte

2009

Corgozinho, Camila Nunes Costa

Utilização de técnicas espectrofluorimétricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel / Camila Nunes Costa Corgozinho. 2009.

xx, 140 f. : il.

Orientador: Paulo Jorge Sanches Barbeira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1.Quimiometria - Teses 2.Óleo diesel - Teses 3. biodiesel - Teses 4. espectrofluorimetria - Teses 4.



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
 31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
 TEL.: 031 - 3409-5732
 FAX: 031 - 3409-5711
 E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



"Utilização de Técnicas Espectrofluorimétricas e Quimiométricas na Análise de Biodiesel e de suas Misturas com Óleo Diesel"

Camila Nunes Costa Corgozinho

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


 Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira - Orientador
 UFMG


 Prof. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
 UFES


 Prof. Maria Fernanda Pimentel
 UFPE


 Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes
 UFMG


 Profa. Clésia Cristina Nascentes
 UFMG

Belo Horizonte, 11 de agosto de 2009.

Aos meus pais, meus grandes mestres.

Agradecimentos

Agradeço a Deus a vida, a saúde, as oportunidades... As possibilidades de acertar e de errar, e de aprender em ambas as situações. Por ter tido lições que vão muito além da química...

Aos meus pais, exemplos que procuro seguir, por todo o amor que me dedicam, pela confiança que depositam em mim e por serem guardiães da minha felicidade.

Aos meus irmãos, por compartilharem todos os momentos, de alegria, de muito trabalho, de jogar conversa fora...

Ao Carlos, por sua presença constante, dando apoio e incentivo. Por ler meus textos com dedicação. Pelo amor, carinho, otimismo, e por encher a minha vida de alegria.

Ao Professor Paulo Jorge, pela orientação criteriosa, por estar sempre disposto a discutir o trabalho, me fazendo pensar criticamente e incentivando meu crescimento profissional. Obrigada por acreditar em mim e me “ensinar a pescar”.

Aos Professores Vânia, Isabel e Valmir, pela valiosa contribuição em vários aspectos: discutindo o trabalho, dando sugestões, consultorias em informática, apoio logístico...

Às Professoras Clésia e Isabel, pelas discussões na etapa final do trabalho.

À Mariana, pela ajuda com os experimentos, que realizou com rigor e dedicação.

Aos amigos do LEC, cuja amizade foi construída entre um café e uma brincadeira, pelos inesquecíveis momentos de descontração e conversas filosóficas, ou nem tão filosóficas assim... Pela compreensão e apoio nos momentos difíceis e pelas boas risadas do dia-a-dia.

A toda a equipe do laboratório, pelos ensaios realizados, pelas compras, pela infraestrutura disponibilizada... Tantos anos de convivência vão deixar saudades.

Ao LEC, à Fapemig e ao CNPq, cada qual a seu tempo, pelo apoio financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ÓLEO DIESEL	1
1.2. ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS AO ÓLEO DIESEL	7
1.3. BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO AO ÓLEO DIESEL	10
1.3.1. <i>Síntese de Biodiesel – Reação de Transesterificação</i>	10
1.3.2. <i>Utilização de Biodiesel como Combustível Misturado ao Óleo Diesel</i>	11
1.4. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO MOLECULAR OU ESPECTROFLUORIMETRIA	13
1.4.1. <i>Espectrofluorimetria Convencional</i>	13
1.4.2. <i>Espectrofluorimetria de Varredura Sincronizada (EVS)</i>	13
1.4.3. <i>Espectrofluorimetria Aplicada à Análise de Óleos e Derivados de Petróleo</i>	17
1.5. QUIMIOMETRIA	18
1.5.1. <i>A organização dos Dados</i>	19
1.5.2. <i>Preprocessamento dos Dados</i>	20
1.5.3. <i>Análise Multivariada de Dados</i>	22
1.6. OBJETIVOS	29
2. MATERIAIS E MÉTODOS	30
2.1. AMOSTRAS	30
2.2. EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS	31
2.3. SOFTWARES	33

2.4. TRATAMENTO QUIMIOMÉTRICO DOS DADOS	33
3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	34
3.1. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE AMOSTRAS DE DIESEL E BIODIESEL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	34
3.2. DEFINIÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE EXCITAÇÃO (λ_{EX}) DE AMOSTRAS DE DIESEL E BIODIESEL UTILIZANDO MATRIZ DE EMISSÃO-EXCITAÇÃO (EEM).....	37
3.3. DEFINIÇÃO DO MELHOR $\Delta\lambda$ PARA ESPECTROFLUORIMETRIA SINCRONIZADA	43
4. DETERMINAÇÃO DA ORIGEM, TIPO E COMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL.....	46
4.1. INTRODUÇÃO.....	46
4.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	49
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.4. CONCLUSÃO.....	62
5. QUANTIFICAÇÃO DE BIODIESEL NAS MISTURAS COM ÓLEO DIESEL	63
5.1. INTRODUÇÃO.....	63
5.2. PARTE EXPERIMENTAL.....	68
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.4. CONCLUSÃO.....	88
6. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM AMOSTRAS DE BX. 89	89
6.1. INTRODUÇÃO.....	89
6.2. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÓLEO RESIDUAL NOS RESULTADOS DE ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DE AMOSTRAS DE B2.....	91
6.2.1. <i>Objetivo</i>	92
6.2.2. <i>Parte Experimental</i>	92

6.2.3. Resultados e Discussões	92
6.2.4. Conclusão	95
6.3. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE B2 POR ÓLEO RESIDUAL	96
6.3.1. Objetivo	96
6.3.2. Parte Experimental	96
6.3.3. Resultados e Discussões	97
6.3.4. Conclusão	109
6.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE B3 POR QUEROSENE E ÓLEO VEGETAL	110
6.4.1. Objetivo	110
6.4.2. Parte Experimental	110
6.4.3. Resultados e Discussões	111
6.4.4. Conclusão	126
7. CONCLUSÕES GERAIS	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Parâmetros de qualidade monitorados nas amostras de diesel brasileiras	4
Tabela 1.2: Estrutura química de alguns ácidos graxos comuns.....	8
Tabela 1.3: Composição química de alguns óleos vegetais e do sebo bovino	9
Tabela 1.4: Propriedades de óleo vegetal, biodiesel e diesel.....	11
Tabela 2.1: Normas técnicas e equipamentos utilizados para a realização dos ensaios físico-químicos.....	32
Tabela 3.1: Comprimentos de onda de absorvância máxima para amostras de diesel e biodiesel.....	35
Tabela 3.2: Comprimentos de onda de excitação que produziram máxima intensidade de emissão para amostras de diesel metropolitano.....	40
Tabela 3.3: Comprimentos de onda de excitação que produziram máxima intensidade de emissão para amostras de diesel interior.....	40
Tabela 3.4: Comprimentos de onda de excitação que produziram máxima intensidade de emissão para amostras de biodiesel.....	41
Tabela 3.5: Total de amostras utilizadas na determinação de $\Delta\lambda$, por tipo e origem.....	43
Tabela 3.6: Valores de $\Delta\lambda$ que fornecem intensidade de emissão sincronizada máxima para as amostras de óleo diesel e de B2 de diferentes refinarias.....	44
Tabela 4.1: Número de amostras, por tipo e origem, utilizadas para a análise de componentes principais.....	50
Tabela 4.2: Número de amostras, por tipo, utilizadas para a análise de componentes principais do conjunto da REGAP.....	50
Tabela 4.3: Número de componentes principais, variância explicada e variância acumulada para os modelos M1 e M2.....	54
Tabela 4.4: Número de componentes principais, variância explicada e variância acumulada para o modelo REGAP.....	60

Tabela 5.1: Dados dos modelos de calibração para misturas de biodiesel com diesel – modo convencional.....	83
Tabela 5.2: Dados dos modelos de calibração para misturas de biodiesel com diesel – modo sincronizado.	84
Tabela 5.3: Valores de F tabelado (F_{tab}) e F calculados (F_{calc}) para a comparação dos valores de RMSEP.	85
Tabela 5.4: Concentrações previstas, a partir de modelos com dados centrados na média, do teor de biodiesel de soja com sebo e de girassol nas misturas com óleo diesel para os conjuntos de validação externa.....	86
Tabela 5.5: Concentrações previstas, a partir de modelos com dados centrados na média, do teor de biodiesel de palma, de soja e de algodão nas misturas com óleo diesel para os conjuntos de validação externa.....	87
Tabela 6.1: Resultados dos ensaios físico-químicos para a amostra de B2 pura e suas misturas com óleo residual.	94
Tabela 6.2: Classificação das amostras por LDA.	103
Tabela 6.3: Parâmetros dos modelos PLS.	104
Tabela 6.4: Concentrações previstas do teor de óleo residual em B2 para o conjunto de validação externa.....	107
Tabela 6.5: Resultados de RMSEP, coeficientes de correlação e erros médios relativos para a previsão do teor de óleo residual das amostras do conjunto de validação.	108
Tabela 6.6: Parâmetros dos modelos PLS.	119
Tabela 6.7: Valores do parâmetro F para a comparação das variâncias (RMSEC) dos modelos de calibração.	122
Tabela 6.8: Concentrações previstas do teor de querosene em B3 para o conjunto de validação externa.....	123
Tabela 6.9: Concentrações previstas do teor de óleo vegetal em B3 para o conjunto de validação externa.....	124

Tabela 6.10: Resultados de RMSEP e coeficientes de correlação para valores previstos vs. valores de referência obtidos para o conjunto de previsão.	125
Tabela 6.11: Valores do parâmetro F para a comparação das variâncias (RMSEP) dos conjuntos de validação.	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Cadeias carbônicas típicas do óleo diesel	1
Figura 1.2: Volume nacional de vendas de combustíveis automotivos no período de 2000 a 2008	3
Figura 1.3: Porcentagem de amostras não-conformes analisadas pelo PMQC, por ano e tipo de combustível	5
Figura 1.4: Estrutura química de um triglicerídeo.....	7
Figura 1.5: Equação geral da reação de transesterificação.....	11
Figura 1.6: Efeito de simplificação espectral da espectrofluorimetria sincronizada.	16
Figura 1.7: (a) Espectros de excitação e emissão do tetraceno. (b) Sinal de fluorescência sincronizada do tetraceno ¹	16
Figura 1.8: Organização dos dados em uma matriz X.....	19
Figura 1.9: Distribuição de variáveis em torno dos eixos cartesianos a) dados originais b) dados centrados na média.....	20
Figura 1.10: Representação da decomposição da matriz de dados originais em matrizes escores, pesos e resíduos.	24
Figura 2.1: Região de amostragem e localização das refinarias próximas (pontos numerados). (1) REGAP, (2) REDUC, (3) Manguinhos, (4) REPLAN, (5) RECAP, (6) RPBC, (7) REVAP, (8) RLAM.....	31
Figura 3.1: Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis das amostras de diesel e de biodiesel.	35
Figura 3.2: Espectro de absorvância do corante Vermelho Sudan em tolueno (20 mg L ⁻¹), utilizado na coloração do óleo diesel interior.....	36
Figura 3.3: Gráfico de Excitação-Emissão de uma amostra de óleo diesel metropolitano...	38
Figura 3.4: Diagrama de superfície correspondente à intensidade de emissão de uma amostra de óleo diesel metropolitano.	38

Figura 3.5: Gráfico de Excitação-Emissão de uma amostra de óleo diesel interior.	39
Figura 3.6: Diagrama de superfície correspondente à intensidade de emissão de uma amostra de óleo diesel interior.	39
Figura 3.7: Estrutura química do gossipol.	41
Figura 3.8: Espectros de emissão molecular obtidos no modo convencional utilizando comprimento de onda de excitação de 430 nm.	42
Figura 4.1: Origens das 2838 amostras de óleo diesel analisadas pelo Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis – ANP na região leste do Estado de Minas Gerais no ano de 2008	47
Figura 4.2: Espectros de emissão molecular fluorescente, obtidos no modo convencional, de amostras representativas das refinarias RLAM, REPLAN, REDUC, REVAP e REGAP. .	52
Figura 4.3: Espectros de emissão molecular fluorescente, obtidos no modo sincronizado, de amostras representativas das refinarias RLAM, REPLAN, REDUC, REVAP e REGAP.	52
Figura 4.4: Espectros de emissão molecular fluorescente de amostras de óleo diesel interior e metropolitano, obtidos nos modos convencional e sincronizado. (a- metropolitano sincronizado, b- interior sincronizado, c- metropolitano convencional, d- interior convencional).....	53
Figura 4.5: Espectros de emissão molecular fluorescente de amostras de óleo diesel puro (B0) e de sua mistura com 2 % v/v de biodiesel (B2) obtidos nos modos convencional e sincronizado. (a- B2 sincronizado, b- B0 sincronizado, c- B0 convencional, d- B2 convencional).....	53
Figura 4.6: Gráficos dos escores obtidos para a classificação, por tipo (interior e metropolitano), de amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A) e no modo sincronizado (B). (▼) interior, (●) metropolitano.	55
Figura 4.7: Gráficos dos escores obtidos para a classificação, por composição (B0 e B2), de amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A) e no modo sincronizado (B). (▼) B0, (●) B2.	56

Figura 4.8: Gráficos dos escores obtidos para a classificação, por refinaria, de amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A) e no modo sincronizado (B). (●) REGAP, (■) REDUC, (►) REVAP, (◆) RLAM, (▲) REPLAN.....	57
Figura 4.9: Gráficos dos pesos obtidos para as amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A, B e C) e no modo sincronizado (D, E e F).....	58
Figura 4.10: Gráfico dos escores das três primeiras componentes principais obtidas para as amostras da REGAP analisadas por EVS. (●) amostras antigas, (▲) amostras novas.....	59
Figura 4.11: Gráficos dos pesos obtido para as amostras de óleo diesel da REGAP analisadas no modo sincronizado.....	61
Figura 4.12: Espectros de emissão molecular, obtidas no modo sincronizado, das amostras de óleo diesel metropolitano da REGAP. (A) B0 (B) B2.....	61
Figura 4.13: Espectros de emissão molecular, obtidas no modo sincronizado, das amostras de óleo diesel interior da REGAP. (A) B0 (B) B2.....	62
Figura 5.1: Matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil no mês de abril de 2009 ^l	63
Figura 5.2: Parâmetros fora da especificação para as amostras de B3 analisadas no período de março a maio de 2009	65
Figura 5.3: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430 \text{ nm}$), do biodiesel de soja com sebo (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).....	70
Figura 5.4: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430 \text{ nm}$), do biodiesel de girassol (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).....	70
Figura 5.5: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430 \text{ nm}$), do biodiesel de palma (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).....	71
Figura 5.6: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430 \text{ nm}$), do biodiesel de soja (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).....	71
Figura 5.7: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430 \text{ nm}$), do biodiesel de algodão (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).....	72

- Figura 5.8:** Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de soja com sebo (B) e das suas misturas com óleo diesel (A). 73
- Figura 5.9:** Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de girassol (B) e das suas misturas com óleo diesel (A). 73
- Figura 5.10:** Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de palma (B) e das suas misturas com óleo diesel (A). 74
- Figura 5.11:** Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de soja (B) e das suas misturas com óleo diesel (A). 74
- Figura 5.12:** Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de algodão (B) e das suas misturas com óleo diesel (A). 75
- Figura 5.13:** Espectros de absorvância das amostras de biodiesel de algodão (a), soja (b), palma (c), soja com sebo (d) e girassol (e). 77
- Figura 5.14:** Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja com sebo analisadas no modo convencional. (\blacktriangle) intensidades devido ao efeito de diluição ; (\bullet) intensidades observadas. 78
- Figura 5.15:** Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja analisadas no modo convencional. (\blacktriangle) intensidades devido ao efeito de diluição ; (\bullet) intensidades observadas. 78
- Figura 5.16:** Efeito de diluição sobre λ_{EM} de 475 nm para as misturas contendo biodiesel de algodão analisadas no modo convencional. (\blacktriangle) intensidades devido ao efeito de diluição ; (\bullet) intensidades observadas. 79
- Figura 5.17:** Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja com sebo analisadas no modo sincronizado. (\blacktriangle) intensidades devido ao efeito de diluição ; (\bullet) intensidades observadas. 79
- Figura 5.18:** Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja analisadas no modo sincronizado. (\blacktriangle) intensidades devido ao efeito de diluição ; (\bullet) intensidades observadas. 79

Figura 5.19: Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de algodão analisadas no modo sincronizado. (▲) intensidades devido ao efeito de diluição ; (●) intensidades observadas.	80
Figura 5.20: Valores de RMSEP dos modelos de calibração construídos a partir de espectros sincronizados centrados na média (▲) e normalizados pela intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo (●). A- soja com sebo, B- girassol, C- palma, D- Soja e E- algodão.	82
Figura 6.1: Curvas de destilação para a amostra de B2 pura e de suas misturas com óleo residual.	93
Figura 6.2: Resultados dos ensaios físico-químicos para a amostra de B2 pura e suas misturas com óleo residual.	95
Figura 6.3: Espectros de fluorescência sincronizada de óleo residual puro (a) B2 (b) e óleo diesel (c) usando um $\Delta\lambda$ de 40 nm.	98
Figura 6.4: Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis de amostras de biodiesel de soja (a), óleo residual (b) e óleo diesel (c).	99
Figura 6.5: Intensidades SFS correspondentes aos picos I e II em função da concentração de óleo residual adicionada para diferentes amostras de B2. ▲) amostra 1, ●) amostra 2, ■) amostra 3.	99
Figura 6.6: Escores das componentes principais PC1, PC4 e PC5 dos espectros de emissão sincronizada de B2 (●), óleo diesel (◆) e misturas de B2 com óleo residual (■).	101
Figura 6.7: Gráfico dos pesos das duas primeiras componentes principais para amostras de B2 e suas misturas com óleo residual.	102
Figura 6.8: Concentrações reais e previstas para as amostras dos conjuntos de calibração. (A = NP, B = NB, C = NSP).	105
Figura 6.9: Concentrações reais e previstas para as amostras do conjunto de validação externa. (A = NP, B = NB, C = NSP).	109

Figura 6.10: Espectros de emissão convencional (A) e sincronizada (B) de amostras de B3.....	112
Figura 6.11: Espectros de emissão convencional (A) e sincronizada (B) de amostras de querosene, óleo residual e óleo vegetal.....	112
Figura 6.12: Escores da primeira componente principal para amostras de B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■). A- modo convencional; B- modo sincronizado.....	113
Figura 6.13: Escores das duas primeiras componentes principais para amostras de B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■). A- modo convencional; B- modo sincronizado.....	114
Figura 6.14: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da primeira componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo convencional. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■);(●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual.....	115
Figura 6.15: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da segunda componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo convencional. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■);(●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual.....	115
Figura 6.16: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da primeira componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo sincronizado. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■);(●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual.....	116
Figura 6.17: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da segunda componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo sincronizado. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■);(●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas.....	117

Figura 6.18: Gráficos dos escores das duas primeiras componentes principais para amostras de B3 e B3 adulteradas. A- modo convencional; B- modo sincronizado. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■); (●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas. 118

Figura 6.19: Relações entre os valores reais e os valores previstos para as concentrações de querosene em amostras de B3, calculados pelos modelos de calibração. A) Q1; B) Q2; C) Q3; D) Q4. (●) amostras do conjunto de calibração; (▼) amostras do conjunto de previsão; (—) reta ajustada; (—) bissetriz do quadrante. 120

Figura 6.20: Relações entre os valores reais e os valores previstos para as concentrações de óleo vegetal em amostras de B3, calculados pelos modelos de calibração. A) OV1; B) OV2; C) OV3; D) OV4. (●) amostras do conjunto de calibração; (▼) amostras do conjunto de previsão; (—) reta ajustada; (—) bissetriz do quadrante. 121

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANN	Redes Neurais Artificiais
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BX	Mistura de óleo diesel com biodiesel em que X representa o teor de biodiesel em % (v/v)
B0	Óleo diesel puro
B100	Biodiesel puro
B2	Mistura contendo 2 % (v/v) de biodiesel e 98 % (v/v) de óleo diesel
B3	Mistura contendo 3 % (v/v) de biodiesel e 97 % (v/v) de óleo diesel
CO	Monóxido de carbono
EEM	Matriz de Excitação e Emissão, do inglês – <i>Excitation Emission Matrix</i>
ER	Erro Relativo
EVS	Espectrofluorimetria de Varredura Sincronizada
FTIR-ATR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Total Atenuada
FTIR-MID	Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier
FTIR-NIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier
HCA	Análise de Clusters Hierárquicos, do inglês – <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
HPAs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês – <i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
KNN	K-Vizinho mais Próximo, do inglês - <i>K-Nearest Neighbor</i>
LDA	Análise de Discriminantes Lineares, do inglês - <i>Linear Discriminant Analysis</i>
LEC	Laboratório de Ensaio de Combustíveis
MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
NB	Normalizado pelo Branco
NIPALS	Mínimos Quadrados Parciais Não Linear Interativo, do inglês – <i>Nonlinear Iterative Partial Least Squares</i>
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
NP	Não Preprocessado
NSP	Normalizado pelo Segundo Pico
OSC	Correção de Sinal Ortogonal, do inglês - <i>Orthogonal Signal Correction</i>
PC	Componente Principal, do inglês – <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês – <i>Principal Components Analysis</i>
PCR	Regressão por Componentes Principais, do inglês – <i>Principal Components Regression</i>
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, do inglês – <i>Partial Least Squares</i>
PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis
RPBC	Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão – Cubatão/SP
RECAP	Refinaria de Capuava – Mauá/SP
REDUC	Refinaria Duque de Caxias – Duque de Caxias/RJ

REGAP	Refinaria Gabriel Passos – Betim/MG
REPLAN	Refinaria do Planalto Paulista – Paulínia/SP
REVAP	Refinaria Henrique Lage – São José dos Campos/SP
RLAM	Refinaria Landulpho Alves – São Francisco do Conde/BA
RMSEC	Raiz Quadrada dos Erros Médios Quadrados da Calibração, do inglês – Root Mean Square Error of Calibration
RMSECV	Raiz Quadrada dos Erros Médios Quadrados da Validação Cruzada, do inglês – Root Mean Square Error of Cross Validation
RMSEP	Raiz Quadrada dos Erros Médios Quadrados da Previsão, do inglês – Root Mean Square Error of Prediction
SIMCA	Soft Independent Modelling of Class Analogy
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

RESUMO

Visando aumentar o percentual de biocombustíveis na matriz energética nacional, o biodiesel tem sido obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel desde janeiro de 2008, sendo o teor atual igual a 3 % (v/v). Entretanto, apesar das ações de monitoramento e fiscalização, amostras de B3 com parâmetros de qualidade fora da especificação têm sido comercializadas. Dentre as não conformidades destacam-se o teor de biodiesel diferente do estabelecido e alterações nos parâmetros físico-químicos, que podem ter sido causadas por diversos fatores, entre eles a adulteração. O método utilizado para a quantificação de biodiesel nas misturas com o diesel não é adequado para se afirmar que a mistura contém realmente biodiesel e os ensaios realizados não são suficientes para detectar adulterações. Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método analítico simples e de baixo custo para a quantificação de biodiesel nas misturas com óleo diesel e a detecção de adulterações aliando a calibração multivariada à espectrofluorimetria. O método proposto possibilitou a separação das amostras de óleo diesel puras das suas misturas com biodiesel e, ainda, das amostras adulteradas com querosene, óleo vegetal ou óleo residual. A quantificação de biodiesel nas misturas com óleo diesel na faixa de 0,40 a 19,00 % (v/v) foi realizada com erros de previsão inferiores a 0,6% (v/v). Na faixa de 4,50 a 20,00 % (v/v) o erro médio relativo foi inferior a 4%. Para a quantificação das adulterações, os erros médios relativos foram iguais a 3 % para misturas com querosene, 4 % com óleo residual e 6 % para óleo vegetal. O método é simples, rápido, não requer pré-tratamento das amostras e pode ser realizado *in loco*, apresentando baixo custo e boa exatidão.

ABSTRACT

In order to increase the percentage of biofuels in the national energy source, biodiesel has been compulsory added to diesel oil since January 2008, current content being 3 % (v/v). However, in spite of fiscalization and monitoring actions, samples of B3 with quality parameters out of specification have been marketed. Among the nonconformities, the most common are out of specification biodiesel content and alteration of physiochemical parameters, which might be caused by several factors, such as adulteration. The method used to quantify biodiesel in diesel mixtures is not appropriate to confirm that the mixture actually contains biodiesel, and the assays carried out are not enough to detect adulterations. In view of this, the objective of this work was to develop a low cost and simple analytical method for biodiesel quantification in mixtures with diesel oil and the detection of adulterations, combining multivariate calibration and spectrofluorimetry. The proposed method enabled the separation of pure diesel oil samples from their mixtures with biodiesel and even from samples adulterated with kerosene, vegetable oil, or residual oil. The quantification of biodiesel in diesel oil mixtures ranging from 0.40 to 19.00 % (v/v) was carried out with forecasting errors under 0.6 % (v/v). In the 4.50 to 20.00 % (v/v) range, the relative mean error was below 4 %. For the quantification of adulterations, the relative mean errors were equal to 3 % for mixtures with kerosene, 4 % with residual oil and 6 % for vegetable oil. The method is simple, fast, does not require samples pretreatment and may be carried out *in loco*, presenting low cost and accuracy.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Óleo Diesel

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído principalmente por hidrocarbonetos saturados (parafínicos), insaturados (olefínicos) e aromáticos. As cadeias carbônicas são formadas principalmente por 10 a 19 átomos de carbono (Figura 1.1) sendo, portanto, um combustível mais “pesado” que a gasolina. A faixa de temperatura de ebulição do óleo diesel varia de 180 a 370 °C, aproximadamente ^[1,2].

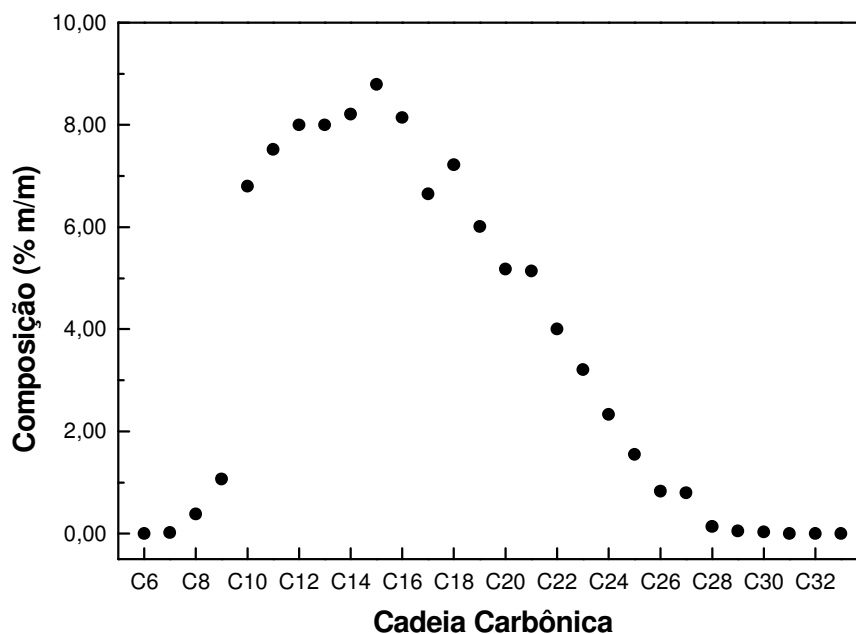


Figura 1.1: Cadeias carbônicas típicas do óleo diesel ^[1].

Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas frações provenientes das etapas de processamento do petróleo bruto. As proporções destes componentes são ajustadas de forma a enquadrar o produto dentro das especificações e garantir um bom desempenho do motor.

Podem fazer parte do óleo diesel as seguintes frações ^[2]:

- nafta pesada;
- querosene;

-
- diesel leve;
 - diesel pesado;
 - gasóleo leve de vácuo, dependendo de sua qualidade e/ou da refinaria;
 - óleo leve de reciclo, proveniente de unidade de craqueamento catalítico fluido, hidrohidratado ou não;
 - nafta pesada produzida em unidade de coqueamento retardado;
 - gasóleo leve e médio, produzidos em unidade de coqueamento retardado, após serem hidrotratados.

No Brasil, dois tipos de óleo diesel automotivo são comercializados nos postos revendedores. O óleo diesel metropolitano, com até 500 mg kg^{-1} de enxofre, comercializado nos grandes centros urbanos e o óleo diesel interior, com até 1800 mg kg^{-1} de enxofre, disponível nas demais regiões ^[3,4]. O óleo diesel interior é marcado com um corante vermelho, para distingui-lo visualmente do metropolitano ^[3].

O volume de óleo diesel comercializado no Brasil é bastante significativo chegando a representar 54 % do total de combustíveis automotivos (álcool, gasolina e diesel) consumidos no ano de 2008 ^[5]. Esse elevado consumo se justifica porque a malha rodoviária representa o principal meio de transporte de cargas do país.

Dados estatísticos sobre comercialização de combustíveis ^[5] da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) indicam um consumo crescente de óleo diesel, conforme apresentado na Figura 1.2. Este consumo é mais significativo nas regiões Sudeste e Sul, devido à maior concentração de indústrias, e menos significativo na região Norte.

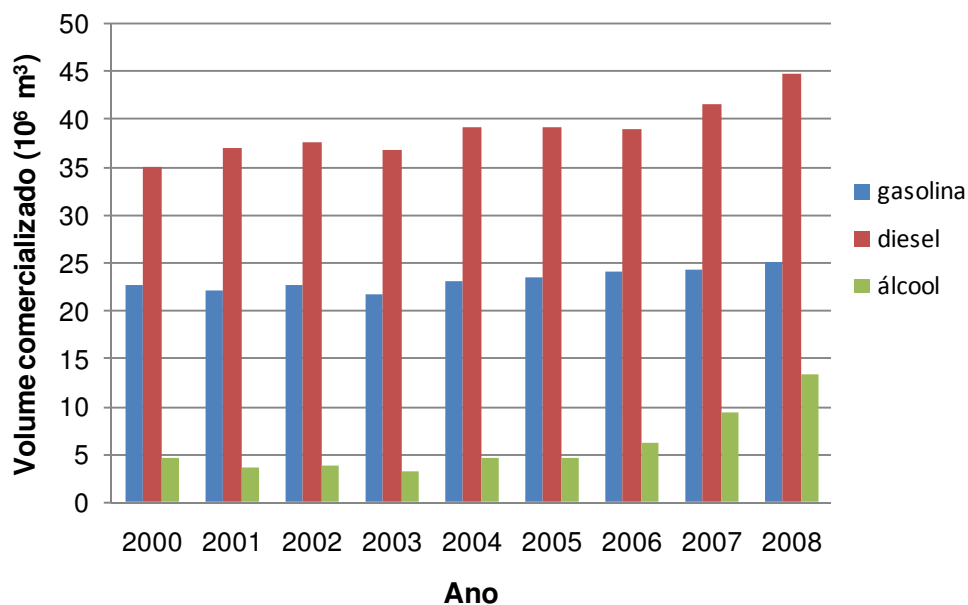


Figura 1.2: Volume nacional de vendas de combustíveis automotivos no período de 2000 a 2008 ^[5].

Algumas características do óleo diesel devem ser monitoradas, pois estão relacionadas com a qualidade e a estocagem do combustível, com o funcionamento do motor e com as emissões da combustão.

A qualidade do diesel comercializado é avaliada utilizando-se procedimentos normalizados (Normas ABNT e/ou ASTM), conforme Resolução ANP N^o 15, de 2006 ^[3], e os limites estabelecidos devem ser respeitados para que o combustível seja considerado conforme, ou seja, adequado para consumo. As normas técnicas indicadas para a realização dos ensaios e os limites recomendados pela ANP são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Parâmetros de qualidade monitorados nas amostras de diesel brasileiras [3].

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT (NBR)	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual	
Cor		-	Vermelho	Visual	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0	14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel	% vol.	2,0	2,0	Espectrometria de Infra-vermelho	
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	1800	14875 14533	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			9619	D 86
10 % vol., recuperados		Anotar			
50 % vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0			
85 % vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
90 % vol., recuperados		Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 865	820 a 880	7148 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		7974 14598	D 56 D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0		10441	D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	-		14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín.	-	42		-	D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10 % finais da destilação, máx.	% m/m	0,25		14318	D 524
Cinzas, máx.	% m/m	0,010		9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1		14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	% v/v	0,05		14647	D 1796

O Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC), realizado pela ANP, aponta uma diminuição das não-conformidades dos combustíveis automotivos desde 2003 ^[6], como pode ser observado na Figura 1.3. Entretanto, problemas relacionados à qualidade ainda são observados. Do total de amostras analisadas no ano de 2008, 2,3 % estavam fora da especificação ^[6]. No mês de abril de 2009 este índice foi de 2 %, sendo que o óleo diesel foi o combustível com maior percentual de não conformidades (2,4 %) ^[6].

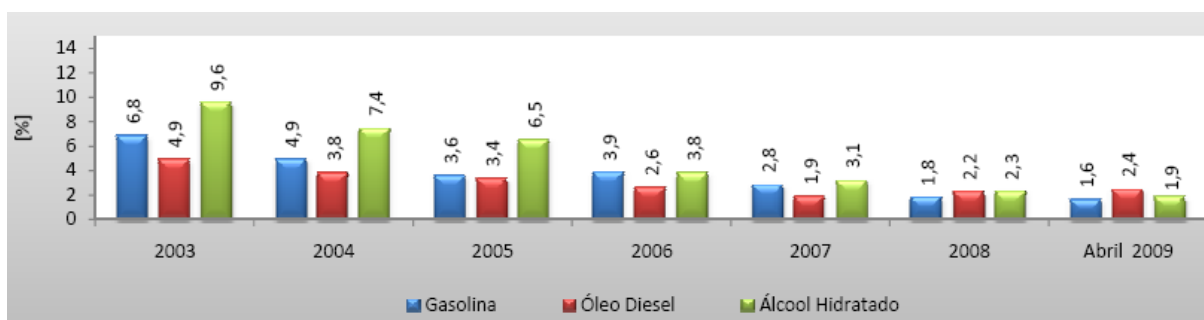


Figura 1.3: Porcentagem de amostras não-conformes analisadas pelo PMQC, por ano e tipo de combustível ^[6].

O principal parâmetro fora de especificação nas amostras de óleo diesel foi o aspecto da amostra ^[6]. Os outros parâmetros fora da especificação incluem teor de biodiesel, ponto de fulgor, teor de enxofre e cor ASTM.

As não-conformidades podem ser causadas por adulterações, por contaminações ou por processos naturais. Por exemplo, sob algumas condições, a fração do óleo diesel hidrocraqueada muda de cor, de castanho incolor para marrom escuro, depois de vários dias estocado, devido à oxidação. Esta degradação não é geralmente acompanhada de alteração nas outras propriedades físico-químicas ^[7] e nem representa uma adulteração, mas caracteriza uma não-conformidade.

Por outro lado, nem toda adulteração gera uma alteração significativa nos parâmetros físico-químicos, a ponto de tornar a amostra não-conforme. Neste caso ela é dita atípica, ou seja, possui perfil diferente da maioria das amostras.

Tanto para as amostras não-conformes quanto para as atípicas é difícil provar se houve uma adulteração e em que etapa ela ocorreu.

Trabalhos realizados pelo grupo de Química de Combustíveis, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) mostram que 20,6 %, de um universo de 1415 amostras coletadas no ano de 2008, apresentaram atipicidade em um ou mais parâmetros ^[8].

O comportamento atípico pode ter duas possíveis causas: amostras com origens distintas (refinarias diferentes) ou adulterações planejadas com a adição controlada de solventes com o intuito de manter o produto obtido dentro das especificações legais vigentes ^[9].

No sudeste da Ásia a adulteração de produtos de petróleo, principalmente diesel, tem sido um sério problema ^[10-13]. Na Índia, grupos de pesquisadores vêm estudando técnicas analíticas para a detecção de adulteração de óleo diesel ^[11,13]. Os principais produtos utilizados para adulterar são querosene e cicloexano, dentre outros.

No Brasil, a adulteração de gasolina tem sido mais divulgada pela mídia. Entre outras formas de adulteração, a prática mais comum é a adição de álcool etílico, anidro ou não, em teores acima do especificado.

Prática semelhante pode ocorrer com o diesel, no caso da mistura com o biodiesel. A comercialização da mistura foi autorizada no Brasil a partir de 2005 e será abordada com maiores detalhes adiante. Num mercado com precedentes, a adição fraudulenta de óleo não esterificado pode vir a acontecer, inclusive, e principalmente, a adição de óleos residuais, como o óleo usado para fritura.

1.2. Óleos Vegetais como Combustíveis Alternativos ao Óleo Diesel

A busca por fontes de energia alternativas e renováveis tem sido assunto de interesse em todo o mundo.

Óleos vegetais foram investigados como combustível para motores do ciclo diesel muito antes da crise energética dos anos 70 e, nos primeiros anos da década de 80, o interesse por combustíveis alternativos aumentou ^[14,15].

Rudolf Diesel (1858-1913), o inventor do motor diesel, citou em seu livro *Die Entstehung des Dieselmotors* (O Surgimento das Máquinas Diesel) a utilização de óleo de amendoim em uma de suas máquinas. Tal uso se deu durante a Exposição Universal de Paris de 1900 e observou-se que o consumo de óleo vegetal resultou em um aproveitamento de calor literalmente idêntico ao do petróleo ^[14].

Vários tipos de óleos vegetais têm sido investigados, como óleos de soja, palma, girassol, milho e canola, entre outros, mas cada país tem dado importância a um tipo, de acordo com o clima e as condições do solo da região.

Os óleos vegetais são formados por 90 a 98 % de triglicerídeos e pequena quantidade de mono e diglicerídeos ^[16], além de ácidos graxos, fosfolipídios, esteróis, água e algumas impurezas ^[15]. Os triglicerídeos são ésteres formados a partir de três moléculas de ácidos graxos e uma de glicerol. Na Figura 1.4 pode-se ver uma estrutura típica de um triglicerídeo.

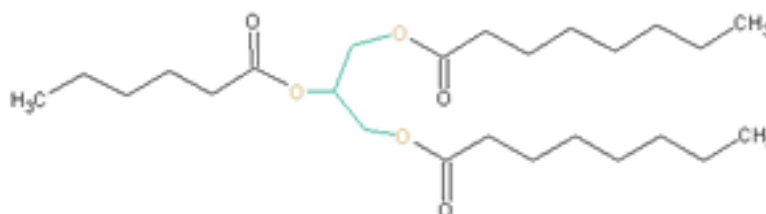


Figura 1.4: Estrutura química de um triglicerídeo.

Os ácidos graxos formadores do triglicerídeo normalmente contêm número par de átomos de carbono, dispostos linearmente e podem apresentar ou não insaturações ^[17]. As insaturações, quando presentes, estão localizadas de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico) na cadeia, a partir do carbono de número 9, separadas por um grupo $-CH_2-$. As três moléculas de ácidos graxos formadoras do triglicerídeo podem ser diferentes.

Na Tabela 1.2 são apresentadas as fórmulas químicas comuns de alguns ácidos graxos.

Tabela 1.2: Estrutura química de alguns ácidos graxos comuns ^[16].

Ácido graxo	Nome sistemático	Estrutura	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Araquídico	Eicosanóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behênico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignocérico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oléico	cis-9-Octadecenóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoléico	cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúcico	Cis-13-Docosenóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

Os teores dos ácidos graxos mais comuns em alguns tipos de óleos vegetais são apresentados na Tabela 1.3.

A elevada massa molar dos óleos vegetais confere aos mesmos propriedades físico-químicas como alta viscosidade cinemática (30 a 40 cSt a 38 °C) e ponto de fulgor

muito alto (aproximadamente 200 °C) ^[13]. Portanto, as características de injeção, atomização e combustão dos óleos vegetais são significativamente diferentes daquelas do óleo diesel. A alta viscosidade interfere na injeção e leva a uma fraca atomização do combustível. Uma mistura ineficiente ar/combustível promove a combustão incompleta e o alto ponto de fulgor está relacionado à baixa volatilidade. Assim, pode ocorrer formação de depósitos, carbonização nos injetores, degradação e diluição do óleo lubrificante assim como atraso de ignição ^[15,16].

Tabela 1.3: Composição química de alguns óleos vegetais e do sebo bovino ^[16,18,19].

Óleo Vegetal	Composição em ácidos graxos, % m/m									
	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Amendoim	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
Colza	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
Gergelim	0	13	4	0	0	0	53	0	30	0
Girassol	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0
Linhaça	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
Milho	0	12	2	tr	0	0	25	0	6	tr
Semente de Algodão	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
Soja	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6
Palma	1	46	4	0	0	0	37	0	11	0
Sebo	3	26	34	tr	0	0	32	0	1	0

tr = traços

Portanto, o uso de óleos vegetais em motores diesel é possível, mas não recomendado.

Os principais problemas relacionados ao uso do óleo vegetal em substituição ao óleo diesel estão relacionados à alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado ^[14-16,20]. Alguns processos como a pirólise, a microemulsificação, a diluição e a transesterificação podem ser utilizados para transformar os triglicerídeos do óleo vegetal em derivados com propriedades semelhantes às do óleo diesel ^[15,16].

1.3. Biodiesel como Combustível Alternativo ao Óleo Diesel

O biodiesel é um combustível formado por alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. É combustível de fonte renovável, biodegradável, destinado a motores a combustão por compressão [21].

Uma grande variedade de matérias-primas pode ser utilizada para a produção de biodiesel. Podem ser usados óleos vegetais (soja, caroço de algodão, palma, amendoim, colza/canola, girassol, coco), gorduras de origem animal (usualmente sebo) e óleos de descarte (p. ex. óleos usados em fritura) [14].

Caso a matéria-prima a ser utilizada seja o óleo vegetal, a escolha da oleaginosa para a produção de biodiesel depende de uma série de fatores. Aspectos como produtividade agrícola, custo da terra, empregabilidade, mecanização, esgotamento do solo e demanda hídrica devem ser observados. No caso do dendê, por exemplo, a produtividade é alta (2000 kg/ha/ano), mas são necessários 6 anos, após o plantio, para que se inicie a colheita. Já a mamona produz menos, mas desde o primeiro ano de plantio [22].

Devido à grande extensão territorial e à diversidade climática, no Brasil várias oleaginosas poderão ser utilizadas, conforme a produtividade da região.

1.3.1. Síntese de Biodiesel – Reação de Transesterificação

O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool, em presença de um catalisador, levando à formação de alquil-ésteres e glicerina [14]. A reação, cuja equação geral é apresentada na Figura 1.5, é feita sob refluxo e agitação e ocorre em aproximadamente uma hora. O triglicerídeo é convertido, passo a passo, a diglicerídeo, monoglicerídeo e, finalmente, a glicerina.

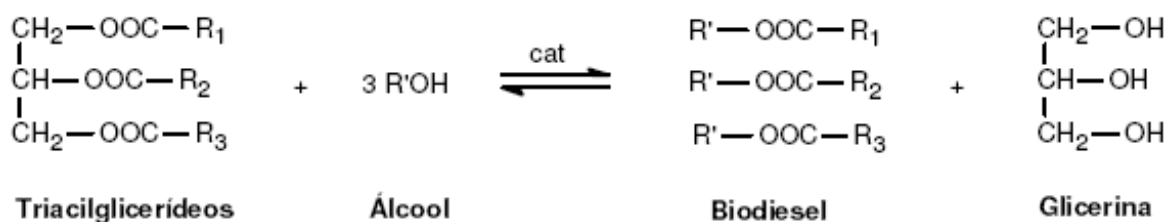


Figura 1.5: Equação geral da reação de transesterificação.

1.3.2. Utilização de Biodiesel como Combustível Misturado ao Óleo Diesel

A maioria das características físico-químicas do biodiesel são muito semelhantes às do óleo diesel, e eles são miscíveis em qualquer proporção ^[16].

A Tabela 1.4 apresenta uma comparação entre algumas propriedades do diesel, do biodiesel e do óleo vegetal.

Tabela 1.4: Propriedades de óleo vegetal, biodiesel e diesel.

Propriedades	Óleo Vegetal ^(a)		Biodiesel ^(a)		Diesel ^(b)
	Soja	Girassol	Soja	Girassol	
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	32,6	33,9	4,5	4,6	2,0 a 5,0
Número de Cetano	38	37	45	49	mín. 42
Ponto de Fulgor (°C)	254	274	175	183	38
Densidade (g/mL)	0,914	0,916	0,885	0,860	0,820 a 0,880

^(a) Adaptado de Srivastava e Prasad ^[16]; ^(b) Limites estabelecidos na Resolução ANP n^o 15 ^[3]

A utilização do biodiesel como combustível, além de apresentar-se como uma alternativa à utilização de combustíveis fósseis, traz também benefícios sócio-econômicos e ambientais.

No âmbito social, a perspectiva é a inclusão da agricultura familiar na cadeia do biodiesel. O Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) instituiu o Selo Combustível Social, que concede redução de alíquotas aos produtores de biodiesel que comprarem

matéria-prima da agricultura familiar. Segundo o MDA, até maio de 2007 treze empresas já possuíam o Selo Combustível Social, beneficiando cerca de 64 mil agricultores familiares produtores de soja e girassol ^[23].

Do ponto de vista econômico, a utilização do biodiesel reduz a dependência de combustíveis fósseis, ampliando a matriz energética no país.

Quanto às questões ambientais, a utilização do biodiesel, quando comparada ao diesel, reduz as emissões de CO e de hidrocarbonetos não queimados ^[20,24]. Apenas o teor de NO_x é aumentado ^[20,24], mas este aumento é compensado pela significativa redução dos demais.

Tendo como base tais aspectos sócio-econômicos e ambientais, o Congresso Nacional decretou e sancionou, em janeiro de 2005, a Lei 11.097 ^[25] que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. A comercialização do B2, mistura de óleo diesel com 2 % (v/v) de biodiesel, tornou-se obrigatória a partir de janeiro de 2008 ^[25] e vigorou até julho de 2008, quando o teor de biodiesel no diesel passou para 3 % (v/v), para atender à portaria ANP nº 18 ^[26]. A meta é chegar a 5 % (v/v) em 2013, mas os prazos podem ser antecipados de acordo com a disponibilidade de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel ^[25].

O biodiesel puro recebe a denominação B100, enquanto às misturas é atribuída a sigla BX, em que X representa a porcentagem de biodiesel na mistura. Assim, a mistura contendo 98 % (v/v) de óleo diesel e 2 % (v/v) de biodiesel é identificada como B2.

No Brasil, 65 usinas possuem autorização da ANP para produzir biodiesel e 43 estão autorizadas a comercializar este combustível ^[27]. Outras 10 novas plantas estão em processo de autorização para funcionamento e 7 para ampliação. A capacidade total autorizada de produção é de 11.383,83 m³/dia.

1.4. Espectrometria de Emissão Molecular ou Espectrofluorimetria

A Espectrofluorimetria é uma técnica analítica que consiste na obtenção de um espectro de emissão molecular a partir da excitação da amostra em comprimentos de onda específicos, podendo ser classificada como espectrofluorimetria convencional ou sincronizada, conforme apresentado a seguir.

1.4.1. Espectrofluorimetria Convencional

Na espectrofluorimetria convencional, um espectro de emissão é obtido fazendo-se a varredura do monocromador de emissão enquanto a amostra é excitada a um comprimento de onda de excitação (λ_{EX}) fixo [28-30].

Apesar de ter boa aplicabilidade em várias situações analíticas, a espectrofluorimetria convencional tem algumas limitações quando se trata de amostras complexas. As várias espécies presentes na amostra podem causar interferências como autoabsorção e sobreposição de sinais [29], tornando a técnica pouco hábil para caracterizar tais amostras.

Uma alternativa para a análise destas amostras é utilizar a espectrofluorimetria sincronizada, apresentada a seguir.

1.4.2. Espectrofluorimetria de Varredura Sincronizada (EVS)

A espectrofluorimetria de varredura sincronizada consiste em se efetuar uma varredura simultânea nos monocromadores de emissão e excitação, mantendo-se uma diferença de comprimento de onda fixa entre eles [28-30].

Dependendo da taxa de varredura dos monocromadores, três tipos de EVS são possíveis [29].

- EVS com λ constante: a taxa de varredura é constante para ambos os monocromadores e uma diferença entre λ_{EX} e λ_{EM} ($\Delta\lambda$) é mantida constante entre eles. Esta é a técnica mais usada e referida simplesmente como EVS.

- EVS com energia constante: λ_{EX} e λ_{EM} são variados simultaneamente mantendo a diferença de frequência ($\Delta\nu$) constante entre eles.

- EVS com ângulo variável: λ_{EX} e λ_{EM} podem ser variados simultaneamente, mas a diferentes taxas de varredura. Essas diferentes taxas permitem a construção de planos com ângulos entre 45° e 90° para o eixo x de excitação ao longo de todo o espectro.

As principais vantagens da EVS são a formação de bandas mais finas e definidas, a contração da faixa espectral e a possibilidade de se selecionar um $\Delta\lambda$ que aumente apenas a intensidade de emissão da espécie de interesse, o que não é possível no método convencional [28]. Para entender melhor esta técnica, é necessário apresentar as equações relacionadas com o fenômeno de fluorescência.

A intensidade do sinal luminescente $I(\lambda)$ gerado quando uma amostra é excitada a um dado comprimento de onda, λ' , é dada por [30]:

$$I_{(\lambda)} = kR_{\lambda'} E_M(\lambda) \quad (\text{Equação 1.1})$$

onde:

k = constante

$E_M(\lambda)$ = distribuição intensidade de emissão

λ = comprimento de onda de emissão

λ' = comprimento de onda de excitação

$R_{\lambda'}$ = radiação luminescente, dada por:

$$R_{\lambda'} = K' Y_L(\lambda') I_0(\lambda') E(\lambda') cd \quad (\text{Equação 1.2})$$

em que:

$Y_L(\lambda')$ = rendimento quântico da luminescência

$I_0(\lambda')$ = intensidade de luz de excitação incidente

$E(\lambda')$ = coeficiente de extinção molar

c = concentração da amostra

d = caminho ótico

Como $Y_L(\lambda')$, $I_0(\lambda')$ e $E(\lambda')$ são função exclusivamente de λ' , eles podem ser relatados para a função de excitação:

$$E_x(\lambda') = K'' Y_L(\lambda') I_o(\lambda') E(\lambda') \quad (\text{Equação 1.3})$$

A intensidade de luminescência sincronizada pode ser obtida pela combinação das Equações 1.1, 1.2 e 1.3.

$$I(\lambda, \lambda') = k E_x(\lambda') E_M(\lambda) cd \quad (\text{Equação 1.4})$$

Entretanto, na espectrofluorimetria sincronizada, é necessário que uma diferença constante entre os comprimentos de onda de emissão e excitação seja mantida:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' \quad (\text{Equação 1.5})$$

Então, a intensidade de fluorescência sincronizada pode ser reescrita explicitando-se o comprimento de onda de emissão (Equação 1.6) ou o comprimento de onda de excitação (Equação 1.7).

$$I_S = kcd E_x(\lambda - \Delta\lambda) E_M(\lambda) \quad (\text{Equação 1.6})$$

$$I_S = kcd E_x(\lambda') E_M(\lambda' - \Delta\lambda) \quad (\text{Equação 1.7})$$

A partir das equações acima, observa-se que o espectro obtido pode ser identificado como “espectro de emissão sincronizadamente excitado” ou “espectro de excitação com comprimento de onda de emissão sincronizadamente varrido”. Entretanto, para simplificar, o espectro recebe o nome de espectro sincronizado ^[30].

Um sinal sincronizado é observado apenas quando o $\Delta\lambda$ combina o intervalo entre uma banda de emissão e uma banda de absorção, como apresentado na Figura 1.6. O $\Delta\lambda$ selecionado só permite a combinação de uma banda de excitação com uma banda de emissão, gerando apenas um pico sincronizado.

Na Figura 1.7 são apresentados os espectros de emissão e excitação do tetraceno. Há uma pequena diferença entre os comprimentos de onda (3 nm) das bandas correspondentes às transições 0-0, chamado deslocamento de Stokes.

Quando se utiliza um $\Delta\lambda$ correspondente a 3 nm para traçar o espectro sincronizado, o resultado será um único pico, correspondente à sobreposição destas bandas

de emissão e excitação. Nenhum outro pico sincronizado é observado, pois não é possível outra combinação entre as bandas considerando o intervalo de 3 nm.

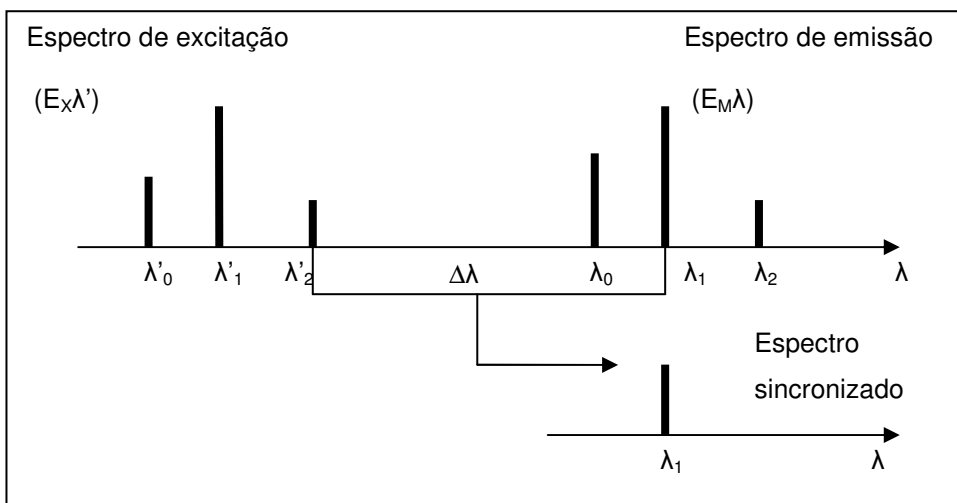


Figura 1.6: Efeito de simplificação espectral da espectrofluorimetria sincronizada.

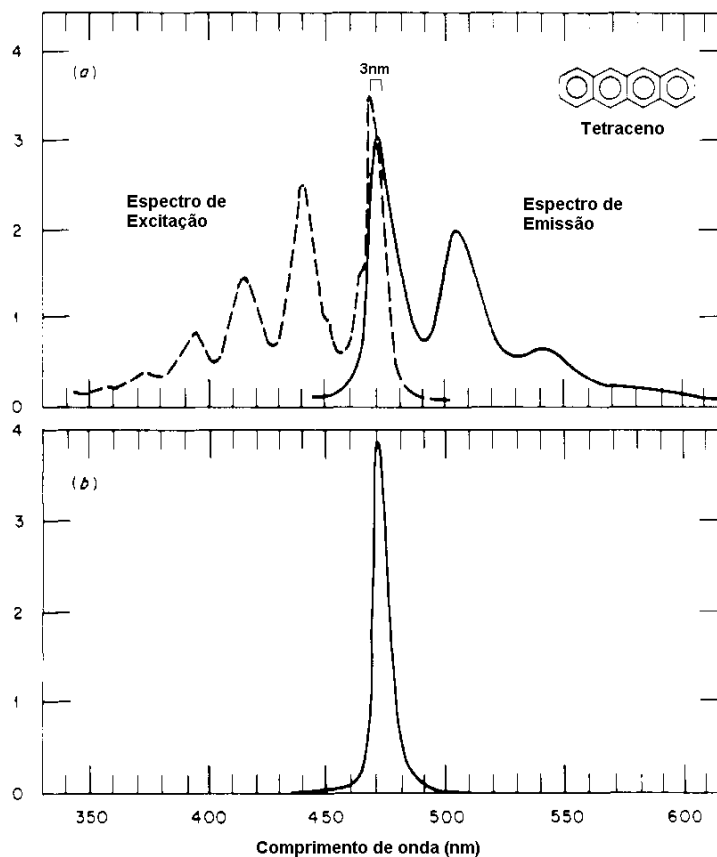


Figura 1.7: (a) Espectros de excitação e emissão do tetraceno. (b) Sinal de fluorescência sincronizada do tetraceno ^[30].

Patra e Mishra ^[29,31] definiram os $\Delta\lambda$ s ótimos para amostras de gasolina, óleo diesel e querosene utilizando esta técnica. O óleo diesel apresentou características espectrais em região de maior comprimento de onda, com intensidades máximas de fluorescência sincronizada a 430 nm e 520 nm, para $\Delta\lambda$ s iguais a 40 nm e 50 nm, respectivamente. Tal fluorescência é característica de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) contendo 5 e 6 anéis ^[31].

1.4.3. Espectrofluorimetria Aplicada à Análise de Óleos e Derivados de Petróleo

A aplicabilidade da espectrofluorimetria à análise de derivados de petróleo se deve à presença, nesses produtos, de HPAs que são altamente fluorescentes.

Esta técnica analítica pode ser útil não só na caracterização de misturas, mas também na detecção de agentes indesejáveis. Dos espectros de emissão molecular são extraídas informações qualitativas e quantitativas, sendo que a intensidade da radiação emitida pela amostra é proporcional à concentração de uma determinada espécie.

Técnicas espectrofluorimétricas são amplamente utilizadas para caracterização ^[11, 12, 31] e detecção de adulteração de derivados de petróleo ^[11, 13, 32], identificação e classificação de óleo cru ^[28, 33, 34]; detecção de HPAs em água ^[35] e para a classificação e caracterização de óleos comestíveis ^[36-41].

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada a espectros de emissão de amostras distintas do mesmo tipo de óleo e seus derivados obtidos pela ação do tempo, com o intuito de rastrear derramamentos de petróleo ^[34].

O método de subtração espectral de matriz de excitação e emissão foi usado, produzindo bons resultados, para distinguir entre amostras de diesel puras e adulteradas assim como para estimar as quantidades do adulterante presente no combustível. A sensibilidade do método foi da ordem de 1 % v/v ^[11].

O método da fluorescência sincronizada, baseada na combinação de comprimentos de onda de excitação e emissão, tem sido utilizado para caracterizar

compostos como diesel, querosene e petróleo ^[12], detectar e quantificar adulteração de diesel por querosene ^[13], determinar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras de água ^[35] e óleos lubrificantes ^[31].

Quanto à aplicação a óleos comestíveis, a fluorescência sincronizada foi utilizada para quantificar tocoferóis em amostras de diferentes tipos de óleos comestíveis ^[36], distinguir amostras de óleo de oliva com baixa e alta acidez ^[38] e para discriminar oito diferentes tipos de óleo ^[37]. Técnicas quimiométricas de classificação (PCA, HCA, KNN e LDA) e calibração multivariada (PLS) foram utilizadas nestes trabalhos.

1.5. Quimiometria

A quimiometria utiliza matemática, estatística e lógica formal para criar ou selecionar procedimentos experimentais otimizados, para extrair o máximo de informação química relevante pela análise de dados químicos e para obter conhecimento sobre sistemas químicos ^[42].

Esta área do conhecimento foi introduzida por alguns grupos de pesquisa em química no final dos anos 60 e durante os anos 70 ^[42-44]. O interesse comum desses grupos foi utilizar as vantagens dos cálculos computacionais para extrair informação de grandes conjuntos de dados ou para resolver problemas de difícil solução ^[42].

Os objetivos da utilização de análise multivariada incluem ^[45]:

1 - Redução de dados ou simplificação estrutural: O sistema sendo estudado é representado tão simplificada quanto possível, sem sacrificar as informações das variáveis. É desejável que isto torne a interpretação mais fácil.

2 - Classificação e agrupamento: Grupos de objetos ou variáveis similares são criados, baseados em características medidas.

3 - Investigação da dependência entre variáveis: A natureza das relações entre as variáveis é de interesse. Todas as variáveis são mutuamente independentes ou umas dependem das outras? Se sim, como?

4 - Predição: Relações entre variáveis devem ser determinadas com o objetivo de prever os valores de uma ou mais variáveis tendo como base as observações de outras variáveis.

5 - Construção de hipóteses e testes: Hipóteses estatísticas, formuladas em termos de parâmetros de populações multivariadas são testadas. Isso pode ser feito para validar considerações.

1.5.1. A organização dos Dados

O primeiro passo a ser dado quando se deseja submeter um conjunto de dados à análise multivariada é organizá-los.

Ao se realizar determinados ensaios em uma amostra (objeto), os resultados podem ser expressos em termos de concentração, altura do pico, absorvância, entre outros. Estes resultados são as variáveis obtidas para determinado objeto. Quando m variáveis são medidas para n objetos, tem-se uma matriz $n \times m$, em que os objetos devem ser dispostos nas linhas e as variáveis nas colunas^[42-45], conforme a Figura 1.8.

Uma importante distinção entre variáveis é se elas são homogêneas, ou seja, se apresentam a mesma unidade de medida, ou heterogêneas, com unidades distintas^[43]. Esta informação ajuda na decisão do tipo de pré-processamento a ser aplicado aos dados.

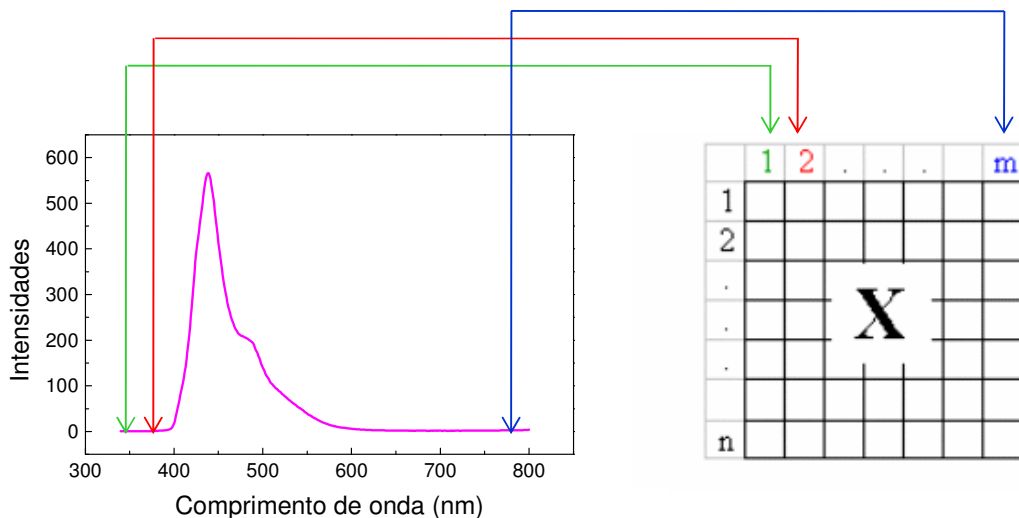


Figura 1.8: Organização dos dados em uma matriz X.

1.5.2. Preprocessamento dos Dados

Após a organização dos dados em uma matriz, deve-se verificar se há a necessidade de submetê-los a algum tipo de preprocessamento. O objetivo desta etapa é, por exemplo, ajustar as grandezas em valores equivalentes, para que todas tenham a mesma importância sobre o tratamento, e verificar se há dependência linear, o que pode comprometer a análise.

Os principais tipos de preprocessamento de dados são: centralização dos dados na média, escalamento pela variância, autoescalamento, escalamento de linhas (normalização), matriz de covariância e matriz de correlação.

Para se obter os dados centrados na média, devem-se calcular as médias de cada coluna de variáveis e subtraí-las das variáveis daquela coluna. Com este tratamento, a origem dos eixos é deslocada de forma que os dados passam a ficar distribuídos em torno da origem, como apresentado na Figura 1.9. A centralização dos dados na média deve ser utilizada se houver problemas de linha base, se apenas uma pequena região dos dados é utilizada e/ou se os dados forem muito diferentes entre si ^[46].

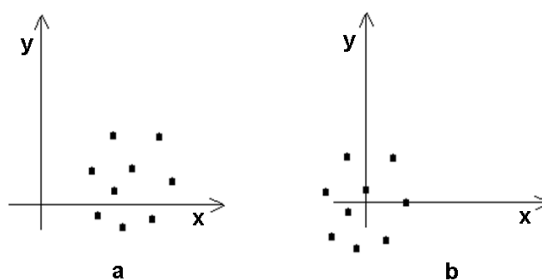


Figura 1.9: Distribuição de variáveis em torno dos eixos cartesianos a) dados originais b) dados centrados na média.

O escalamento pela variância é utilizado quando as variáveis possuem ordens de grandeza muito diferentes entre si. O peso de variáveis em diferentes escalas passa a ser equivalente, minimizando o risco de perda de informações relevantes. Para se escalar os dados pela variância deve-se dividir cada variável pelo desvio padrão de cada coluna.

O autoescalamamento corresponde a centrar os dados na média e escalar pela variância simultaneamente. Com esta operação cada variável passa a ter média zero e desvio padrão igual a um. O autoescalamamento deve ser utilizado quando os dados estão em escalas muito diferentes e se quer atribuir a mesma significância a todos.

A matriz de variância-covariância ou simplesmente matriz de covariância é dada a partir da matriz dos dados originais X pelo cálculo das variâncias de todas as m -variáveis (Equação 1.8) e suas covariâncias (Equação 1.9).

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

$$\sigma_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \quad (\text{Equação 1.8})$$

sendo:

n = número de amostras

x_{ij} = valor da variável j na amostra i

\bar{x}_j = média dos valores das amostras na coluna j

$$\text{cov}(j,k) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)(x_{ik} - \bar{x}_k) \quad (\text{Equação 1.9})$$

onde j e $k = 1,2,3 \dots m ; j \neq k$

Logo a matriz de variância-covariância é:

$$S = \begin{bmatrix} \sigma_{11}^2 & \text{cov}(1,2) & \dots & \text{cov}(1,m) \\ \text{cov}(2,1) & \sigma_{22}^2 & \dots & \text{cov}(2,m) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \text{cov}(n,1) & \text{cov}(n,2) & \dots & \sigma_{nm}^2 \end{bmatrix}$$

A matriz de covariância é utilizada quando a ordem de grandeza das variáveis é comparável. Se as ordens de grandezas das variáveis são diferentes, utiliza-se a matriz de correlação.

Para a composição da matriz de correlação os coeficientes de correlação entre as variáveis são obtidos a partir da Equação 1.10.

$$r_{ij} = \frac{\text{cov}(j, k)}{\sigma_i \sigma_j} \quad (\text{Equação 1.10})$$

onde $j \neq k$.

As equações para os desvios-padrão são:

$$\sigma_j = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 1.11})$$

$$\sigma_k = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 1.12})$$

Logo, a matriz de correlação é:

$$R = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1m} \\ r_{12} & 1 & \dots & r_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

Os cálculos das matrizes de covariância e correlação são pré-requisitos para métodos de análises exploratórias.

Um outro tipo de préprocessamento que pode ser aplicado aos dados é a Correção de Sinal Ortogonal (OSC, do inglês *Orthogonal Signal Correction*) [47]. Este tratamento é aplicado aos dados quando a matriz \mathbf{X} contém variações sistemáticas não relacionadas às respostas \mathbf{Y} , o que pode ocorrer quando o analito de interesse apresenta sinais em pequena parte da região espectral, por exemplo. Um filtro (função matemática) remove da matriz \mathbf{X} a parte não relacionada às respostas. Isso é feito garantindo-se que a parte removida é matematicamente ortogonal a \mathbf{Y} , ou tão ortogonal quanto possível.

1.5.3. Análise Multivariada de Dados

A análise multivariada de dados tem o objetivo de extrair informações de uma matriz formada por vários objetos e variáveis a eles relacionadas. Há diferentes objetivos que requerem diferentes técnicas quimiométricas. Pode-se fazer uma análise exploratória

dos dados, utilizar métodos de classificação supervisionados ou não supervisionados ou realizar uma calibração ^[43].

1.5.3.1. Análise Exploratória

A Análise Exploratória dos Dados é realizada com o objetivo de se extrair informações iniciais sobre o sistema. Normalmente são formados agrupamentos de amostras, e “outliers” podem ser detectados.

A análise exploratória utiliza algoritmos que permitem a redução da dimensão dos dados, sumarizando as informações principais das variáveis originais, ou organiza os dados de forma a facilitar a visualização do conjunto ^[46, 48].

Uma excelente técnica, e provavelmente a mais difundida, é a Análise de Componentes Principais (PCA). A Análise de Fatores é outra técnica utilizada para análise exploratória dos dados e pode ser utilizada para relacionar os componentes principais, abstratos, em fatores com significado químico ^[46].

O método de Análise de Componentes Principais será apresentado a seguir. Maiores informações sobre o método de Análise de Fatores podem ser obtidos nos livros de Mingoti e Johnson ^[45, 48].

1.5.3.1.1. Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais, geralmente chamada de PCA, consiste na construção de combinações lineares de variáveis originais, visando a redução dos dados e interpretação das informações dos mesmos. Estas combinações lineares são não correlacionadas e são chamadas componentes principais (PCs) ^[45, 48].

Embora p variáveis sejam necessárias para reproduzir a variabilidade do sistema, frequentemente muito desta variabilidade pode ser representada por um pequeno número k de componentes principais, que guardam quase tanta informação sobre o sistema quanto as variáveis originais ^[42, 45]. Sendo assim, para n objetos, a dimensão do conjunto de dados pode ser reduzida de $n \times p$ para $n \times k$.

A obtenção das componentes principais é realizada a partir da decomposição da matriz de covariâncias dos dados. Caso as variáveis sejam previamente autoescaladas, as componentes principais são obtidas a partir da matriz de correlação dos mesmos [45, 48].

A matriz de covariância, ou correlação, X é decomposta na matriz de escores T e na transposta de pesos P^T mais uma matriz dos resíduos E , conforme a Equação 1.13 e a representação da Figura 1.10.

O número de colunas da matriz de escores corresponde ao número de componentes principais gerados.

$$X = T * P^T + E \quad \text{(Equação 1.13)}$$

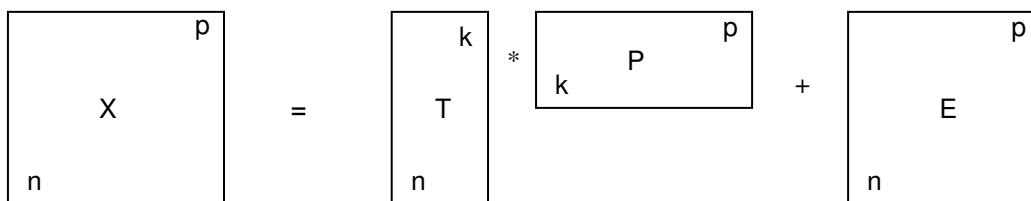


Figura 1.10: Representação da decomposição da matriz de dados originais em matrizes escores, pesos e resíduos.

A base da análise de componentes principais é encontrar os autovalores e os autovetores correspondentes aos k componentes principais. Estes autovetores estão relacionados aos escores pela seguinte Equação 1.14:

$$t_{1,1} = AV_{1,1}X_1 + AV_{1,2}X_2 + \dots + AV_{1,n}X_n \quad \text{(Equação 1.14)}$$

onde:

$t_{1,1}$ = escore obtido para a amostra 1 levando-se em consideração as n variáveis

$AV_{1,1}$ = autovetor obtido para a amostra 1, a partir da variável 1

Para cada autovetor existe um autovalor que indica o quanto de informação original está contida nele.

O cálculo dos escores e pesos (*loadings*) pode ser realizado através do algoritmo NIPALS (do inglês - *Nonlinear Iterative Partial Least Squares*).

O gráfico dos escores fornece informações sobre as amostras para fins de classificação, como a formação de grupos. Por outro lado, o gráfico dos pesos indica quais variáveis são mais significativas para o sistema.

1.5.3.2. Métodos de Classificação

Com os métodos de classificação, tenta-se decidir, com base em valores apresentados para certas variáveis, se determinado objeto pode pertencer a uma determinada classe ^[42].

Os métodos de classificação podem ser subdivididos em dois grupos: os métodos supervisionados e os não supervisionados.

Os métodos supervisionados, ou de reconhecimento de padrões, são aqueles em que se utiliza um conjunto de treinamento para se derivar as regras de classificação. O conjunto de treinamento é um conjunto de amostras de categorias conhecidas ^[44]. O método do *K-vizinho* mais próximo (KNN, do inglês - *K-Nearest Neighbor*), a modelagem SIMCA (do inglês - *Soft Independent Modelling of Class Analogy*) e a análise de discriminantes lineares (LDA – do inglês *Linear Discriminant Analysis*) são exemplos de métodos supervisionados.

Os métodos não supervisionados, ou de conhecimento de padrões, são utilizados quando um conjunto de treinamento não está disponível. Podem ser usados, ainda, quando não são conhecidas informações suficientes sobre o sistema para se prever o número de categorias esperado para um grupo ^[44]. O principal exemplo de método não supervisionado é a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA, do inglês – *Hierarchical Cluster Analysis*).

A diferença entre os métodos de análise exploratória e os métodos de classificação não supervisionados é que nestes últimos o objetivo é buscar similaridades entre as amostras ^[46].

1.5.3.3. Regressão Linear Multivariada

A análise da regressão é a metodologia estatística para prever valores de uma ou mais variáveis respostas (dependentes) a partir de uma coleção de valores de variáveis preditoras (independentes) e é bastante utilizada na análise de dados em ciência e tecnologia ^[49].

Um dos objetivos da análise da regressão é o desenvolvimento de uma equação que deve permitir ao investigador prever a resposta para os valores das variáveis preditoras. Para isso, é necessário ajustar um modelo aos dados ^[45]. Um método bastante utilizado é a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês – *Partial Least Squares*).

1.5.3.3.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

A calibração por PLS ocorre através de um pequeno conjunto de fatores ortogonais, obtidos das variáveis preditoras ^[49].

O modelo PLS é desenvolvido a partir de um conjunto de treinamento de n amostras, com k variáveis x , representadas por x_k ($k = 1, 2, \dots, n$) e m variáveis y , denotadas por y_m ($m = 1, 2, \dots, m$). Este conjunto de treinamento forma as duas matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , de dimensões $(n * k)$ e $(n * m)$, respectivamente. A matriz \mathbf{X} é formada pelas variáveis independentes, ou preditoras, e a matriz \mathbf{Y} é formada pelas variáveis dependentes.

Antes de começar a regressão, as variáveis frequentemente são transformadas de forma que sua distribuição seja simétrica e todas passem a ter a mesma importância. Uma forma de se fazer isso é através do autoescalamento, entretanto esse pré-processamento nem sempre é conveniente. Espectros de absorvância, por exemplo, não devem ser autoescalados, pois com este tratamento os ruídos adquirem importância equivalente à das bandas mais intensas.

As variáveis x_k são transformadas em novas variáveis, os X -escores (t_a), por combinações lineares com os coeficientes ponderados w_{ka}^* , de acordo com a Equação 1.15.

$$t_{ia} = \sum_k w_{ka}^* x_{ik} \quad (\text{Equação 1.15})$$

Os X -escores são ortogonais e são bons preditores de Y , quando combinados com os pesos c_{ma} , gerando pequenos resíduos f_{im} , como apresentado na Equação 1.16.

$$y_{im} = \sum_a c_{ma} t_{ia} + f_{im} \quad (\text{Equação 1.16})$$

Por outro lado, Y também pode ser descrito como uma combinação de Y -escores u_{ia} e pesos c_{ma} , gerando pequenos resíduos g_{im} , como na Equação 1.17.

$$y_{im} = \sum_a u_{ia} c_{ma} + g_{im} \quad (\text{Equação 1.17})$$

A Equação 1.16 pode ser reescrita como um modelo de regressão múltipla, de acordo com a Equação 1.18:

$$y_{im} = \sum_a c_{ma} \sum_k w_{ka}^* x_{ik} + f_{im} = \sum_k b_{mk} x_{ik} + f_{im} \quad (\text{Equação 1.18})$$

onde os parâmetros “ b ” são os coeficientes da regressão.

Pode-se concluir, então, que no modelo de regressão PLS novas variáveis (variáveis latentes, t_a) são formadas como combinações lineares das antigas variáveis x e utilizadas para prever os valores de Y .

Os valores dos escores e pesos podem ser calculados pelo algoritmo NIPALS e contêm informações sobre as amostras e as variáveis, respectivamente.

A parte dos dados que não é explicada pelo modelo, os resíduos, também trazem informação sobre o sistema. Por exemplo, grandes valores de resíduos em Y indicam que o modelo não está bem ajustado e os resíduos em X podem fornecer informações como identificação de amostras anômalas (*outliers*).

Após a calibração, um procedimento de validação deve ser utilizado para se verificar a validade do modelo. Normalmente, validação cruzada *leave-one-out* é utilizada. Este método também é utilizado para a definição do número de variáveis latentes (ou fatores) que descrevem o modelo.

O número de fatores a ser utilizado para a construção do modelo é aquele que minimiza a raiz quadrada dos erros médios quadrados da validação cruzada (*RMSECV*, do inglês - *root mean square error of cross validation*), definido pela Equação 1.19.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum (y_p - y_r)^2}{n}} \quad (\text{Equação 1.19})$$

onde:

y_p = valor de y previsto

y_r = valor real de y

n = número de amostras

A qualidade do modelo é avaliada pelos erros de calibração (*RMSEC*) e de previsão (*RMSEP*), obtidos a partir da Equação 1.19 para as amostras dos conjuntos de treinamento e de validação externa, respectivamente. O *RMSEC* representa a dispersão dos pontos no modelo de calibração ^[32] e, quanto menor o valor de *RMSEP*, maior a exatidão obtida no resultado de previsão fornecido pelo modelo de calibração ^[50].

Outros parâmetros a serem analisados são o coeficiente de correlação, r , entre os valores reais e previstos e o erro relativo (ER) para a previsão, dados pelas Equações 1.10 e 1.20.

$$ER(\%) = \frac{|y_r - y_p|}{y_r} * 100 \quad (\text{Equação 1.20})$$

onde:

n = o número total de amostras de calibração

y_r = valor real de y

y_p = valor de y previsto

1.6. Objetivos

A literatura descreve algumas aplicações da espectrofluorimetria na análise de parâmetros de qualidade de óleo diesel, isoladamente ou em conjunto com técnicas quimiométricas. No entanto, não estão descritos trabalhos contemplando a aplicação destas técnicas na análise do biodiesel.

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de metodologias analíticas aliando a espectrofluorimetria e a quimiometria para a análise de amostras de óleo diesel e de biodiesel puras, assim como de suas misturas.

A realização deste trabalho envolveu os seguintes objetivos específicos:

1 – Otimização das condições a serem utilizadas na espectrofluorimetria para análise das amostras de óleo diesel, de biodiesel e das misturas de ambos os combustíveis (Capítulo 3).

2 – Utilização da técnica PCA aplicada a espectros de emissão molecular para previsão da origem de amostras de óleo diesel (Capítulo 4).

3 – Utilização da calibração multivariada, PLS, aliada à espectrofluorimetria para quantificação do teor de biodiesel nas misturas com o óleo diesel (Capítulo 5).

4 – Avaliação do impacto de diferentes proporções de óleo residual em óleo diesel nos ensaios de monitoramento da qualidade previstos nas portarias da ANP (Capítulo 6).

5 – Utilização de PCA aplicada a espectros de emissão molecular, para distinção entre as amostras de óleo diesel e de B2 (Capítulo 6).

6 – Utilização da calibração multivariada, PLS, aliada à espectrofluorimetria para quantificação da adulteração de B2 (Capítulo 6).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostras

Foram utilizadas amostras de óleo diesel, de B2 e de B3 coletadas em postos revendedores da região leste do Estado de Minas Gerais e provenientes de refinarias dos Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo e Bahia, conforme apresentado na Figura 2.1. As amostras, cedidas pelo Laboratório de Ensaios de Combustíveis (LEC) da UFMG, foram coletadas em frascos de polietileno âmbar e mantidas sob refrigeração, em caixas térmicas contendo gelo, até a entrada no laboratório, cuja temperatura ambiente é mantida em torno de 21 °C.

As amostras de biodiesel foram doadas por usinas de biodiesel que se encontram em operação no Brasil, tais como a Ecomat (Mato Grosso), a Soyminas (Minas Gerais), a Agropalma (Pará) e a da Prefeitura Municipal de Varginha (Minas Gerais). Estas usinas produzem biodiesel principalmente a partir da soja, com exceção da Agropalma, que utiliza palma. A rota metílica é a mais utilizada pela maioria das usinas, entretanto nem sempre esta informação foi disponibilizada com credibilidade.

O óleo residual utilizado neste trabalho foi proveniente de frituras em geral, com óleo vegetal de soja, obtido no restaurante universitário. Antes de o óleo ser utilizado, os resíduos sólidos foram removidos através de filtração sob pressão reduzida.

As amostras de querosene e de óleo de soja foram adquiridas em estabelecimentos comerciais e utilizadas para as misturas sem nenhum tipo de tratamento.

As amostras puras e as misturas foram lidas sem preparo prévio ou diluição.



Figura 2.1: Região de amostragem e localização das refinarias próximas (pontos numerados). (1) REGAP, (2) REDUC, (3) Manguinhos, (4) REPLAN, (5) RECAP, (6) RPBC, (7) REVAP, (8) RLAM.

2.2. Equipamentos e condições operacionais

Os ensaios físico-químicos foram realizados seguindo-se normas técnicas específicas, conforme Resolução ANP N^o15 ^[3], de 2006, atendendo aos requisitos da ISO 17025 ^[51], para os quais o LEC-UFMG é acreditado junto ao INMETRO. Os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios e as respectivas normas técnicas são apresentados na Tabela 2.1.

As medidas de massa das amostras de diesel, biodiesel e óleo de fritura para o preparo de misturas em % (m/m) foram realizadas em uma balança analítica calibrada da Mettler Toledo modelo AB204-S com capacidade de 210 g e resolução de 0,0001 g.

Para o preparo das misturas em % (v/v) foram utilizados balões volumétricos de (10,00 ± 0,05), (25,00 ± 0,04) ou (100,00 ± 0,08) mL, calibrados pelo Laboratório Metrocom, e buretas de (5,000 ± 0,008) ou (10,000 ± 0,008) mL, calibradas pelo Lamevol.

Tabela 2.1: Normas técnicas e equipamentos utilizados para a realização dos ensaios físico-químicos.

Ensaio	Equipamento	Norma Técnica
Massa específica a 20 °C	Densímetro digital Anton Paar, modelo DMA 4500	ASTM D4052 ^[52]
Destilação	Destiladores automáticos Herzog, modelos HDA 627 e 628	ASTM D86 ^[53]
Ponto de fulgor	Analizador de ponto de fulgor vaso fechado, automático, da ISL, modelo FP93 5G2	ASTM D93 ^[54]
Viscosidade	Tubo capilar de 150 mL e banho termo haake a 40 °C	ASTM D445 ^[55]
Índice de cetano*	-	ASTM D4737 ^[56]

*Calculado a partir das temperaturas correspondentes a 10, 50 e 90 % de vol. destilado e da densidade a 15°C.

As medidas espectrofluorimétricas foram realizadas em um Espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-5301 PC equipado com uma lâmpada de xenônio de 150 W, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Os espectros utilizados nos trabalhos foram obtidos a partir da média de três espectros para cada amostra.

Os espectros de emissão molecular fluorescente foram obtidos no modo sincronizado mantendo-se uma diferença de comprimento de onda ($\Delta\lambda$) fixa de 40 nm entre os monocromadores de emissão e de excitação. O comprimento de onda de excitação (λ_{EX}) inicial foi igual a 300 nm e variou até 760 nm, com incrementos de 1 nm e a varredura no comprimento de onda de emissão (λ_{EM}) foi realizada de 340 a 800 nm. As aberturas das janelas de emissão e de excitação foram iguais a 3 nm e a velocidade de varredura foi de aproximadamente 20 nm s⁻¹.

Para as leituras no modo convencional, as amostras foram excitadas a um λ_{EX} de 430 nm e a varredura do monocromador de emissão foi de 400 a 800 nm. As janelas de excitação e de emissão tiveram abertura de 3 nm para ambas e a velocidade de varredura foi de aproximadamente 20 nm s⁻¹.

Os espectros de absorvância na região do Ultravioleta-Visível foram obtidos num Espectrofotômetro da Hewlett-Packard, modelo 8451A Diode Array, e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

Os equipamentos utilizados fazem parte da infraestrutura do Laboratório de Ensaio de Combustíveis, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Minas Gerais.

2.3. Softwares

Os programas MINITAB-14 (MINITAB Inc.) e Solo 5.0.3b (Eigenvector Research Inc.) foram utilizados para o tratamento quimiométrico dos dados.

Os programas ORIGIN 5.0 e Excel 2003 foram utilizados para construção de gráficos e tabelas.

2.4. Tratamento Quimiométrico dos Dados

Para todos os tratamentos (PCA, LDA e PLS), os dados foram dispostos em matrizes, sendo as linhas correspondentes às amostras e as colunas aos comprimentos de onda.

O método de validação interna utilizado, tanto para LDA como para PLS, foi a validação cruzada *leave-one-out*.

3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Na espectrofluorimetria convencional, um comprimento de onda de excitação (λ_{EX}) é fixado e o monocromador de emissão faz a varredura na faixa de comprimentos de onda desejada. Deve-se selecionar um λ_{EX} que seja apropriado para a amostra, para que ocorra a absorção de energia e posterior emissão de radiação fluorescente policromática.

Na espectrofluorimetria sincronizada, os monocromadores de emissão e excitação fazem varreduras simultâneas, mantendo-se uma diferença de comprimentos de onda de emissão e excitação ($\Delta\lambda$) fixa. Esse $\Delta\lambda$ deve ser tal que proporcione máxima intensidade de emissão sincronizada e, portanto, é um parâmetro que precisa ser definido para cada tipo de amostra.

Esta etapa do trabalho teve como objetivo estabelecer as condições para a análise das amostras tanto na espectrofluorimetria convencional quanto na sincronizada.

3.1. Caracterização Espectrofotométrica de Amostras de Diesel e Biodiesel Utilizando Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Amostras de diesel metropolitano comum, diesel metropolitano aditivado, diesel interior e biodiesel de soja foram utilizadas para a obtenção de espectros de absorção molecular na região do UV-Vis, com o objetivo de se avaliar se estas amostras absorviam energia nesta região.

Os espectros destes combustíveis diluídos em óleo mineral foram obtidos entre 200 e 800 nm. O mesmo óleo mineral foi utilizado como branco nas leituras. A diluição foi realizada até que as bandas apresentassem boa resolução, sem ultrapassar o valor máximo da escala do equipamento. Os espectros e os comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção são apresentados, respectivamente, na Figura 3.1 e na Tabela 3.1.

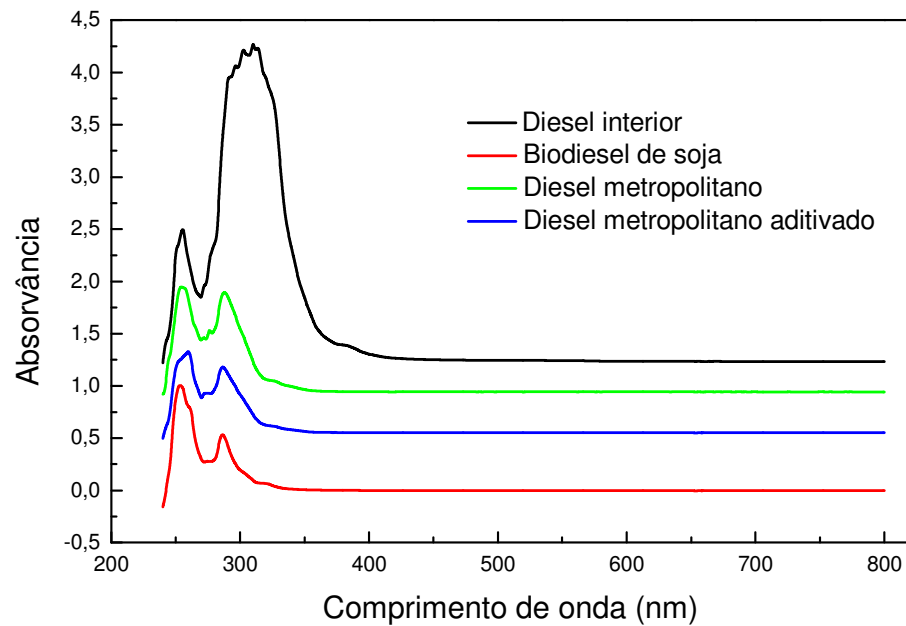


Figura 3.1: Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis das amostras de diesel e de biodiesel.

Tabela 3.1: Comprimentos de onda de absorvância máxima para amostras de diesel e biodiesel.

Amostra	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)			
Biodiesel puro	254	286	320	-
Diesel Interior	257	305	320	384
Diesel Metropolitano	255	289	320	-
Diesel Metropolitano Aditivado	259	285	320	-

Verificou-se que, de forma geral, as amostras de diesel e de biodiesel absorveram energias em comprimentos de onda semelhantes. A banda de absorção em 255 nm é característica de anéis aromáticos, correspondendo a transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Essas mesmas transições são observadas para os anéis poliaromáticos, que absorvem energia em torno de 286 e 320 nm ^[57]. A absorvância apresentada pelo biodiesel pode ser atribuída à presença de compostos contendo duplas ligações conjugadas,

formados durante o processo de oxidação, tanto do biodiesel quanto de óleos vegetais que podem estar presentes devido à transesterificação incompleta ^[58,59].

A absorção em 384 nm, apresentada pela amostra de diesel interior, é característica do corante vermelho presente neste combustível, adicionado para atender à especificação da ANP ^[3]. O corante Vermelho Sudan, utilizado para marcar o óleo diesel interior, apresenta duas bandas de absorção, uma em 380 e outra em 540 nm, conforme apresentado na Figura 3.2. A banda correspondente à absorção em 540 nm não foi observada para a amostra de óleo diesel interior quando diluído, mas aparece quando a amostra é lida sem diluição.

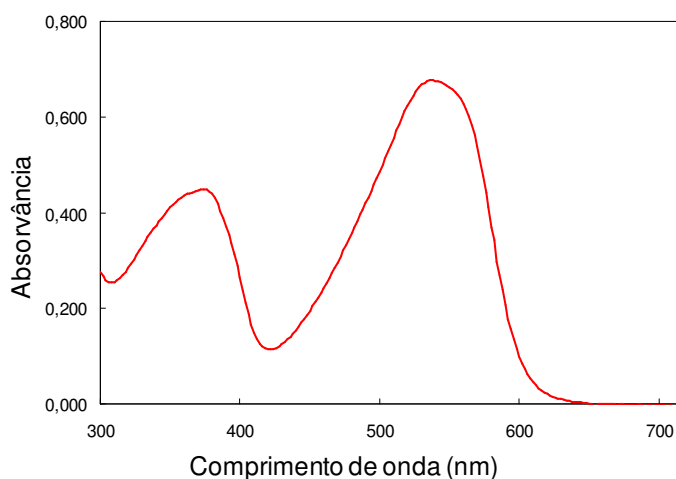


Figura 3.2: Espectro de absorvância do corante Vermelho Sudan em tolueno (20 mg L^{-1}), utilizado na coloração do óleo diesel interior.

Considerando que as amostras de diesel e biodiesel absorveram energia na região do UV-Vis, passou-se à etapa seguinte, em que matrizes de excitação-emissão foram construídas para se avaliar o melhor comprimento de onda a ser usado para a excitação das amostras na espectrofluorimetria.

3.2. Definição dos Comprimentos de Onda de Excitação (λ_{EX}) de Amostras de Diesel e Biodiesel Utilizando Matriz de Emissão-Excitação (EEM)

A definição do melhor comprimento de onda a ser utilizado para a excitação das amostras foi realizada através de análises de matrizes de excitação-emissão. Estas matrizes foram utilizadas para a construção de gráficos 3D em que os eixos x, y e z foram correspondentes aos comprimentos de onda de excitação (λ_{EX}), de emissão (λ_{EM}) e à intensidade de emissão, respectivamente.

Para a construção dos gráficos 3D, foram traçados vários espectros de emissão das amostras variando-se o λ_{EX} de 300 a 890 nm, com incrementos de 10 nm. A varredura do monocromador de emissão foi de 300 a 900 nm com intervalos de 1 nm. Várias aberturas das janelas de excitação e de emissão foram testadas e obteve-se a melhor intensidade de emissão, dentro da faixa de 0 a 1000 cps, quando a janela de 3 nm foi utilizada.

Um total de 60 espectros de emissão foi obtido para cada amostra. Cada espectro foi exportado no formato ASCII e usado no Excel como uma coluna. A matriz de intensidades, contendo 60 colunas, foi exportada para o Minitab 14 onde as matrizes de excitação-emissão foram construídas e utilizadas para os gráficos 3D.

Gráficos característicos de amostras de diesel metropolitano e de diesel interior são apresentados nas Figuras 3.3 e 3.5. Estes gráficos foram convertidos em diagramas de superfície para facilitar a visualização dos comprimentos de onda máximos de excitação e emissão e são apresentados nas Figuras 3.4 e 3.6.

As médias entre os comprimentos de onda de excitação mínimos ($\lambda_{EX \text{ min}}$) e máximos ($\lambda_{EX \text{ max}}$) que delimitam a região correspondente à emissão fluorescente mais intensa (região mais escura nas Figuras 3.4 e 3.6) foram reportadas como comprimentos de onda de excitação médios ($\lambda_{EX \text{ médio}}$). Este mesmo procedimento foi adotado para o cálculo do comprimento de onda de emissão médio ($\lambda_{EM \text{ médio}}$). Os resultados para as amostras de diesel metropolitano e diesel interior são apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

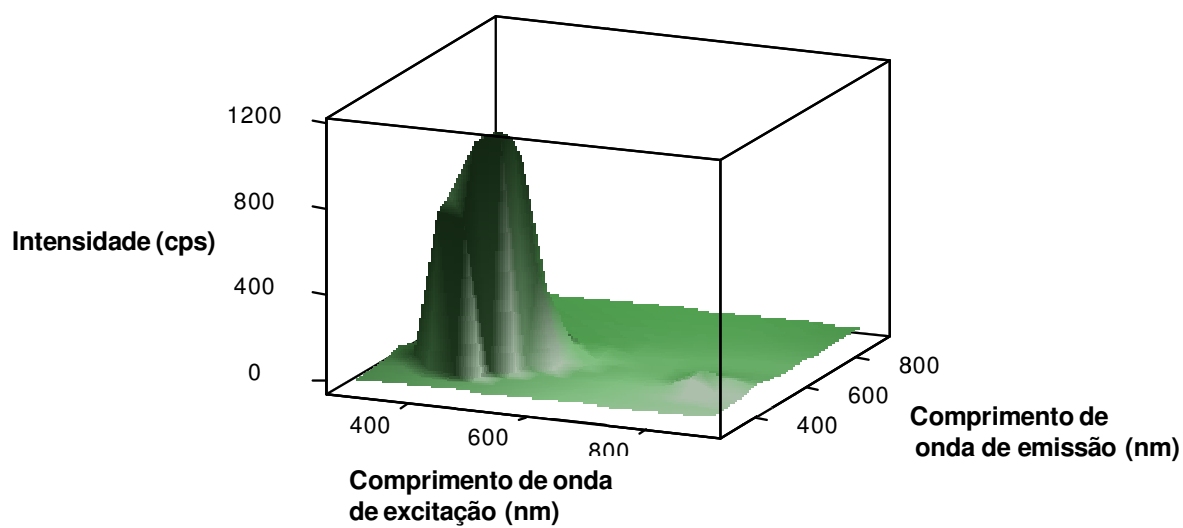


Figura 3.3: Gráfico de Excitação-Emissão de uma amostra de óleo diesel metropolitano.

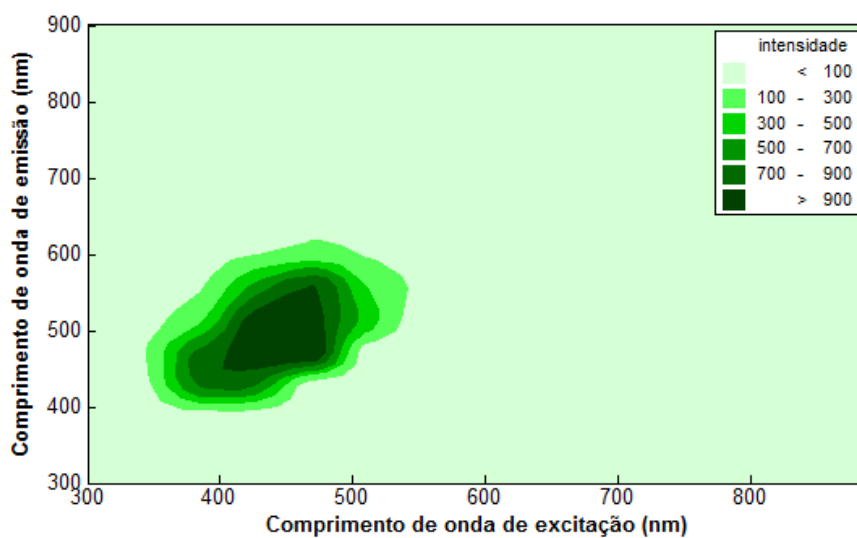


Figura 3.4: Diagrama de superfície correspondente à intensidade de emissão de uma amostra de óleo diesel metropolitano.

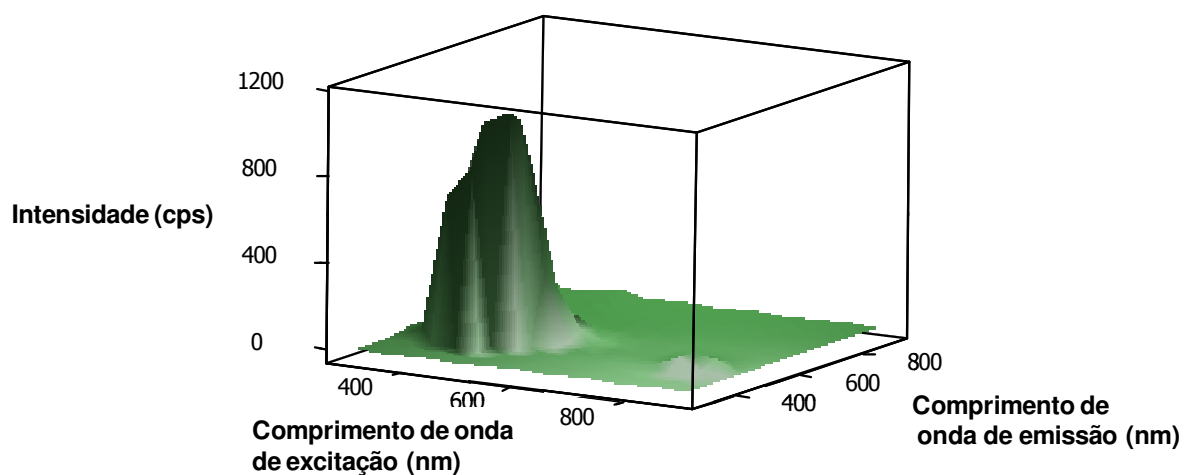


Figura 3.5: Gráfico de Excitação-Emissão de uma amostra de óleo diesel interior.

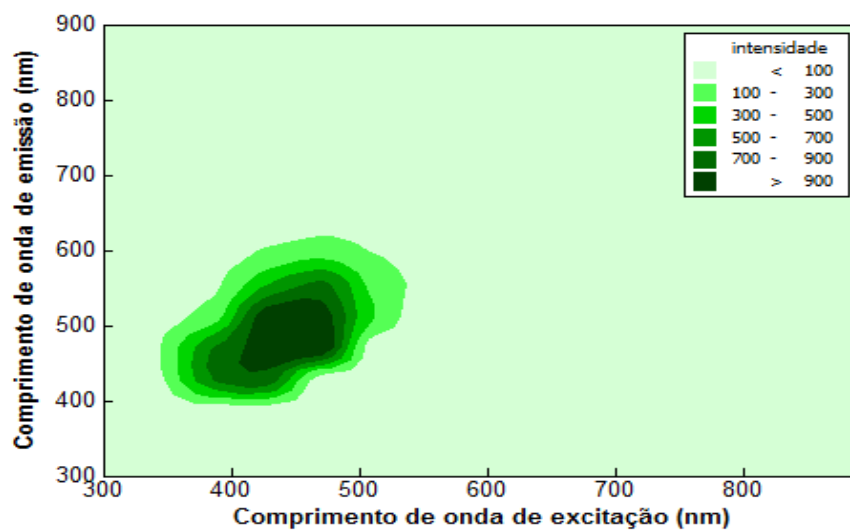


Figura 3.6: Diagrama de superfície correspondente à intensidade de emissão de uma amostra de óleo diesel interior.

Tabela 3.2: Comprimentos de onda de excitação que produziram máxima intensidade de emissão para amostras de diesel metropolitano.

Diesel metropolitano	$\lambda_{EX\ mín}$ (nm)	$\lambda_{EX\ máx}$ (nm)	$\lambda_{EX\ médio}$ (nm)	$\lambda_{EM\ mín}$ (nm)	$\lambda_{EM\ máx}$ (nm)	$\lambda_{EM\ médio}$ (nm)
1	408	485	438	445	556	501
2	372	424	398	383	519	451
média			418 ± 28			476 ± 35

Tabela 3.3: Comprimentos de onda de excitação que produziram máxima intensidade de emissão para amostras de diesel interior.

Diesel interior	$\lambda_{EX\ mín}$ (nm)	$\lambda_{EX\ máx}$ (nm)	$\lambda_{EX\ médio}$ (nm)	$\lambda_{EM\ mín}$ (nm)	$\lambda_{EM\ máx}$ (nm)	$\lambda_{EM\ médio}$ (nm)
1	408	483	446	440	535	488
2	377	476	427	402	528	465
média			437 ± 13			477 ± 16

O mesmo procedimento foi adotado para amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes oleaginosas, sendo elas: algodão, canola, girassol, mamona e soja. Os comprimentos de onda de excitação que proporcionaram emissão máxima são apresentados na Tabela 3.4.

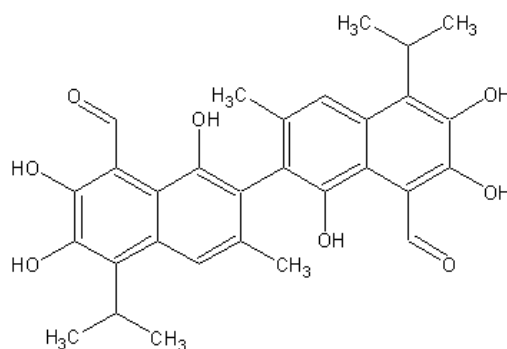
Calculando-se as médias entre os resultados obtidos para diesel metropolitano (Tabela 3.2) e interior (Tabela 3.3), verificou-se que os comprimentos de onda de excitação em torno de 430 nm forneceram a intensidade de emissão máxima, que foi observada em aproximadamente 474 nm. As bandas de emissão entre 440 e 550 nm podem ser atribuídas a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ^[57]. As diferenças nos espectros ocorrem devido às variações nas matrizes, considerando que a composição do óleo diesel varia em função da origem do petróleo e do processo de refino.

Tabela 3.4: Comprimentos de onda de excitação que produziram máxima intensidade de emissão para amostras de biodiesel.

Biodiesel	λ_{EX} mín (nm)	λ_{EX} máx (nm)	λ_{EX} médio (nm)	λ_{EM} mín (nm)	λ_{EM} máx (nm)	λ_{EM} médio (nm)
Algodão	370	403	387	499	531	515
Canola	373	392	383	429	477	453
Girassol	352	401	377	421	492	457
Mamona	377	394	386	430	477	454
Soja	374	391	383	428	488	458
média			383 ± 4			456 ± 2

Para as amostras de biodiesel, o λ_{EX} de 383 nm produziu a maior intensidade de emissão, que ocorreu em 455 nm na maioria dos casos. Algumas amostras apresentaram bandas de emissão menos intensas em outras regiões, entretanto não foi observada diferença significativa quanto à emissão mais intensa.

A amostra de biodiesel de algodão apresentou emissão máxima em um λ_{EM} médio de 515 nm, distinguindo-se das demais. Esta emissão pode ser atribuída ao gossipol, um aldeído polifenólico presente na semente de algodão [60], cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.7.

**Figura 3.7:** Estrutura química do gossipol.

Os espectros de emissão molecular de amostras de óleo diesel interior, de diesel metropolitano e de B2 apresentaram bandas em aproximadamente 475 nm quando as amostras foram excitadas em 430 nm, como pode ser visto na Figura 3.8.

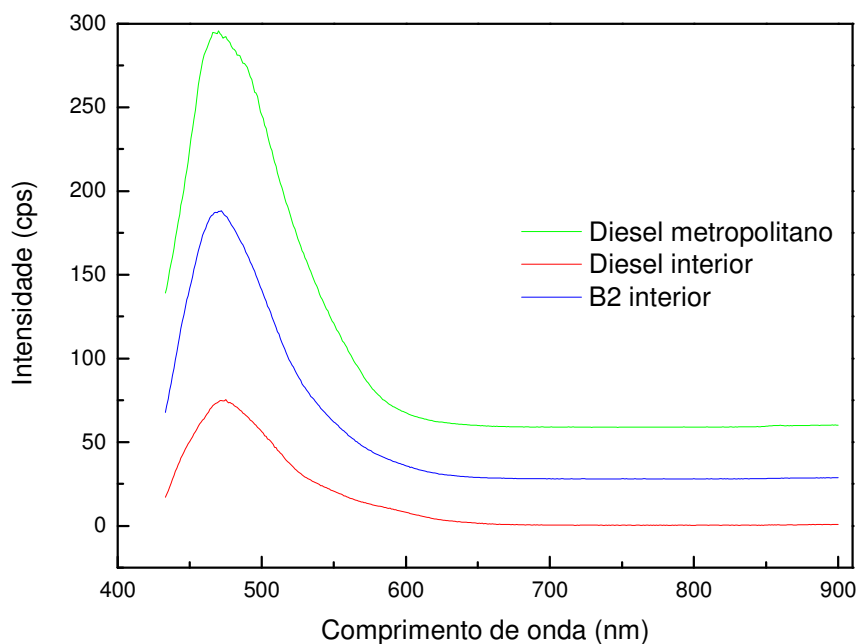


Figura 3.8: Espectros de emissão molecular obtidos no modo convencional utilizando comprimento de onda de excitação de 430 nm.

Sendo assim, pelos diagramas construídos na EEM foi possível observar um perfil completo de emissão das amostras, relacionado aos comprimentos de onda de excitação. De acordo com esta técnica, o λ_{EX} mais indicado para a excitação das amostras de óleo diesel é igual a 430 nm e de biodiesel igual a 380 nm.

3.3. Definição do Melhor $\Delta\lambda$ para Espectrofluorimetria Sincronizada

Amostras de óleo diesel (30 amostras) e de B2 (15 amostras) foram utilizadas para a definição do melhor $\Delta\lambda$ a ser utilizado para a espectrofluorimetria sincronizada. As amostras foram selecionadas de forma a constituírem um conjunto o mais representativo possível, contendo amostras de tipos e procedências diferentes, conforme apresentado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Total de amostras utilizadas na determinação de $\Delta\lambda$, por tipo e origem.

Origem	Óleo Diesel		B2	
	Metropolitano	Interior	Metropolitano	Interior
REGAP	6	4	5	5
REVAP	6	-	-	-
REDUC	-	5	-	5
RLAM	-	3	-	-
REPLAN	-	6	-	-

Para fazer a leitura em um determinado $\Delta\lambda$, o λ_{EX} inicial foi sempre fixado em 300 nm, sendo a faixa de emissão lida de $(300 + \Delta\lambda)$ a 900 nm. Por exemplo, para um $\Delta\lambda$ fixo de 20 nm utilizou-se λ_{EX} inicial igual a 300 nm e variou-se o λ_{EM} de 320 a 900 nm. As janelas de excitação e emissão foram de 3 nm, para ambas. A velocidade de varredura foi de aproximadamente 20 nm s^{-1} .

Cada amostra foi lida fixando-se $\Delta\lambda$ em 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 100 nm.

As leituras foram feitas em triplicata, em cada condição a que a amostra foi submetida. Os resultados foram salvos no formato ASCII e importados no Excel, onde as médias das três leituras foram calculadas.

Para cada amostra traçou-se um gráfico 3D em que os eixos x, y e z foram correspondentes ao λ_{EM} , ao $\Delta\lambda$ e às intensidades do espectro sincronizado,

respectivamente. Os diagramas de superfície correspondentes aos gráficos 3D foram traçados utilizando os mesmos dados.

Os gráficos foram utilizados para selecionar o $\Delta\lambda$ que forneceu a maior intensidade de emissão sincronizada, assim como o λ_{EM} a ele associado.

As médias e os respectivos desvios-padrão dos resultados obtidos para as amostras das diferentes refinarias foram calculados e os resultados são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Valores de $\Delta\lambda$ que fornecem intensidade de emissão sincronizada máxima para as amostras de óleo diesel e de B2 de diferentes refinarias.

		REGAP	REVAP	REDUC	RLAM	REPLAN
Óleo	Metropolitano	60,3 ± 4,2	44,8 ± 3,5	-	-	-
Diesel	Interior	68,8 ± 1,3	-	44,2 ± 6,8	52,7 ± 17,5	41,1 ± 2,9
B2	Metropolitano	63,9 ± 2,7	-	-	-	-
	Interior	42,2 ± 9,1	-	45,2 ± 3,0	-	-

Pode-se observar que, com exceção das amostras provenientes da REGAP, a maior parte das amostras apresenta $\Delta\lambda$ ótimo em torno de 40 nm. Este resultado está em concordância com o $\Delta\lambda$ otimizado por Patra e Mishra^[29, 31] para as amostras de diesel da Índia.

A diferença no comportamento das amostras da REGAP quanto ao $\Delta\lambda$ ótimo possivelmente ocorre devido à constituição química distinta destas amostras.

Espectros das amostras de óleo diesel e de B2 obtidos no modo sincronizado utilizando-se o $\Delta\lambda$ de 40 nm apresentaram bandas na região de 400 a 550 nm, como pode ser visto na Figura 3.9.

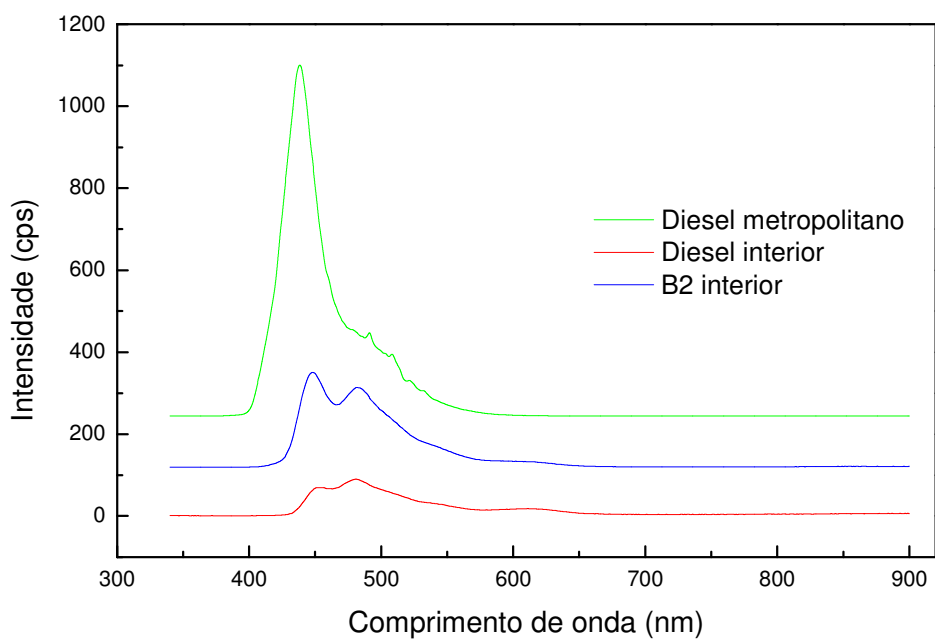


Figura 3.9: Espectros de emissão molecular obtidos de forma sincronizada utilizando $\Delta\lambda$ igual a 40 nm.

Conclui-se, portanto, que o $\Delta\lambda$ ótimo a ser utilizado nos ensaios de espectrofluorimetria sincronizada deve ser de 40 nm.

4. DETERMINAÇÃO DA ORIGEM, TIPO E COMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL

4.1. Introdução

Os combustíveis que abastecem o Estado de Minas Gerais são provenientes de diferentes refinarias, sendo que esta pluralidade de origens ocorre mais acentuadamente nas fronteiras com outros estados. As localizações destas refinarias são apresentadas na Figura 2.1, no Capítulo 2.

As informações relativas às origens dos combustíveis podem ser obtidas a partir das notas fiscais de aquisição do produto pelos postos revendedores. Entretanto, muitas vezes estas notas não são disponibilizadas pelos responsáveis, tornando a origem da amostra desconhecida. A Figura 4.1 apresenta a origem das quase três mil amostras de óleo diesel analisadas no PMQC da ANP na região leste do Estado de Minas Gerais no ano de 2008 ^[8]. Por este gráfico observa-se que 56,1 % das amostras não possuem uma origem identificada.

As diferentes taxações sobre a comercialização de combustíveis nos estados brasileiros têm propiciado que algumas distribuidoras, de forma ilícita, simulem a comercialização de um estado para outro, onde o imposto seja inferior, obtendo, desta forma, vantagens econômicas. Um exemplo deste tipo de fraude foi detectado em investigações do Ministério Público e da Polícia Federal ^[61]. Neste esquema, chamado Operação Mineirinha, quatro distribuidoras compravam gasolina no Rio de Janeiro e simulavam a venda para postos de Minas Gerais, entretanto o combustível era comercializado em território fluminense. Desta forma, as distribuidoras ganhavam com a diferença entre as alíquotas incidentes sobre a comercialização, que são iguais a 31 % no Rio de Janeiro e 25 % em Minas Gerais. A sonegação de impostos foi evidenciada pela análise das notas fiscais, que indicavam a comercialização de grande volume de combustível para poucos postos mineiros, postos estes que não tinham condição de

armazenar tal volume ou até mesmo já estavam fechados.

Considerando esta situação, a determinação da origem das amostras dos combustíveis pode ser um mecanismo eficiente nas ações de fiscalização e combate aos casos de evasão fiscal e adulterações, ajudando a comprovar, com relativa agilidade, estes tipos de fraude.

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de se determinar a origem de amostras de combustíveis, principalmente de gasolina [62-67].

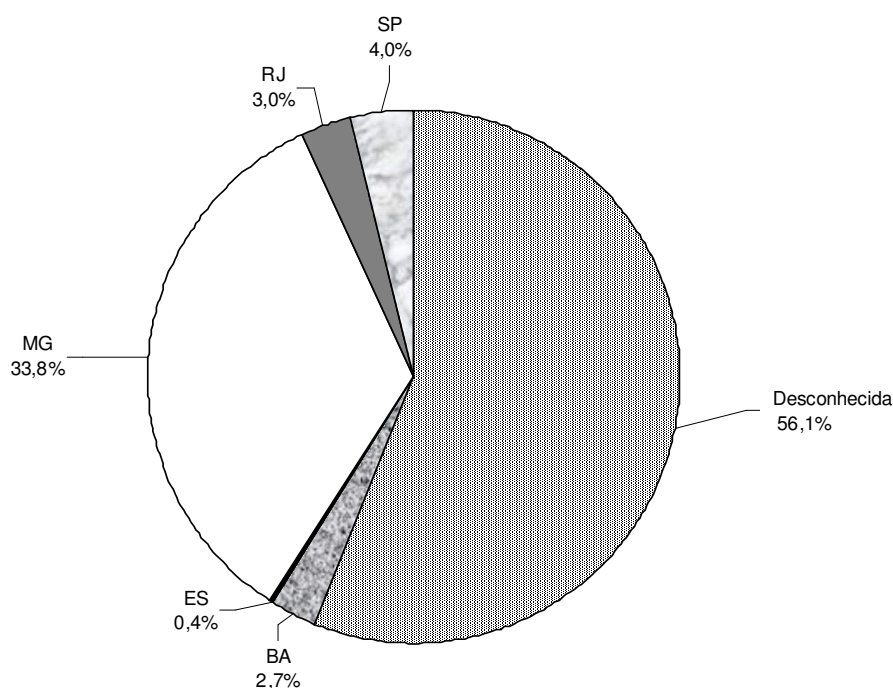


Figura 4.1: Origens das 2838 amostras de óleo diesel analisadas pelo Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis – ANP na região leste do Estado de Minas Gerais no ano de 2008 [8].

Em um trabalho anterior, nosso grupo de pesquisa identificou as origens de amostras de gasolina utilizando resultados de ensaios físico-químicos realizados para a verificação da qualidade destas amostras [63]. Um conjunto formado por 1328 amostras provenientes de oito diferentes refinarias foi submetido aos ensaios de massa específica, espectroscopia na região do infravermelho e destilação, sendo os dados tratados por PCA,

HCA e LDA. A porcentagem de classificação correta, pela técnica LDA, foi de 97 %, indicando eficiência na previsão das origens das amostras.

Esta mesma metodologia, que utiliza as técnicas PCA e LDA aliadas a parâmetros físico-químicos, foi aplicada a amostras de óleo diesel, levando à segregação dos grupos correspondentes às refinarias, com classificação correta igual a 96 %^[68].

Além da determinação das origens das amostras de óleo diesel, outras distinções relevantes são o tipo, interior ou metropolitano, e à composição, diesel puro ou mistura diesel/biodiesel.

Atendendo às especificações da ANP^[3], o corante Vermelho Sudan é adicionado às amostras de diesel interior para distingui-lo visualmente do metropolitano. Entretanto, fraudes podem ocorrer com a comercialização de diesel interior sem corante em regiões onde só é autorizada a comercialização de diesel metropolitano, considerando que o diesel interior possui um menor custo. A discriminação entre os tipos de diesel, interior ou metropolitano, é realizada quantificando-se o teor de enxofre na amostra por fluorescência de raios-X^[69].

A mistura diesel/biodiesel foi autorizada a partir de janeiro de 2005 e tornou-se obrigatória a partir de janeiro de 2008, sendo que a comercialização de óleo diesel puro a partir desta data passou a constituir infração à Lei 11097/2005^[25]. O B2 foi comercializado no período de janeiro a julho de 2008 e, a partir de então, foi substituído pela mistura contendo 3 % (v/v) de biodiesel, B3^[26].

Técnicas analíticas que distingam amostras de B0 das de BX ainda estão sendo propostas. A dificuldade na distinção entre as amostras de B0 e de BX por ensaios físico-químicos pode ser atribuída ao fato de que as mesmas possuem características similares, ou seja, a adição de 2 % de biodiesel ao óleo diesel não afeta as propriedades deste último de forma a se criar um padrão que os diferencie. De fato, como descrito na literatura^[16], as características físico-químicas do biodiesel são muito semelhantes às do óleo diesel, e estes são miscíveis em qualquer proporção. Tal semelhança permite que o

controle de qualidade das misturas seja realizado, segundo a Resolução nº 15 da ANP [3], da mesma forma que para o óleo diesel puro, sendo obedecida a mesma especificação. Por um lado isso é bastante conveniente, pois não são necessárias modificações na rotina dos laboratórios de controle de qualidade e ajustes nos motores. Entretanto, a adição de biodiesel não pode ser detectada com a utilização dos ensaios físico-químicos previstos na legislação [3], o que tem motivado o desenvolvimento de metodologias analíticas tanto para quantificar o biodiesel quanto para detectar adulterações [70-78].

Considerando o significativo consumo de óleo diesel no mercado nacional e as possibilidades de fraudes expostas, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias que contribuam tanto para o controle de qualidade, quanto para a rastreabilidade deste combustível, fornecendo subsídios a ações de fiscalização.

Sendo assim, o objetivo desta etapa do trabalho foi verificar a habilidade de classificação da PCA aplicada a espectros de emissão molecular fluorescente de amostras de óleo diesel, com relação às suas origens, tipos e composição.

4.2. Parte Experimental

Para o desenvolvimento deste trabalho, 68 amostras de óleo diesel puro (B0) e de suas misturas com 2 % (v/v) de biodiesel (B2), de diferentes origens e tipos, foram utilizadas, conforme apresentado na Tabela 4.1. As amostras, cedidas pelo LEC-UFMG, foram coletadas no mês de dezembro de 2007. Este período corresponde à transição entre a comercialização de B0 para B2 e, portanto, tanto o combustível puro quanto a mistura estavam disponíveis nos postos revendedores.

Um grupo adicional contendo 12 amostras, provenientes da REGAP e coletadas em dezembro de 2006, foi utilizado para complementar o grupo usado para a construção de um modelo exclusivo desta refinaria. O número total de amostras empregado neste modelo é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Número de amostras, por tipo e origem, utilizadas para a análise de componentes principais.

Origem	Metropolitano		Interior		Total
	B0	B2	B0	B2	
REGAP	9	3	10	17	39
REDUC	1	0	7	3	11
RLAM	0	0	4	0	4
REPLAN	0	0	6	0	6
REVAP	8	0	0	0	8
Total	18	3	27	20	68

Tabela 4.2: Número de amostras, por tipo, utilizadas para a análise de componentes principais do conjunto da REGAP.

Período	Metropolitano		Interior		Total
	B0	B2	B0	B2	
Dez. 2007	9	3	10	17	39
Dez. 2006	2	3	2	5	12
Total	11	6	12	22	51

Os espectros de emissão molecular fluorescente foram obtidos no modo sincronizado mantendo-se uma diferença de comprimento de onda ($\Delta\lambda$) fixa de 40 nm entre os monocromadores de emissão e de excitação. O comprimento de onda de excitação (λ_{EX}) inicial foi igual a 300 nm e variou até 760 nm, com incrementos de 1 nm e a varredura no comprimento de onda de emissão (λ_{EM}) foi realizada de 340 a 800 nm. As aberturas das janelas de emissão e de excitação foram iguais a 3 nm.

Para as leituras no modo convencional, as amostras foram excitadas em um λ_{EX} de 430 nm e a varredura do monocromador de emissão foi de 400 a 800 nm. As janelas de excitação e de emissão tiveram abertura de 3 nm para ambas.

Para o tratamento dos dados foram utilizados os softwares Excel e Minitab 14.

4.3. Resultados e Discussões

As condições para a realização dos ensaios de espectrofluorimetria foram otimizadas previamente, como descrito no Capítulo 3.

Como o Estado de Minas Gerais é abastecido principalmente por amostras provenientes da REGAP, não foi possível formar um conjunto balanceado de dados, como seria adequado para a aplicação de PCA. Seria necessário utilizar amostras de um período mais extenso, o que poderia acarretar a formação de subgrupos devido a diferenças causadas por fatores diversos como, por exemplo, alterações em processos de refino e estocagem.

Pode-se observar, nas Figuras 4.2 e 4.3, que as amostras de diesel provenientes de diferentes refinarias apresentam espectros de emissão com perfis distintos. Entretanto, de forma geral, as amostras apresentam uma banda de emissão com intensidade máxima em aproximadamente 475 nm no espectro convencional e, no sincronizado, duas bandas, a primeira de 440 a 450 nm e a segunda de 450 a 500 nm, atribuídos à presença de HPAs^[31].

A adição de corante ao diesel provoca uma diminuição nas intensidades de emissão, como pode ser observado na Figura 4.4, o que foi avaliado fazendo-se leituras de uma mesma amostra de diesel pura e após a adição de corante. Esta redução pode ter ocorrido devido ao efeito de absorção secundária^[79], pois o corante Vermelho Sudan apresenta bandas de absorção entre 300 e 600 nm, podendo absorver parte da energia emitida pelo óleo diesel. Por outro lado, a presença de 2 % de biodiesel no diesel não altera os espectros de emissão de forma significativa, como pode ser observado na Figura 4.5.

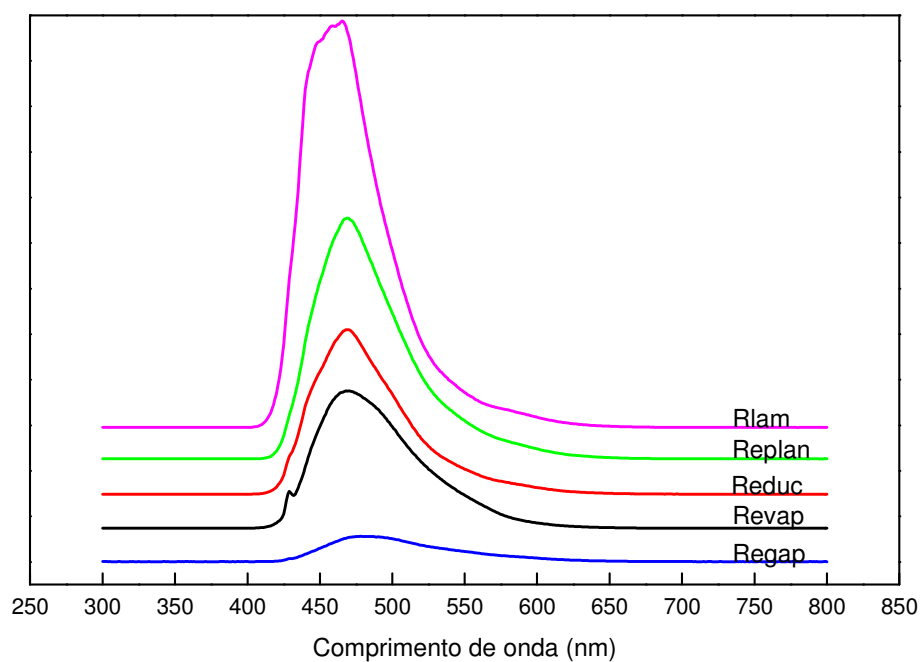


Figura 4.2: Espectros de emissão molecular fluorescente, obtidos no modo convencional, de amostras representativas das refinarias RLAM, REPLAN, REDUC, REVAP e REGAP.

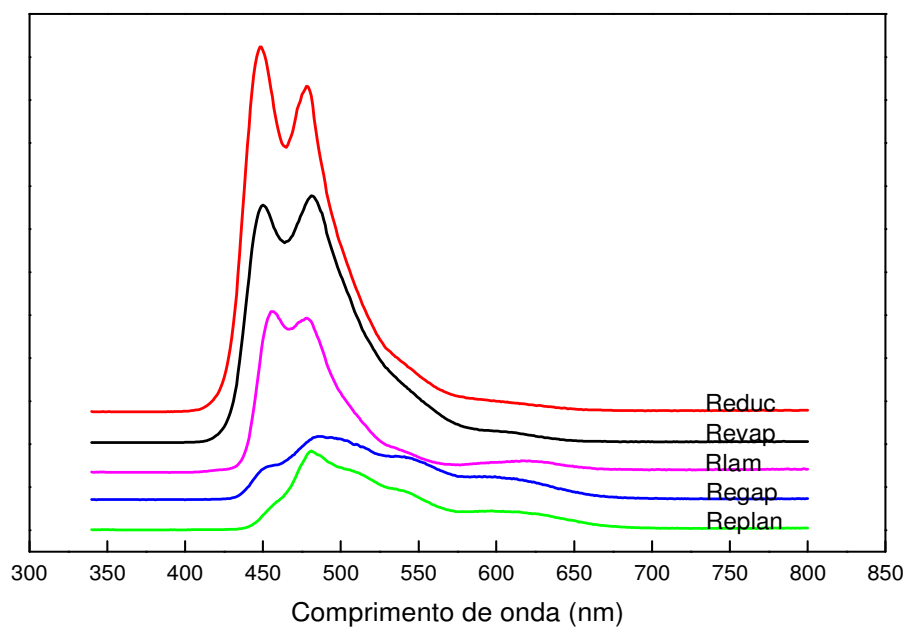


Figura 4.3: Espectros de emissão molecular fluorescente, obtidos no modo sincronizado, de amostras representativas das refinarias RLAM, REPLAN, REDUC, REVAP e REGAP.

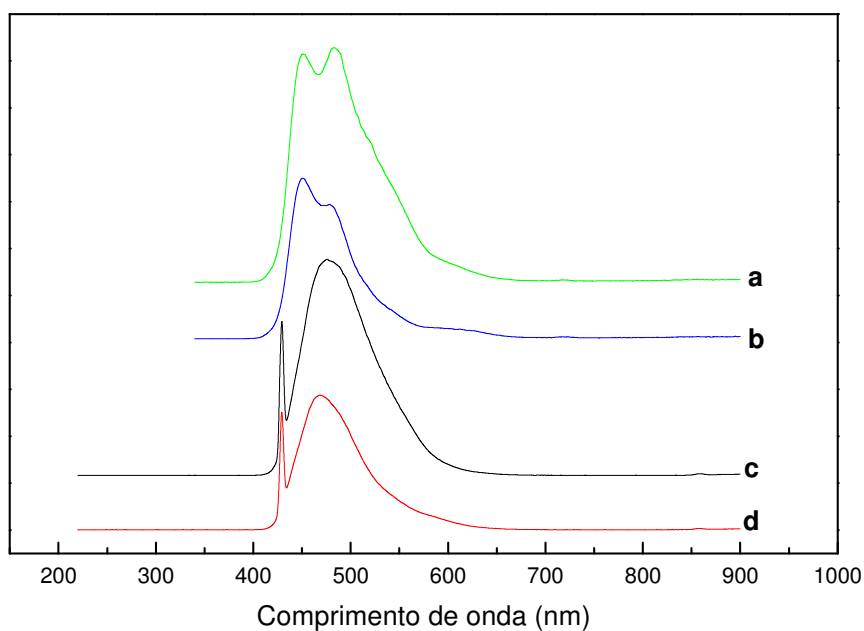


Figura 4.4: Espectros de emissão molecular fluorescente de amostras de óleo diesel interior e metropolitano, obtidos nos modos convencional e sincronizado. (a- metropolitano sincronizado, b- interior sincronizado, c- metropolitano convencional, d- interior convencional).

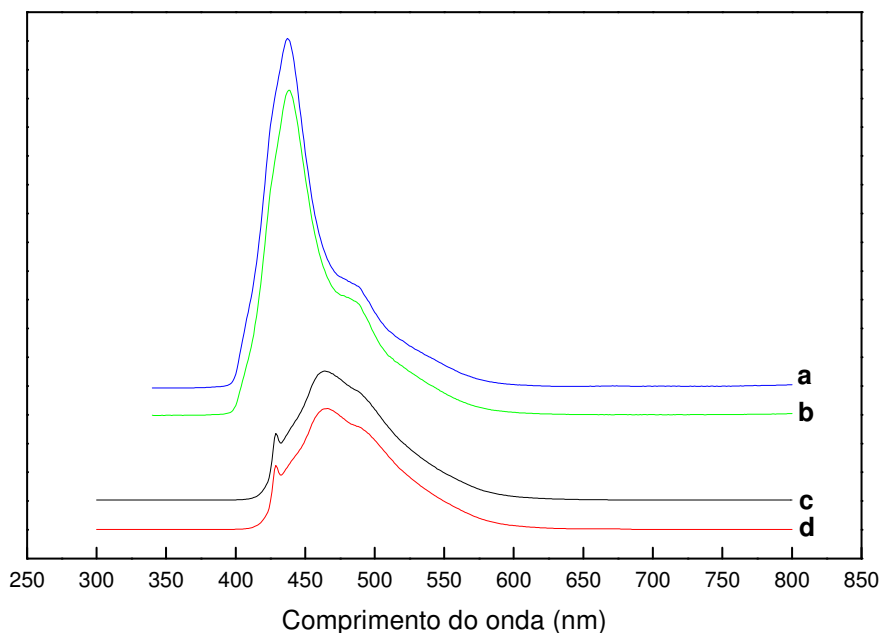


Figura 4.5: Espectros de emissão molecular fluorescente de amostras de óleo diesel puro (B0) e de sua mistura com 2 % v/v de biodiesel (B2) obtidos nos modos convencional e sincronizado. (a- B2 sincronizado, b- B0 sincronizado, c- B0 convencional, d- B2 convencional).

Inicialmente, PCA foi aplicada a dois conjuntos de dados, ambos formados pelas mesmas 68 amostras, sendo o primeiro correspondente aos espectros obtidos no modo convencional (M1) e o outro aos espectros sincronizados (M2). Gráficos foram construídos a partir dos escores dos cinco primeiros componentes principais, para se verificar a formação de classes correspondentes ao tipo, à composição e à origem das amostras de diesel. Pode-se verificar que os cinco primeiros componentes principais explicaram 87,7 e 91,4 % da variabilidade dos modelos M1 e M2, respectivamente, (Tabela 4.3) e são capazes de segregar as amostras principalmente em função do tipo e da composição.

Tabela 4.3: Número de componentes principais, variância explicada e variância acumulada para os modelos M1 e M2.

Número de Componentes Principais	M1 (modo convencional)		M2 (modo sincronizado)	
	Variância Explicada (%)	Variância Acumulada (%)	Variância Explicada (%)	Variância Acumulada (%)
	1	57,7	57,7	38,8
2	15,1	72,8	23,0	61,8
3	9,8	82,6	17,1	78,9
4	4,2	86,8	6,6	85,6
5	0,9	87,7	5,8	91,4

A combinação de PC1 e PC3, para o modelo M1, e de PC1 e PC2, para o modelo M2, possibilitou a distinção entre as amostras de diesel metropolitano e interior, como apresentado na Figura 4.6. Apesar de possível, esta separação é influenciada pela presença de corante, que absorve energia na região de 380 e 540 nm, como apresentado na Figura 3.2, no Capítulo 3. Esta informação é de grande importância para a metodologia, pois indica a necessidade de tratar amostras de diesel metropolitano e interior em conjuntos distintos.

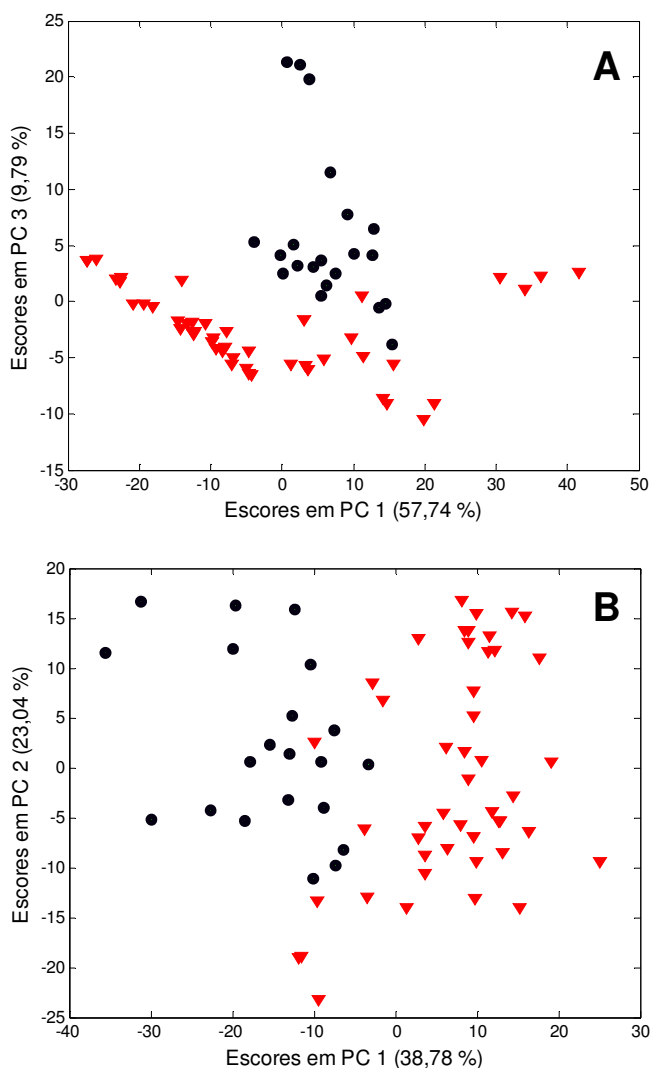


Figura 4.6: Gráficos dos escores obtidos para a classificação, por tipo (interior e metropolitano), de amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A) e no modo sincronizado (B). (▼) interior, (●) metropolitano.

A segregação parcial das amostras de B0 e de B2 ocorreu com a combinação das duas primeiras componentes principais, como pode ser visto na Figura 4.7. Os subgrupos formados dentro de uma mesma classe possivelmente ocorreram devido às diferenças entre os tipos, metropolitano e interior, e às diferentes origens das amostras.

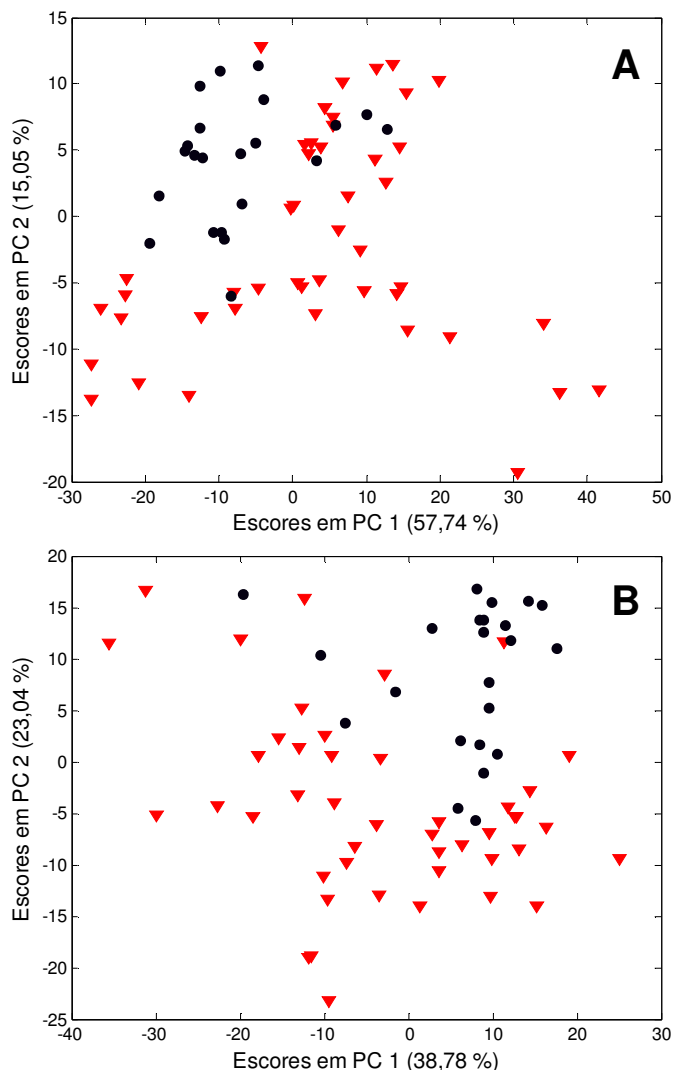


Figura 4.7: Gráficos dos escores obtidos para a classificação, por composição (B0 e B2), de amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A) e no modo sincronizado (B). (▼) B0, (●) B2.

Em relação às origens, observou-se que as amostras da RLAM e da REPLAN formaram grupos bem definidos, as da REVAP ficaram parcialmente segregadas e não foi possível separar as amostras da REGAP daquelas da REDUC, como pode ser visto na Figura 4.8.

Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos em um estudo anterior, em que foram utilizados resultados de ensaios físico-químicos para se avaliar as origens das amostras de óleo diesel ^[68]. Neste trabalho observou-se que as amostras da REDUC são similares às amostras da REVAP e às amostras da REGAP. Tais similaridades

foram atribuídas ao elevado ponto de fulgor apresentado pelas amostras da REDUC e da REVAP e à semelhança entre as temperaturas de ebulição das amostras da REGAP e da REDUC, exceto na faixa de 60 a 80 % de volume recuperado.

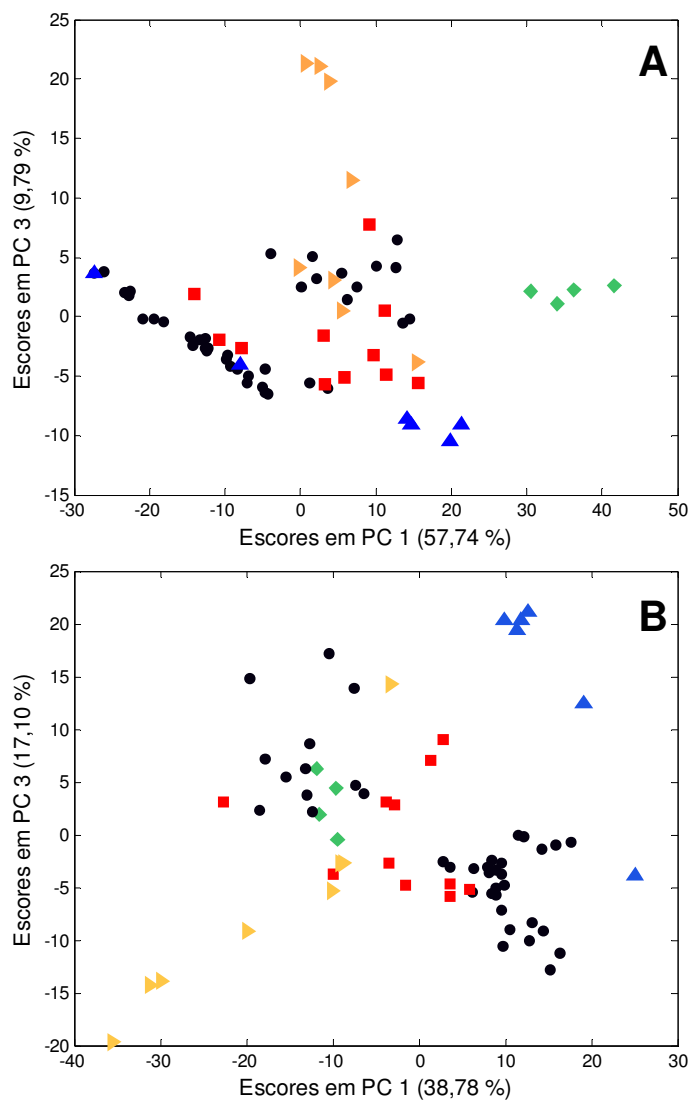


Figura 4.8: Gráficos dos escores obtidos para a classificação, por refinaria, de amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A) e no modo sincronizado (B). (●) REGAP, (■) REDUC, (►) REVAP, (◆) RLAM, (▲) REPLAN.

A formação de grupos em função da origem pode ser atribuída aos diferentes tipos de petróleo processado e/ou processos de refino empregados, levando a amostras

com composições distintas, principalmente em teores de hidrocarbonetos poliaromáticos, responsáveis pelas bandas de emissão fluorescente observadas.

Observando-se o gráfico dos pesos do modelo M1 (Figura 4.9A), pode-se verificar que a PC1 é influenciada principalmente pelos comprimentos de onda em torno de 500 e 580 nm, regiões correspondentes à intensidade máxima e à região final da banda de emissão. Esta componente separa as amostras da RLAM das demais, como pode ser visto na Figura 4.8A.

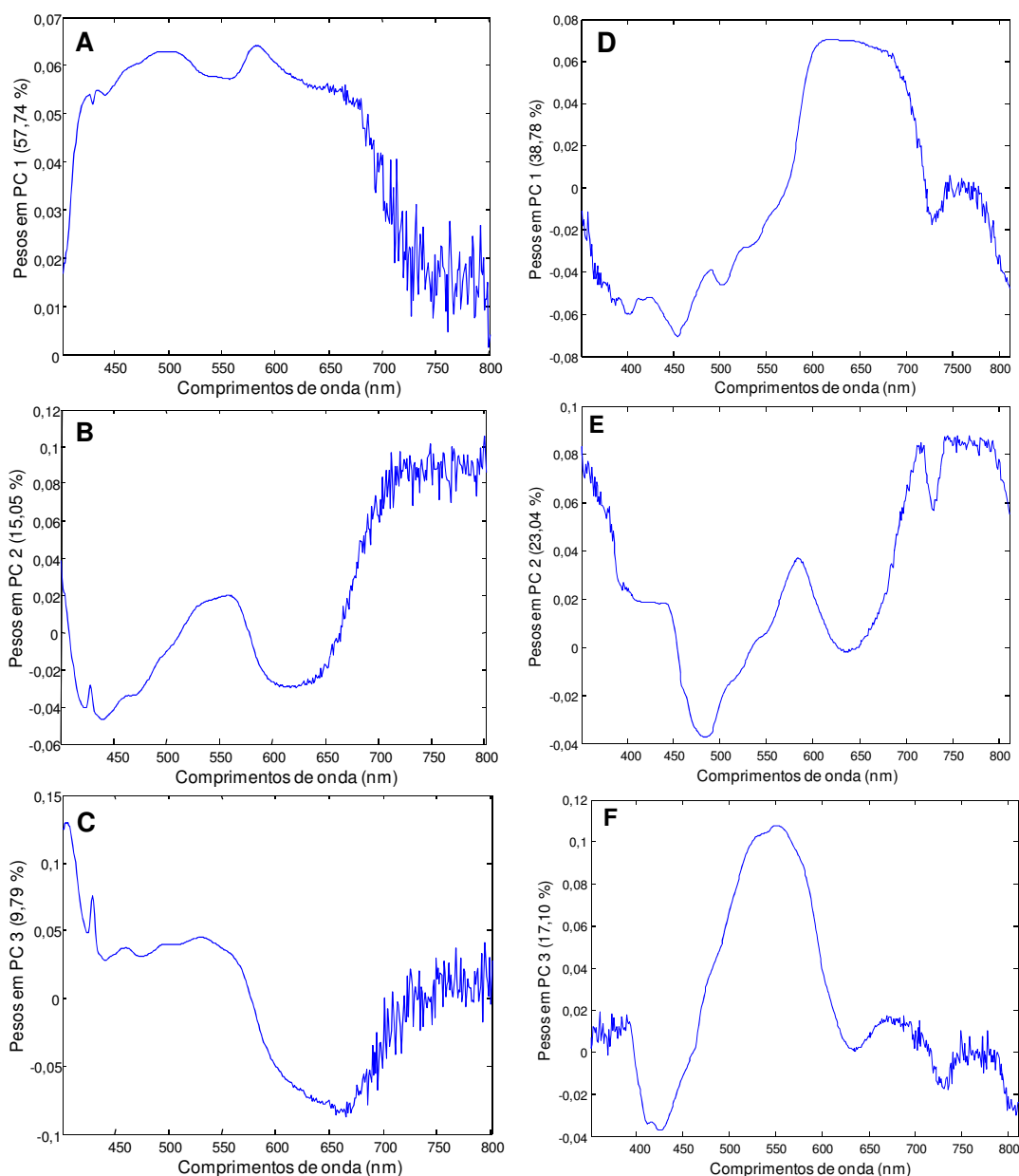


Figura 4.9: Gráficos dos pesos obtidos para as amostras de óleo diesel analisadas no modo convencional (A, B e C) e no modo sincronizado (D, E e F).

Para o modelo 2, utilizando os espectros obtidos no modo sincronizado, as variáveis mais significativas para a PC1 são os comprimentos de onda em torno de 630 nm, como apresentado na Figura 4.9D. Estes comprimentos de onda correspondem à região final da segunda banda de emissão dos espectros obtidos no modo sincronizado. Esta componente separa as amostras em função do tipo (Figura 4.6B) e, ainda, as amostras da REVAP daquelas da REPLAN como apresentado na Figura 4.8B.

Para o conjunto formado por amostras provenientes exclusivamente da REGAP, a segregação com relação ao tipo e à composição (Figura 4.10) também foi possível com 3 componentes principais, que explicaram 90,6 % da variabilidade do modelo (Tabela 4.4).

A distinção entre amostras antigas (dez.2006) e novas (dez. 2007) pode ser explicada por variações nas matrizes ocasionadas por origens distintas do petróleo, alterações no processo de produção e/ou na estocagem do produto. Este comportamento era previsto, considerando o período de um ano decorrente entre as coletas dos dois conjuntos de amostras.

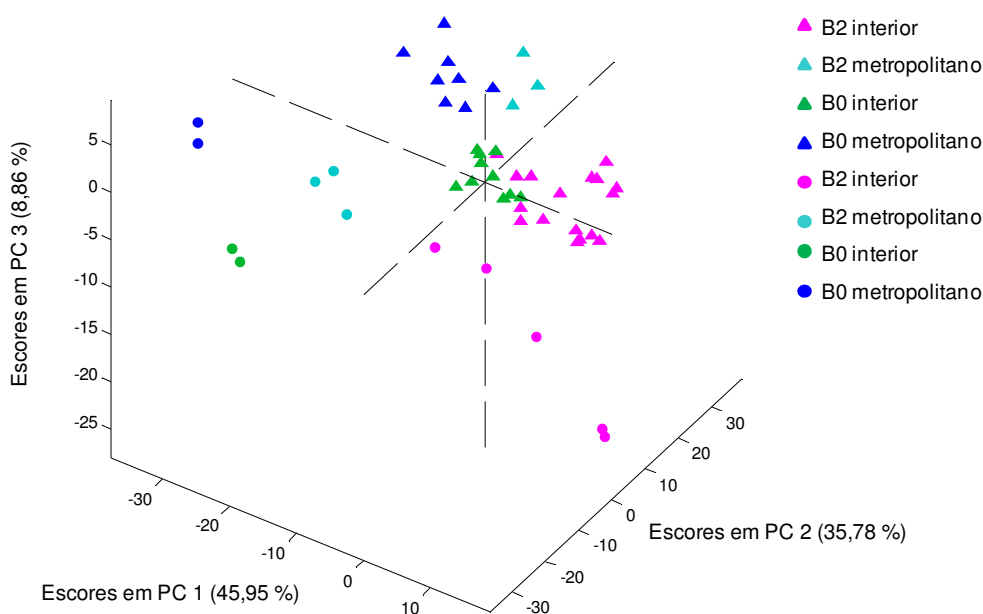


Figura 4.10: Gráfico dos escores das três primeiras componentes principais obtidas para as amostras da REGAP analisadas por EVS. (●) amostras antigas, (▲) amostras novas.

Tabela 4.4: Número de componentes principais, variância explicada e variância acumulada para o modelo REGAP.

Número de Componentes Principais	Amostras da REGAP (modo sincronizado)	
	Variância Explicada (%)	Variância Acumulada (%)
1	46,0	46,0
2	35,8	81,7
3	8,9	90,6
4	4,7	95,3
5	1,4	96,7

Observando-se a Figura 4.11, verifica-se que as variáveis de maior influência sobre a PC1 são os comprimentos de onda em torno de 440 nm e de 640 nm. Como pode ser visualizado na Figura 4.12, o comprimento de onda de 440 nm é correspondente à banda de emissão mais intensa das amostras de B0 metropolitano. Por outro lado, os comprimentos de onda em torno de 640 nm correspondem a bandas de emissão das amostras de B0 e B2 interior, como pode ser visto na Figura 4.13. A PC1 separa as amostras de B2 daquelas de B0. As variáveis de maior peso sobre PC2 são os comprimentos de onda em torno de 540 nm. Nesta região são observadas bandas apenas para as amostras de diesel interior. Esta banda de emissão possivelmente é decorrente da presença de corante e, de fato, PC2 separa as amostras de diesel interior das de diesel metropolitano.

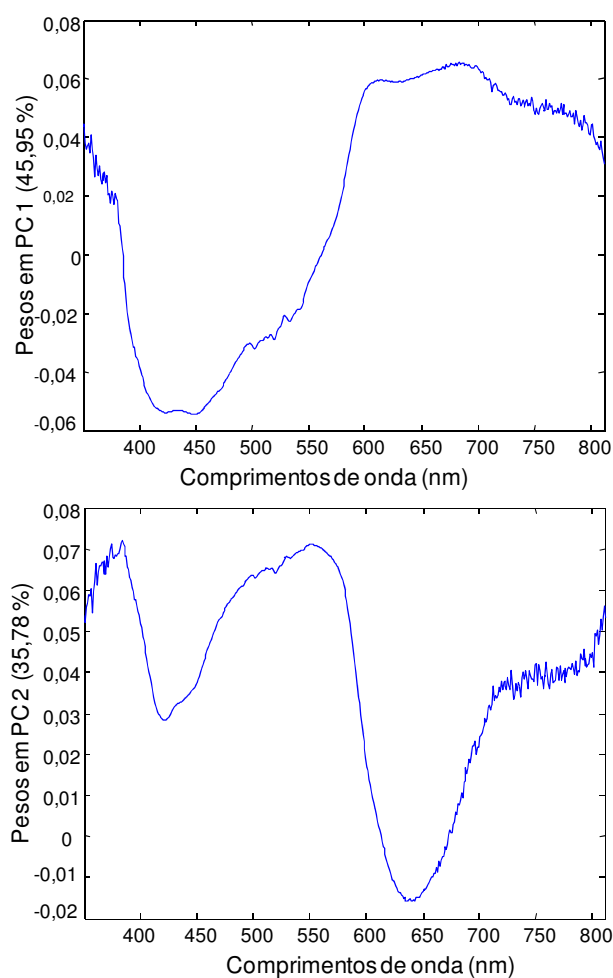


Figura 4.11: Gráficos dos pesos obtido para as amostras de óleo diesel da REGAP analisadas no modo sincronizado.

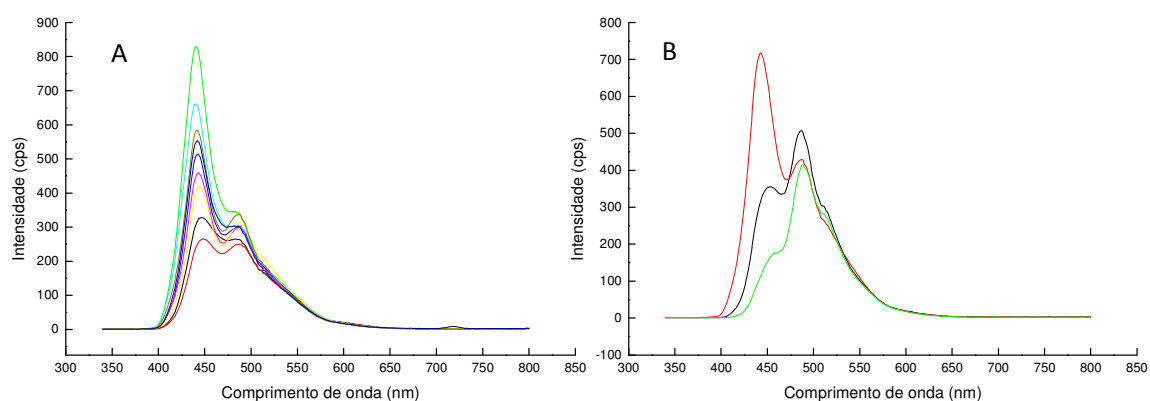


Figura 4.12: Espectros de emissão molecular, obtidas no modo sincronizado, das amostras de óleo diesel metropolitano da REGAP. (A) B0 (B) B2.

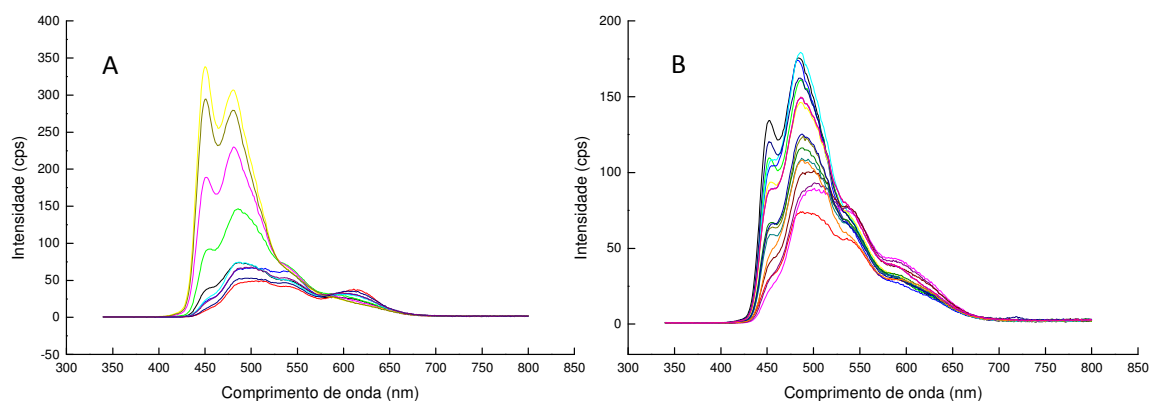


Figura 4.13: Espectros de emissão molecular, obtidas no modo sincronizado, das amostras de óleo diesel interior da REGAP. (A) B0 (B) B2.

4.4. Conclusão

Os espectros de emissão molecular das amostras de B0 e de B2 sofrem a influência tanto da sua origem quanto do tipo e da sua composição. Esta constatação é de suma importância para subsidiar trabalhos futuros, nos quais deverão ser consideradas as influências de tais parâmetros.

Na definição das origens das amostras, aliando-se a espectrofluorimetria à PCA, obteve-se a segregação das amostras da RLAM e da REPLAN, mas não foi possível separar completamente as amostras provenientes das refinarias REGAP, REDUC e REVAP.

Amostras coradas formaram grupos distintos das não coradas e, apesar desta distinção não ser suficiente para classificá-las como tipo interior ou metropolitano, indica a necessidade de tratamentos distintos para estes grupos.

A metodologia proposta mostrou-se aplicável ao propósito de diferenciação entre as amostras de diesel puro e suas misturas com biodiesel, principalmente utilizando-se modelos específicos, de acordo com as origens das mesmas.

5. QUANTIFICAÇÃO DE BIODIESEL NAS MISTURAS COM ÓLEO DIESEL

5.1. Introdução

Questões relacionadas à utilização de combustíveis fósseis, tanto ambientais quanto econômicas e políticas, têm levado ao interesse crescente por fontes de energia renováveis, com menor impacto ambiental [74].

Visando aumentar o percentual de biocombustíveis na matriz energética nacional, o biodiesel tem sido obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel desde janeiro de 2008 [25], sendo o teor atual igual a 3 % (v/v) [26].

De acordo com o Boletim Mensal de Biodiesel da ANP [27], a produção mensal de biodiesel no Brasil variou de 70 a 120 mil m³/mês no ano de 2008. O óleo de soja é a matéria prima mais utilizada para a produção deste biocombustível, como exemplificado pelos dados referentes ao mês de abril de 2009, apresentados na Figura 5.1.

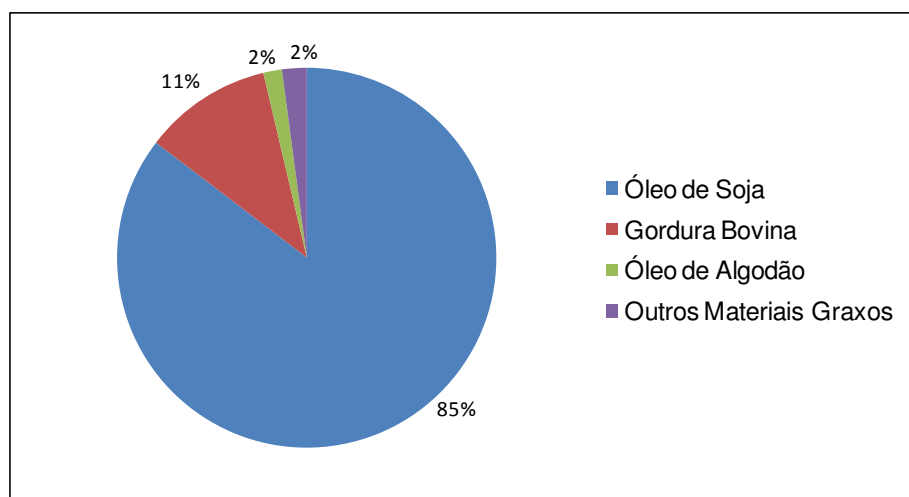


Figura 5.1: Matérias primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil no mês de abril de 2009 [27].

As características físico-químicas do biodiesel são muito semelhantes às do óleo diesel, e eles são miscíveis em qualquer proporção [16]. Entretanto, a utilização de teores

fora da especificação pode acarretar danos aos veículos. Apesar de não ser necessária nenhuma modificação no motor diesel para a utilização de biodiesel, alguns fatores devem ser monitorados quando se pretende utilizar uma mistura mais rica em biodiesel, como lubricidade, ponto de congelamento e teor de água, entre outros [77, 78]. Em relação à umidade, por exemplo, o biodiesel tende a absorver água com mais facilidade que o diesel, o que promove a oxidação de partes metálicas do motor e favorece o desenvolvimento de fungos [77]. Além disso, devido à diferença nas densidades do diesel e do biodiesel, estratificação e misturas imprecisas podem ocorrer [78].

Sendo assim, a caracterização das misturas é de fundamental importância para que se tenha um controle de qualidade efetivo. O controle de qualidade das misturas de diesel com biodiesel, segundo a Resolução nº 15 da ANP [3], deve ser realizado da mesma forma que para o óleo diesel puro, sendo obedecida a mesma especificação.

Amostras de B3 com parâmetros de qualidade fora da especificação têm sido comercializados no Brasil, apesar das ações de monitoramento e fiscalização. De acordo com o Boletim da Qualidade da ANP [6], o segundo maior índice de não conformidades em amostras de B3 tem sido registrado para o parâmetro teor de biodiesel desde o mês de março, quando este ensaio começou a ser realizado, como apresentado na Figura 5.2 [6]. A comercialização de misturas fora da especificação também tem ocorrido nos Estados Unidos, onde o teor de biodiesel no diesel em vigor é de 20 % (v/v) [78].

A partir de janeiro de 2009 a ANP estabeleceu que o teor de biodiesel nas amostras analisadas pelo PMQC fosse determinado seguindo-se a Norma Européia BS EN 14078:2003 [80]. O procedimento consiste na obtenção de espectros na região do infravermelho médio das amostras diluídas em cicloexano. A quantificação é feita utilizando-se uma curva analítica univariada que relaciona a concentração de biodiesel à intensidade da banda em $(1745 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, que é característica do estiramento da ligação C=O de ésteres. O método tem a vantagem de não requerer nenhum conhecimento prévio sobre o tipo de biodiesel presente na mistura. Entretanto, não distingue os ésteres provenientes de

reações de transesterificação (biodiesel) daqueles presentes nos mono, di e triglicerídeos (óleos vegetais). Ou seja, o ensaio não é adequado para se afirmar que a mistura contém realmente biodiesel. Outras desvantagens são a necessidade de diluição das amostras, o que consome tempo e solvente.

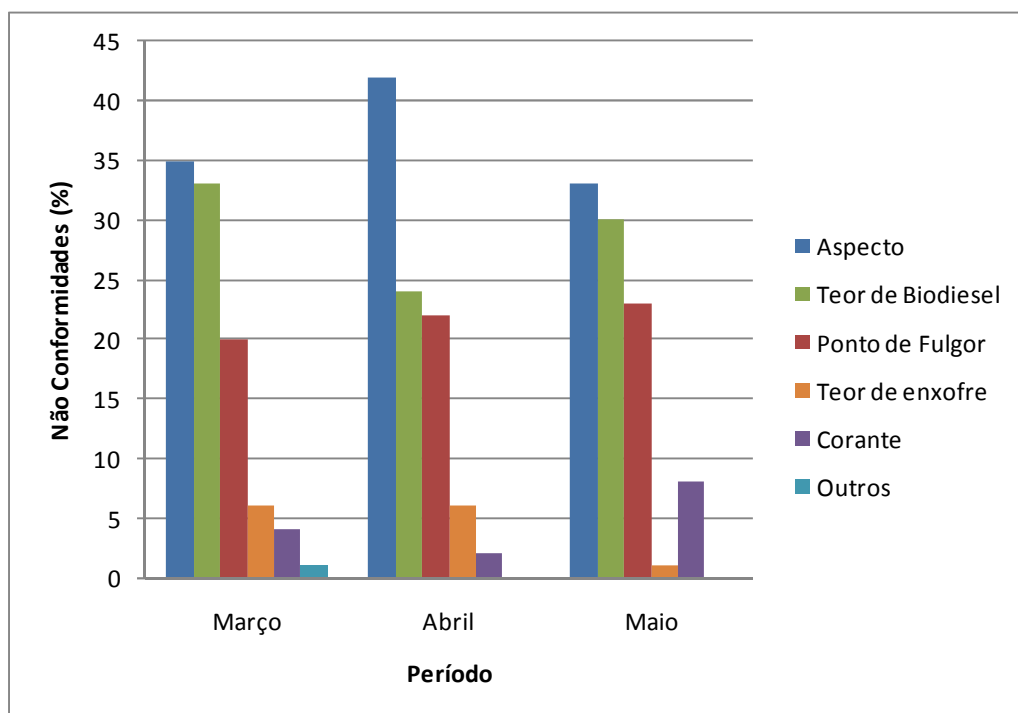


Figura 5.2: Parâmetros fora da especificação para as amostras de B3 analisadas no período de março a maio de 2009 ^[6].

Um método mais específico para esta quantificação tem sido proposto pela Associação Brasileira de Normas Técnicas ^[81]. Neste método, a calibração multivariada é aplicada a medidas de absorvância no infravermelho nas regiões de 1100 a 1200 cm^{-1} e de 1735 a 1750 cm^{-1} . Estas regiões são características do estiramento das ligações C-O e C=O de ésteres, respectivamente. As amostras podem ser lidas diretamente, sem diluição, mas mudanças na matéria prima do biodiesel causam efeito significativo na precisão deste método. Além disso, a presença de contaminantes que contenham grupos carbonila pode causar resultados falseados ^[81].

Esta mesma região do infravermelho é utilizada para a quantificação de biodiesel pelo analisador portátil Cetane 2000, da PetroSpec, comercialmente disponível. De acordo com Ritz e Croudace ^[82], as quantificações são realizadas com exatidão de 0,1 % e os resultados não variam quando diferentes tipos de biodiesel estão misturados ao diesel.

Além dos métodos citados, vários trabalhos têm sido desenvolvidos por grupos de pesquisa em diversos países com o objetivo de propor alternativas para a quantificação de biodiesel no diesel. Técnicas como cromatografia líquida ^[73] e análise de abundância natural de radiocarbonos ^[78] foram utilizadas, mas a maior parte dos trabalhos desenvolvidos utiliza a espectroscopia na região do infravermelho ^[70-72, 74, 75, 81-83] e a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN) tem ganhado espaço ^[84, 85].

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada para quantificação de biodiesel no óleo diesel, na faixa de 1 a 30 % (v/v), podendo ser utilizada também para quantificar níveis similares de óleos e gorduras ^[73]. A precisão do método para misturas de óleo de soja em diesel variou entre 0,4 e 7,5 % para o detector UV.

Com relação à espectroscopia na região do Infravermelho, por exemplo, Aliske e colaboradores ^[70] desenvolveram um método em que a largura e a altura do pico correspondente à carbonila dos ésteres são utilizadas para a quantificação de biodiesel na mistura com o diesel na faixa de 0 a 100 % (v/v). Tanto para o método da área do pico quanto para o da altura do pico, aproximadamente 90 % dos dados apresentaram até 5 % de desvio da função ajustada. Método semelhante foi desenvolvido por outro grupo ^[83], relacionando a área sob a banda na região de 1850 a 1650 cm^{-1} à concentração de biodiesel na faixa de 0,5 a 5 %. O erro relativo variou de 3,0 a 6,7 % para o estudo de recuperação.

Pimentel e colaboradores ^[71] utilizaram a análise de componentes principais (PCA) para distinguir amostras de óleo diesel puro das suas misturas com biodiesel e óleo vegetal, possibilitando a detecção de adulterações. Para determinar o teor de biodiesel nas misturas com óleo diesel, na presença de óleo vegetal, modelos de calibração multivariada baseados em espectroscopia no infravermelho médio (FTIR-MID) e próximo (FTIR-NIR)

foram desenvolvidos. O erro médio relativo para a predição de um conjunto de amostras independente foi de 10,2 e 6,7 % para as regiões espectrais MID e NIR, respectivamente.

Outra proposta, ainda utilizando a calibração multivariada e FTIR-NIR, foi a utilização da região de 10000 a 6250 cm^{-1} para a quantificação de biodiesel na faixa de 1 a 20 % (v/v). A metodologia apresentou *RMSEP* igual a 0,85 % (v/v) e se aplica à quantificação acima de 1,5 % (v/v) [77].

Espectros FTIR na faixa de 2760 a 1800 cm^{-1} foram utilizados para a quantificação de óleo vegetal em misturas com biodiesel. A combinação de PLS com a seleção de variáveis stepwise proporcionou um *RMSEP* de 1,39 % (v/v) para amostras contendo entre 1 e 40 % (v/v) de óleo vegetal [86].

PLS e redes neurais artificiais (ANN) combinados às espectroscopias FTIR-ATR e FTNIR têm sido usados para construir modelos de calibração para a determinação do conteúdo de biodiesel em misturas com óleo diesel na faixa de 0 a 100 % (m/m) [75]. Os valores de *RMSEP* encontrados foram inferiores a 0,213 % (m/m), mas a metodologia não se aplica à determinação de misturas de ésteres.

Baptista e colaboradores [74] utilizaram a faixa de 9000 a 4500 cm^{-1} para a construção de modelos PLS para a quantificação do teor de ésteres em biodiesel puro (B100). O *RMSEP* foi de 1 % para amostras contendo entre 78,4 a 99,3 % (m/m) de ésteres. Por este método foi possível quantificar ésteres específicos, como o éster metílico do ácido linolênico, entre outros.

Em relação à ressonância magnética nuclear, Monteiro e colaboradores [84] desenvolveram um método utilizando PLS e PCR aplicados a espectros de ^1H RMN para quantificar biodiesel e óleo vegetal misturados ao diesel. A quantificação de um componente não interferiu na quantificação do outro, e foram obtidos valores de *RMSEP* máximos de 0,8 % para a quantificação do óleo de soja na faixa de 1 a 25 % e de 1,04 % para a quantificação de biodiesel na faixa de 2 a 20 %.

Em outro trabalho ^[85], curvas analíticas foram construídas utilizando-se as concentrações de biodiesel nas misturas e a relação entre as integrais de determinadas regiões dos espectros de ¹H RMN destas misturas. O desvio padrão da determinação variou de 0,09 a 2,8 % (v/v) em valor absoluto para amostras contendo de 2 a 20 % de biodiesel.

O método que utiliza a abundância natural de radiocarbono ¹⁴C ^[78] apresentou *RMSEP* de 1,05 % para a faixa de 2 a 100 % (v/v). Entretanto, uma análise pode levar semanas para ser realizada e apresenta custo muito elevado.

Diante deste contexto, e das limitações apresentadas pelos métodos propostos, o objetivo desta etapa do trabalho foi o desenvolvimento de um método analítico simples e de baixo custo para a quantificação de biodiesel nas misturas com óleo diesel, aliando a calibração multivariada à espectrofluorimetria.

5.2. Parte Experimental

Misturas de biodiesel em óleo diesel foram preparadas utilizando-se cinco amostras do biocombustível fornecidas por usinas produtoras. Estas amostras foram produzidas a partir de óleos de soja com sebo, de girassol, de palma, de soja e de algodão. A mesma amostra de óleo diesel puro, B0 tipo S500, fornecida pela REGAP, foi utilizada para o preparo de todas as misturas.

Cada um dos cinco conjuntos de calibração, sendo um conjunto para cada tipo de biodiesel, foi formado por uma série de 30 misturas de biodiesel em diesel, com concentração variando de 0,20 a 20,00 % (v/v). Os incrementos no teor de biodiesel foram de 0,20, 1,00 e 2,00 % (v/v) nas faixas de 0,20 a 5,00, de 5,00 a 10,00 e de 10,00 a 20,00 % (v/v), respectivamente. Além destas amostras, foram preparadas outras 10 misturas a partir de cada biodiesel, que foram utilizadas como conjunto de validação.

Espectros de emissão molecular do B0 e das misturas foram obtidos no modo convencional e no modo sincronizado, nas condições estabelecidas no Capítulo 3, e utilizados para a regressão linear por mínimos quadrados parciais.

O número de variáveis latentes utilizado nos modelos foi definido por validação cruzada *leave-one-out* e os erros de calibração e de previsão foram calculados a partir das concentrações reais e das previstas.

5.3. Resultados e Discussões

Os espectros de emissão molecular das amostras de biodiesel puras e das suas misturas com óleo diesel, obtidos no modo convencional e no modo sincronizado, são apresentados nas Figuras 5.3 a 5.12. Nestas figuras as setas indicam o aumento do teor de biodiesel nas misturas.

Comparando-se os espectros obtidos no modo convencional, verifica-se que as misturas contendo biodiesel de palma e algodão (Figuras 5.5 e 5.7) apresentam perfis semelhantes, com uma banda de emissão em aproximadamente 475 nm. Para as misturas contendo biodiesel de soja (Figura 5.6) observa-se um desdobramento da banda de emissão à medida que se aumenta o teor de biodiesel, efeito que é ainda mais pronunciado quando o biodiesel de soja está misturado ao biodiesel de sebo (Figura 5.3). Nestes casos, as bandas aparecem em torno de 470 e 500 nm. As misturas com biodiesel de girassol (Figura 5.4) parecem apresentar bandas sobrepostas, mas não foi observado desdobramento das mesmas com o aumento do teor de biodiesel.

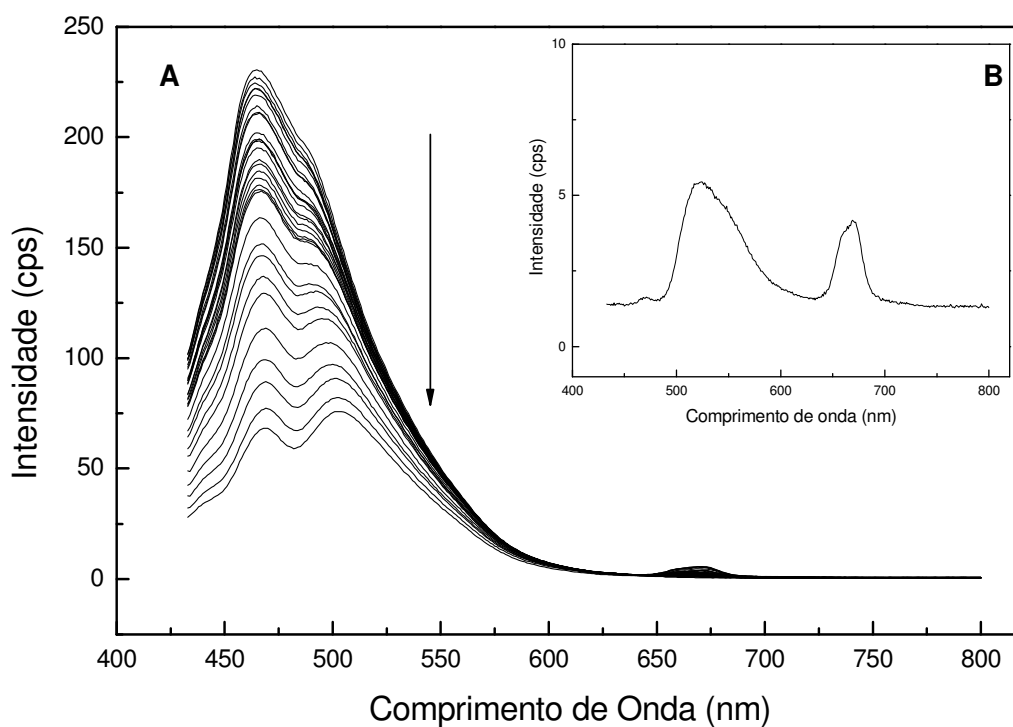


Figura 5.3: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430 \text{ nm}$), do biodiesel de soja com sebo (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

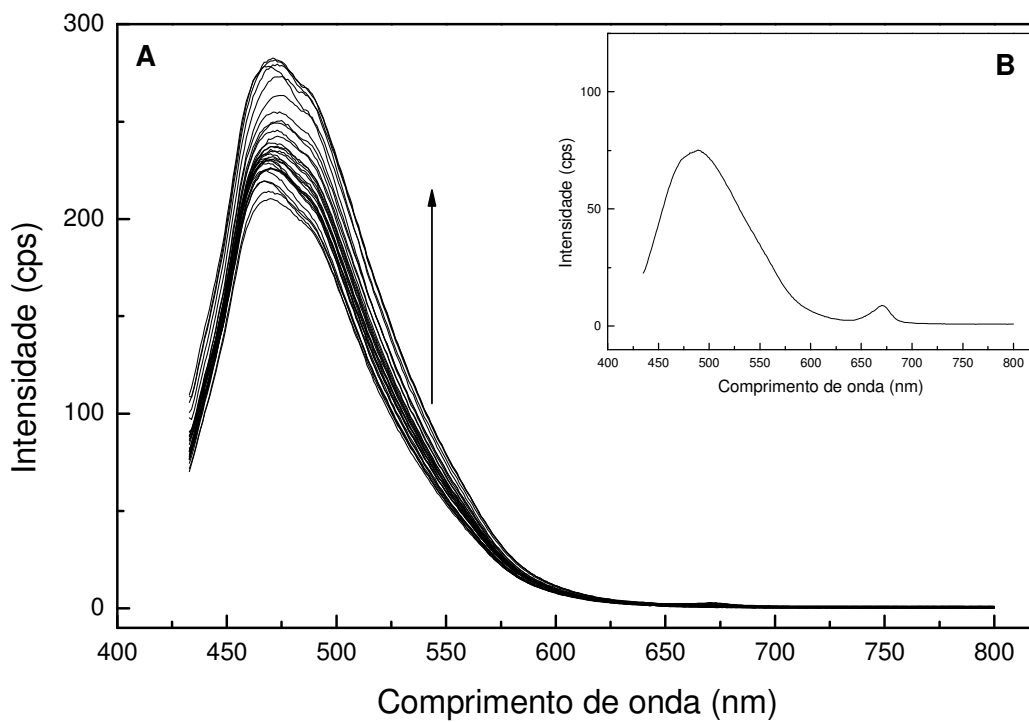


Figura 5.4: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430 \text{ nm}$), do biodiesel de girassol (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

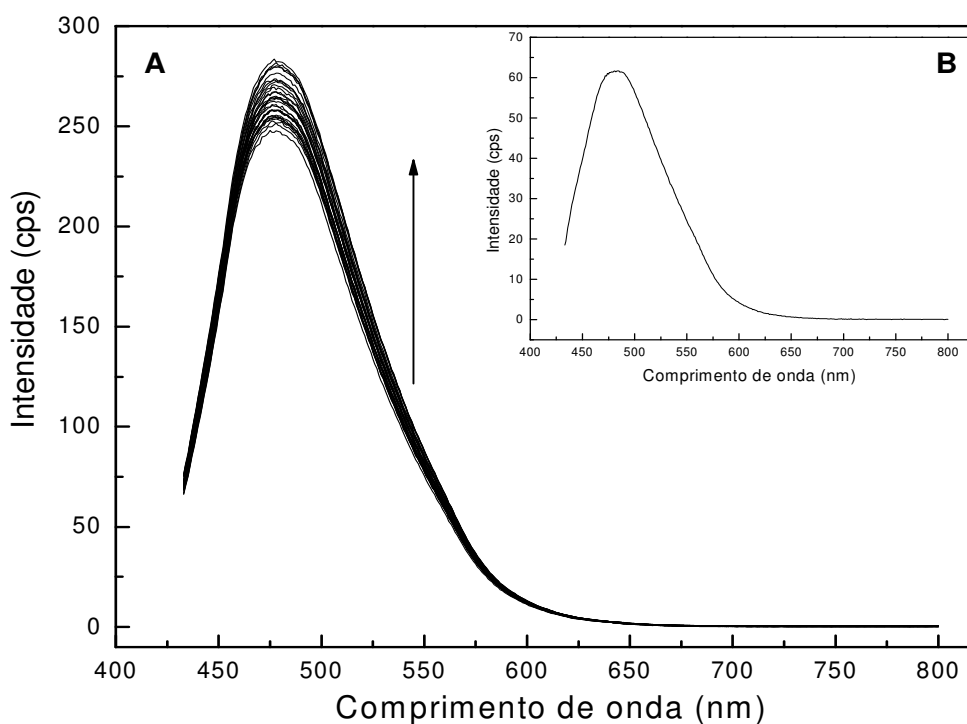


Figura 5.5: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430$ nm), do biodiesel de palma (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

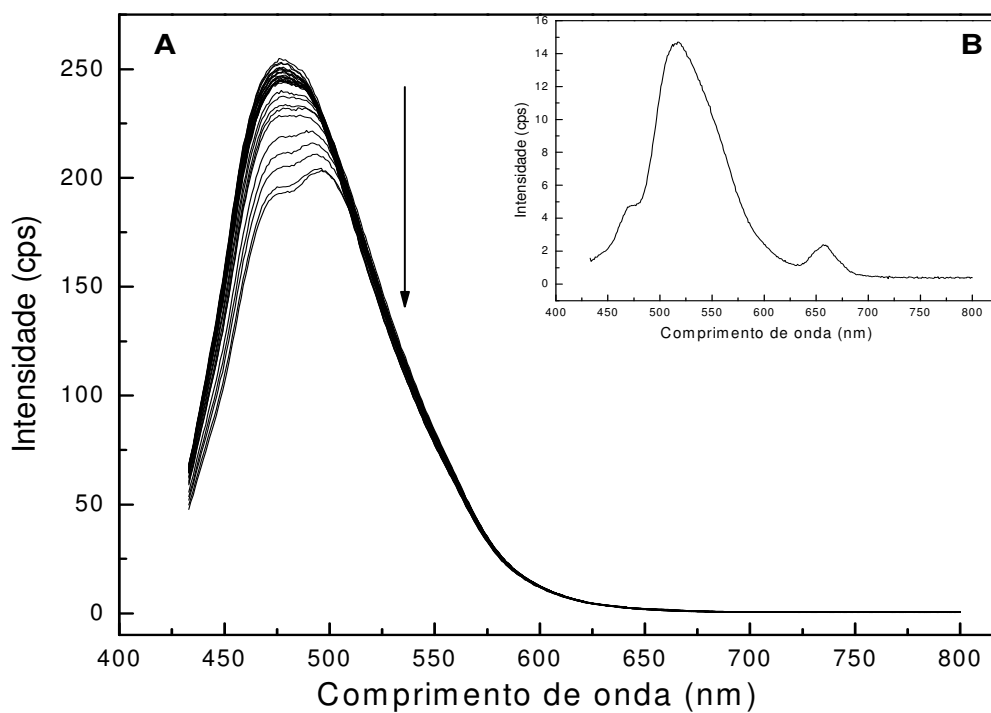


Figura 5.6: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430$ nm), do biodiesel de soja (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

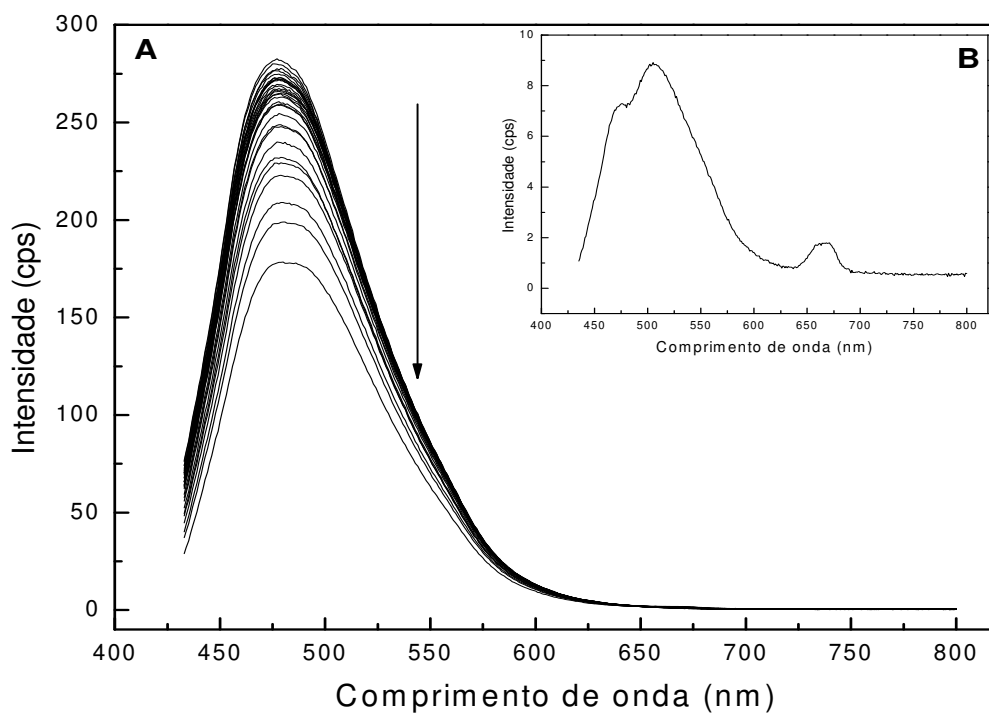


Figura 5.7: Espectros, obtidos no modo convencional ($\lambda_{EX} = 430$ nm), do biodiesel de algodão (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

Para os espectros de emissão obtidos no modo sincronizado (Figuras 5.8 a 5.12), observa-se que as misturas apresentam uma banda de emissão mais intensa entre 400 e 450 nm e um ombro na região de 485 nm. Para as amostras contendo biodiesel de algodão este ombro passou a formar uma banda mais definida com o aumento do teor de biodiesel, o que pode ser atribuído à emissão em 500 nm apresentada pelo biodiesel de algodão puro. Para as outras amostras de biodiesel, as bandas de emissão ocorrem na região que coincide com a emissão do diesel puro.

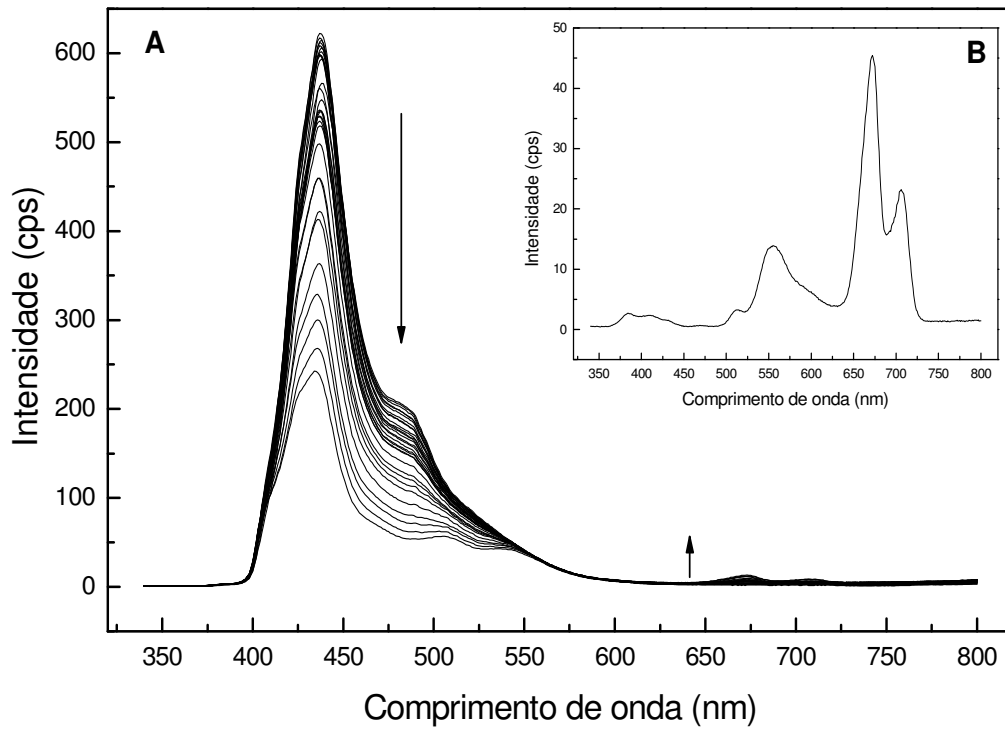


Figura 5.8: Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de soja com sebo (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

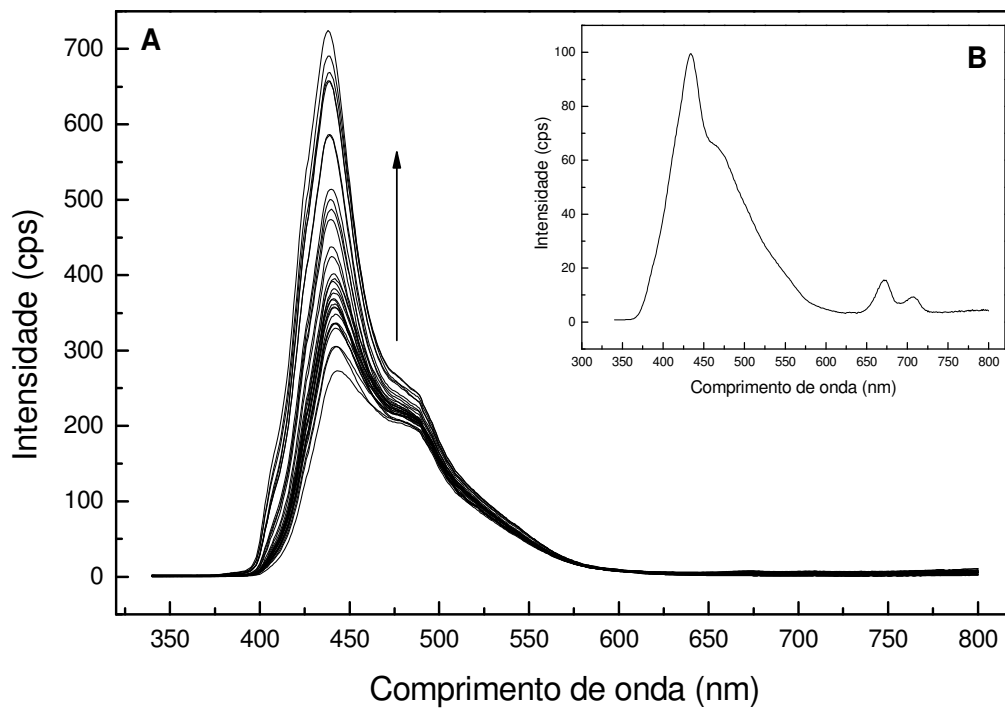


Figura 5.9: Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de girassol (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

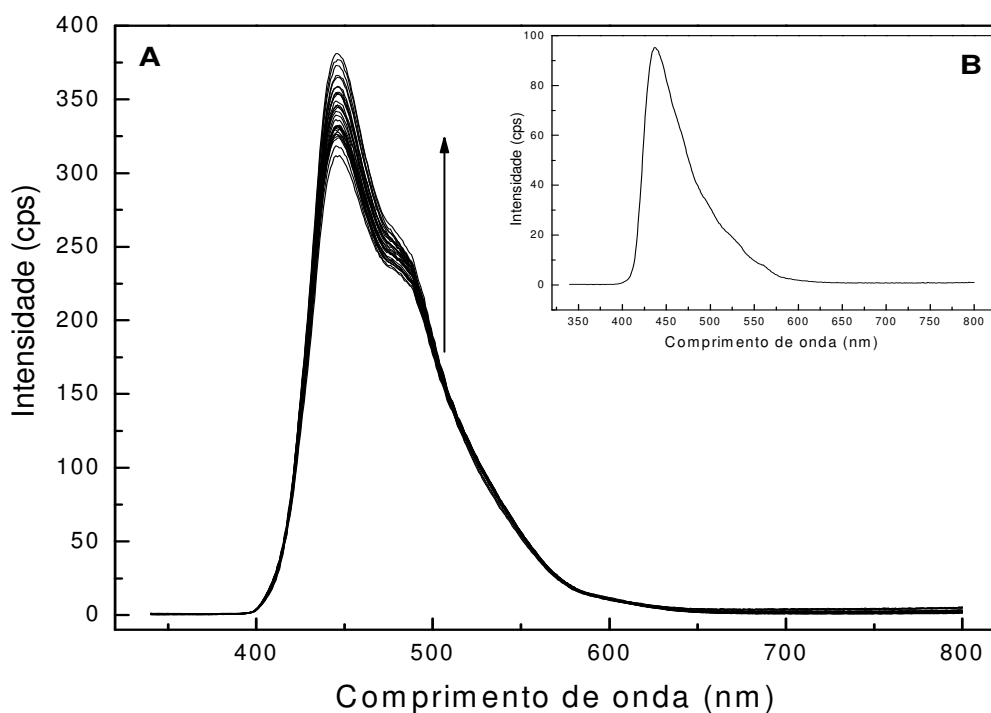


Figura 5.10: Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de palma (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

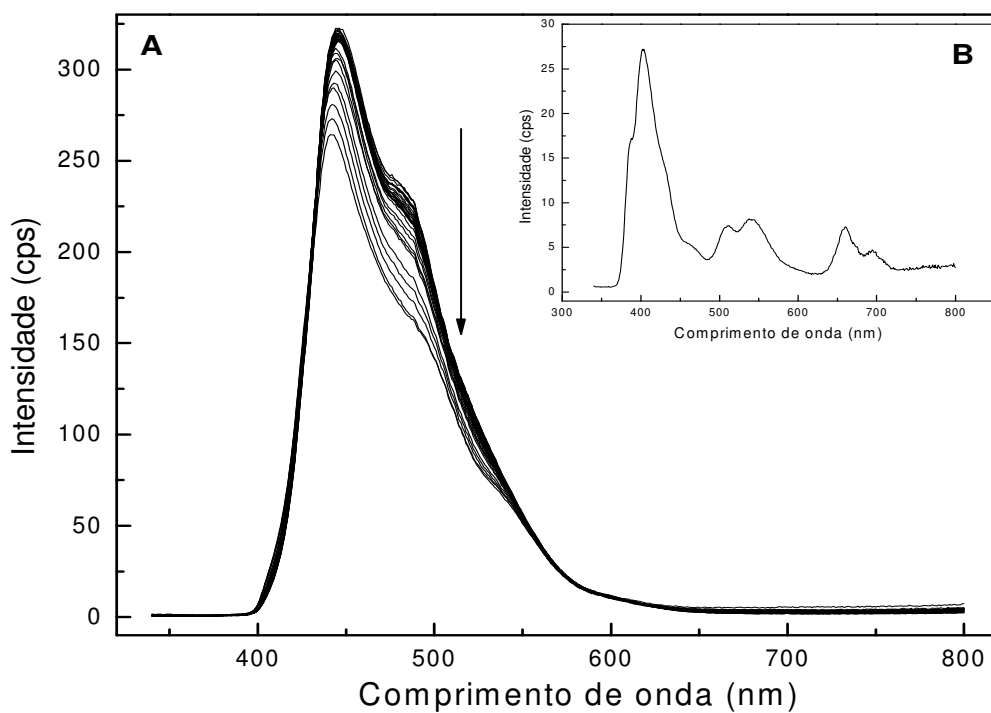


Figura 5.11: Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de soja (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

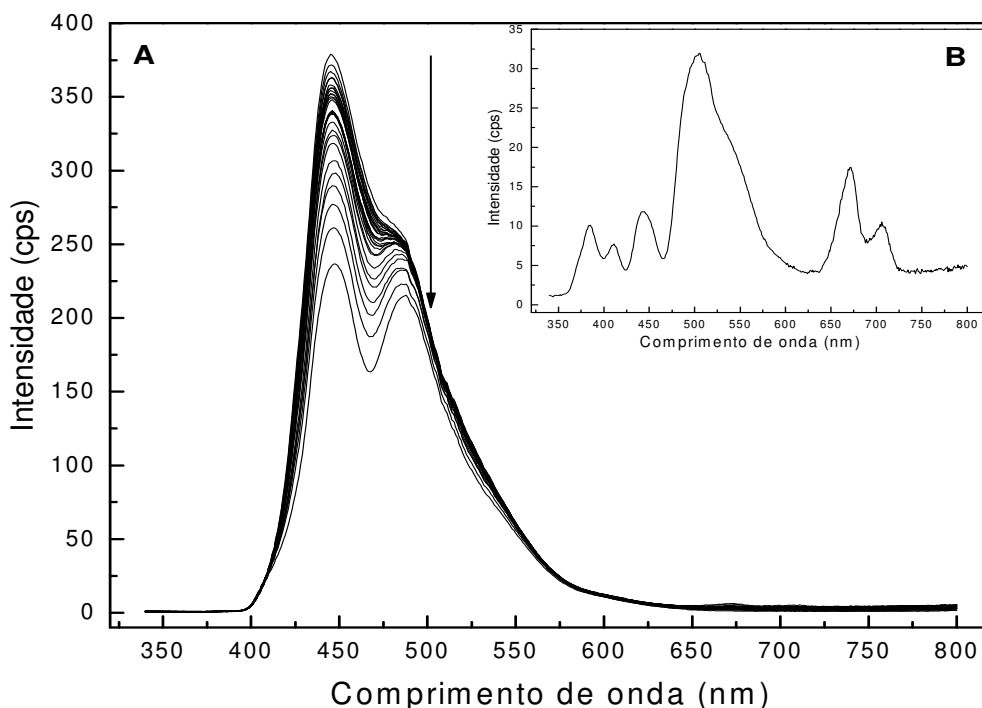


Figura 5.12: Espectros, obtidos no modo sincronizado ($\Delta\lambda = 40$ nm), do biodiesel de algodão (B) e das suas misturas com óleo diesel (A).

Tanto no modo convencional quanto no sincronizado, as intensidades de emissão das misturas variaram em função da concentração de biodiesel. Nas misturas contendo biodiesel de soja com sebo, soja e algodão as bandas sofreram progressiva redução com o aumento do teor de biodiesel na mistura, e efeito contrário foi observado para girassol e palma. De fato, como pode ser observado nos espectros das amostras de biodiesel puras, girassol e palma apresentam intensidade de emissão superior às demais. As intensidades de emissão destas amostras foram próximas a 70 cps no modo convencional e 100 cps no modo sincronizado, enquanto as intensidades das demais foram inferiores a 20 cps e 35 cps para os dois modos de leitura. Fato semelhante foi observado para as bandas de emissão entre 625 e 725 nm dos espectros das misturas com biodiesel de soja com sebo, obtidos no modo sincronizado (Figura 5.8).

As emissões observadas para as amostras de biodiesel podem ser atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ provenientes de duplas ligações conjugadas formadas durante o processo de oxidação tanto do biodiesel, quanto de óleos vegetais que podem estar presentes devido à transesterificação incompleta ^[58,59].

A formação dos compostos contendo duplas ligações conjugadas pode ocorrer por três caminhos: auto-oxidação, em um processo radicalar iniciado por peróxidos, íons metálicos de transição, luz, radiação ou calor; pela fotoxidação, em que oxigênio singlete reage diretamente com as duplas ligações e, finalmente, por mecanismo enzimático, envolvendo enzimas de ocorrência vegetal e animal ^[58]. Além disso, ácidos graxos conjugados podem ser formados a partir de ácidos graxos não conjugados, em meio básico ^[59]. Como a síntese do biodiesel pode ser catalisada por base, é possível que compostos contendo duplas conjugadas sejam formados durante a reação de transesterificação, sendo estes os responsáveis pelas respostas espectrofluorimétricas.

Em relação às reduções nas intensidades de emissão, estas podem ter ocorrido por desativação (*quenching*) ^[79], ou por efeito de diluição das amostras.

Dentre os possíveis efeitos de desativação, pode-se destacar a supressão da emissão por colisão e a absorção secundária ^[79]. A primeira é resultado da colisão entre moléculas excitadas, proporcionando a transferência de energia por via não radiante. Pode-se esperar que esta desativação seja mais significativa com o aumento da probabilidade de que ocorram colisões, por exemplo, com o aumento da concentração do analito ou com a diminuição da viscosidade. O efeito de absorção secundária pode ser o responsável pela desativação quando há coincidência entre o comprimento de onda de emissão e o comprimento de onda de absorção de moléculas presentes na amostra. Sendo assim, absorção secundária pode ter ocorrido, pois o biodiesel pode absorver parte da energia emitida pelo óleo diesel, como pode ser observado comparando-se os comprimentos de onda de absorvância das amostras de biodiesel na Figura 5.13 com os comprimentos de onda de emissão do óleo diesel (Figuras 5.3 a 5.12) .

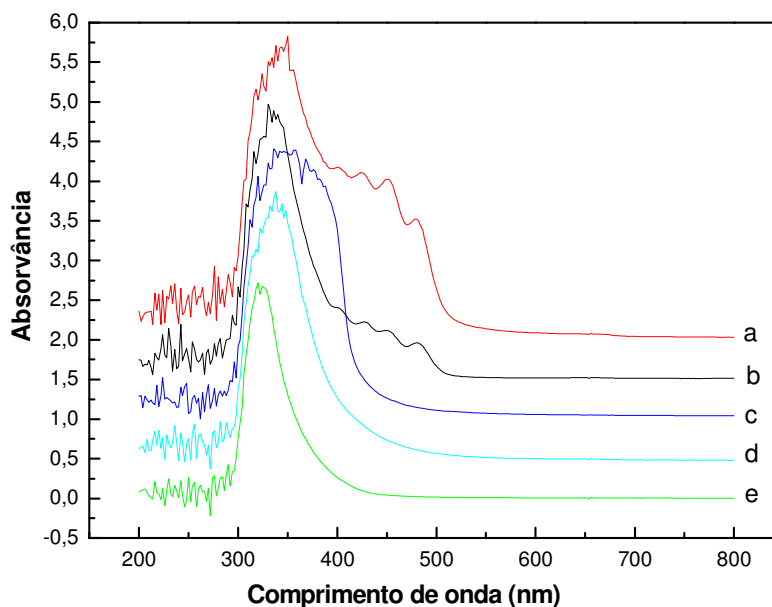


Figura 5.13: Espectros de absorvância das amostras de biodiesel de algodão (a), soja (b), palma (c), soja com sebo (d) e girassol (e).

Com o intuito de avaliar se tais reduções ocorreram devido à diluição das amostras, as intensidades observadas foram comparadas aos valores esperados para a amostra diluída. Estes valores foram calculados para cada uma das diluições, tendo como referência a intensidade de emissão da amostra de óleo diesel puro. Os resultados foram utilizados para a construção dos gráficos apresentados nas Figuras 5.14 a 5.19.

No modo convencional, as intensidades do pico I das misturas contendo biodiesel de soja foram muito próximas às intensidades devido ao efeito de diluição. Esta proximidade também foi observada para as amostras contendo biodiesel de algodão em baixa concentração, conforme apresentado nas Figuras 5.15-A e 5.16. Para o modo sincronizado, esse efeito foi observado para o pico II das misturas contendo biodiesel de soja em concentração abaixo de 5 % (v/v) (Figura 5.18-B).

Considerando que, com exceção dos pontos acima, os valores observados não coincidem com aqueles que deveriam ocorrer devido somente ao efeito de diluição, pode-se

concluir que as alterações nas intensidades de emissão estão relacionadas à presença do biodiesel e que, sendo assim, tais intensidades podem ser utilizadas para a quantificação do biocombustível nas misturas.

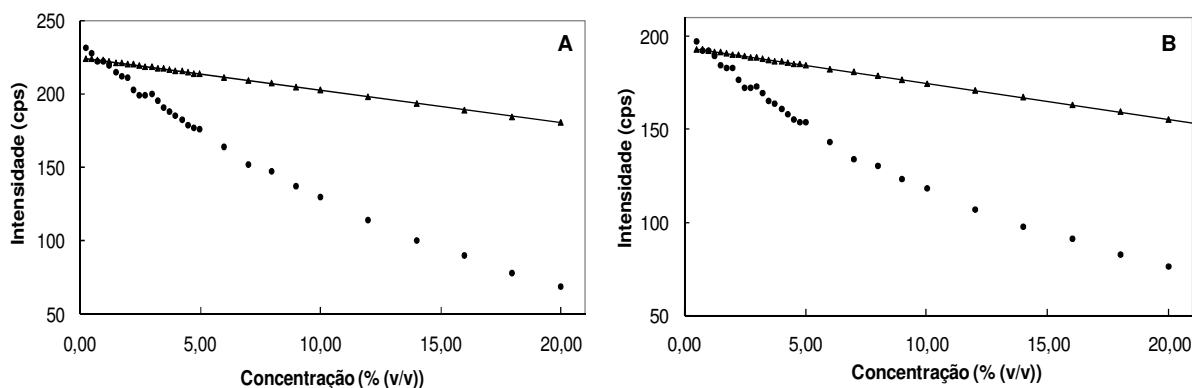


Figura 5.14: Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja com sebo analisadas no modo convencional. (▲) intensidades devido ao efeito de diluição ; (●) intensidades observadas.

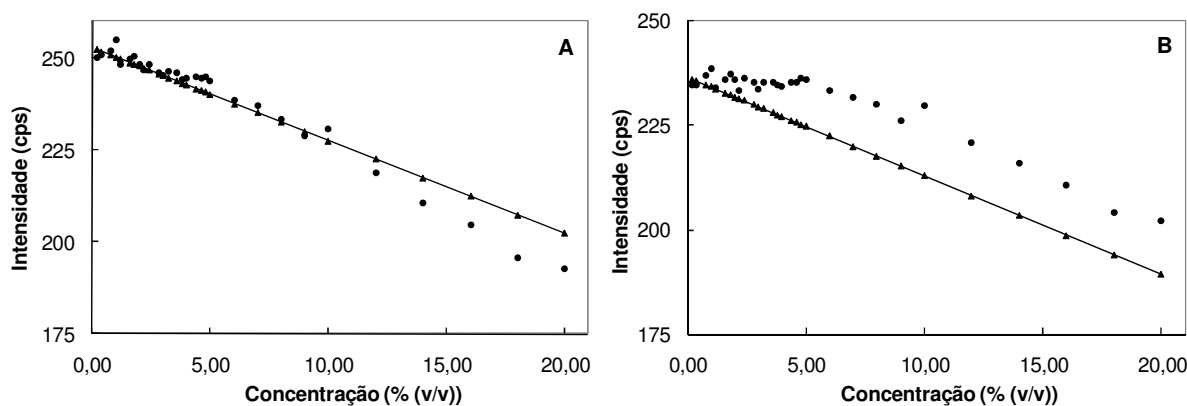


Figura 5.15: Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja analisadas no modo convencional. (▲) intensidades devido ao efeito de diluição ; (●) intensidades observadas.

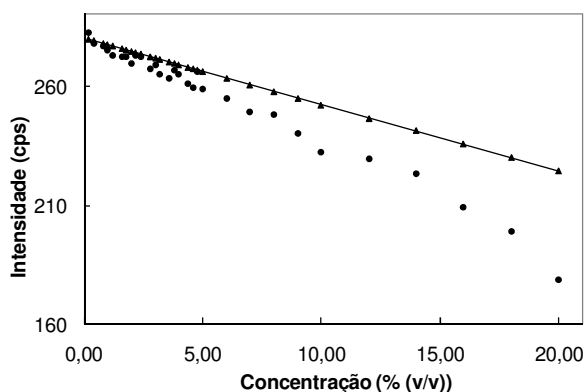


Figura 5.16: Efeito de diluição sobre λ_{EM} de 475 nm para as misturas contendo biodiesel de algodão analisadas no modo convencional. (▲) intensidades devido ao efeito de diluição ; (●) intensidades observadas.

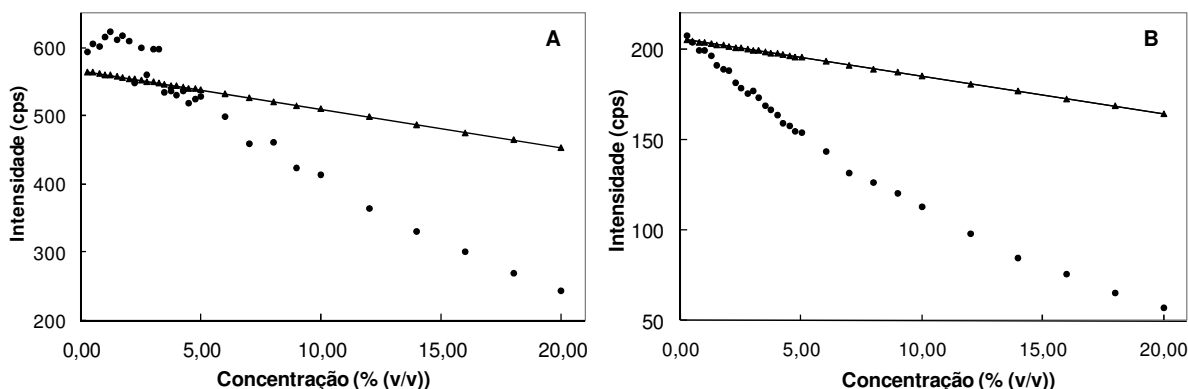


Figura 5.17: Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja com sebo analisadas no modo sincronizado. (▲) intensidades devido ao efeito de diluição ; (●) intensidades observadas.

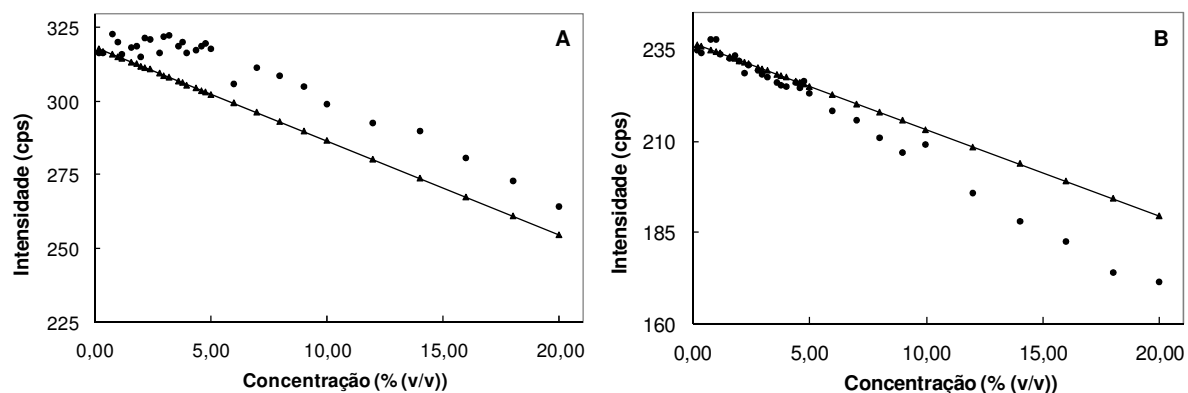


Figura 5.18: Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de soja analisadas no modo sincronizado. (▲) intensidades devido ao efeito de diluição ; (●) intensidades observadas.

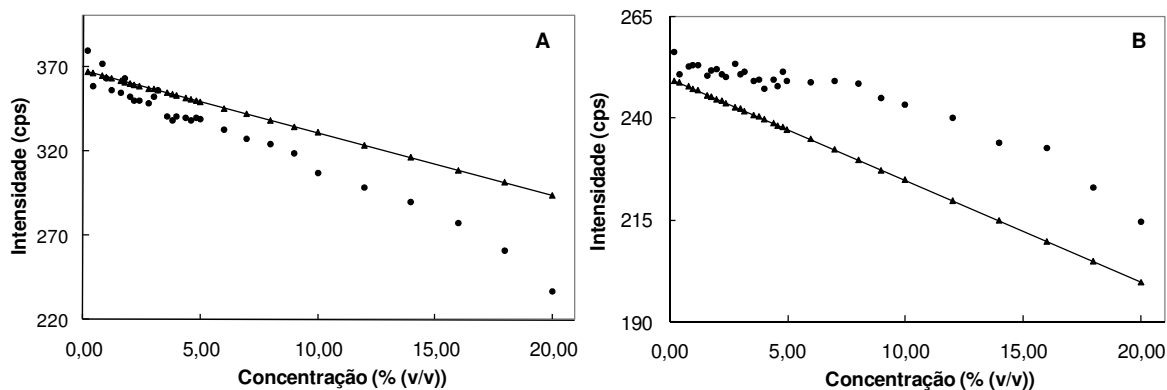


Figura 5.19: Efeito de diluição sobre o pico I (A) e o pico II (B) para as misturas contendo biodiesel de algodão analisadas no modo sincronizado. (\blacktriangle) intensidades devido ao efeito de diluição ; (\bullet) intensidades observadas.

Inicialmente, curvas analíticas univariadas foram construídas utilizando-se as intensidades máximas de emissão em função das concentrações de biodiesel, para os cinco diferentes conjuntos de misturas. Em alguns casos, equações de segundo ou terceiro grau ajustaram-se aos dados fornecendo coeficientes de correlação da ordem de 0,999. Entretanto, para a maior parte dos conjuntos não houve bom ajuste de uma equação aos dados, com coeficientes de correlação inferiores a 0,700. Além disso, devido às diferenças entre os espectros das diversas misturas, não foi possível definir um comprimento de onda único para a medida, que fosse independente do tipo de biodiesel. Assim, optou-se por não utilizar a calibração univariada para a quantificação do biodiesel no diesel.

Para a calibração multivariada, foram utilizadas as faixas de 440 a 800 nm e de 340 a 800 nm dos espectros obtidos nos modos convencional e sincronizado, respectivamente. Os dados foram centrados na média e tratados por PLS. O número de variáveis latentes foi definido por validação cruzada *leave-one-out* como sendo aquele que forneceu o menor erro de previsão para o conjunto de validação cruzada (*RMSECV*).

Além dos dados centrados na média (CM), outros 21 modelos foram construídos para os espectros obtidos no modo sincronizado, normalizando-se os dados. A primeira normalização (NPI) foi realizada subtraindo-se de todos os pontos do espectro a emissão

correspondente a 340 nm (linha base) e dividindo-se os valores resultantes pela intensidade máxima de emissão, correspondente ao pico I. As outras normalizações foram realizadas dividindo-se cada ponto do espectro pela intensidade de emissão em um determinado comprimento de onda fixo, variando-se de 400 a 600 nm, com incrementos de 10 nm. Estes procedimentos foram realizados com o intuito de buscar uma condição que minimizasse os erros de previsão, preferencialmente uma condição única para todos os conjuntos.

Os valores de *RMSEP* obtidos para as 20 normalizações dos modelos sincronizados foram comparados aos resultados obtidos para os dados centrados na média e são apresentados na Figura 5.20.

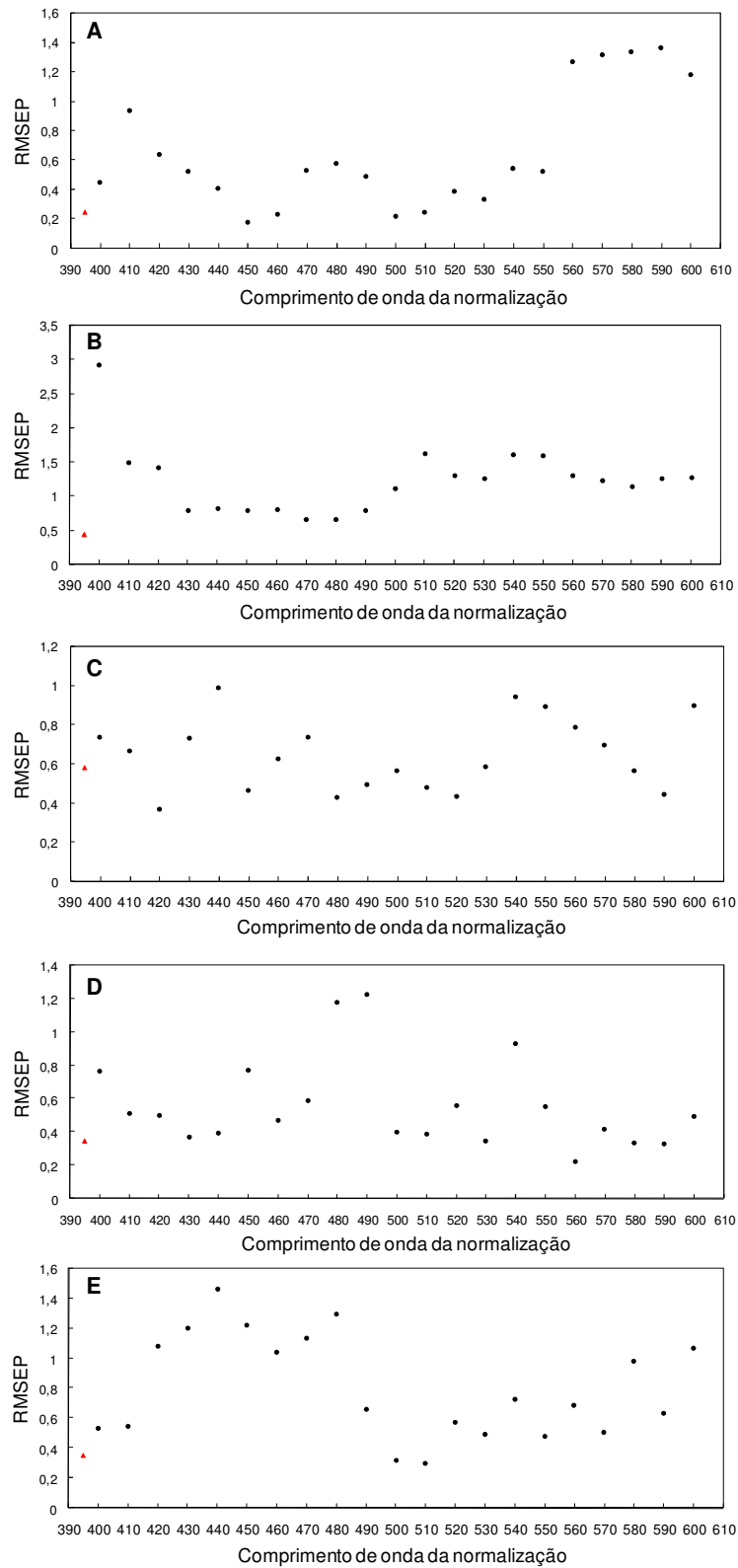


Figura 5.20: Valores de *RMSEP* dos modelos de calibração construídos a partir de espectros sincronizados centrados na média (▲) e normalizados pela intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo (●). A- soja com sebo, B- girassol, C- palma, D- Soja e E- algodão.

Comparando-se os valores de *RMSEP* obtidos para os modelos construídos com dados normalizados (Figura 5.20), não foi encontrada nenhuma condição, comum a todos os grupos, que levasse a resultados de *RMSEP* que fossem inferiores àqueles obtidos para os dados originais centrados na média. Assim, estes modelos não foram utilizados para a previsão do teor de biodiesel.

Os erros médios de calibração (*RMSEC*) e de previsão (*RMSEP*) foram calculados para os modelos com dados centrados na média, no modo convencional, e para dados centrados na média e normalizados pelo pico I, no modo sincronizado. Estes parâmetros foram utilizados para a avaliação da qualidade dos modelos, sendo considerados os melhores modelos aqueles que apresentaram valores de *RMSEP* menores. Os resultados para os modelos dos modos convencional e sincronizado são apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente.

Tabela 5.1: Dados dos modelos de calibração para misturas de biodiesel com diesel – modo convencional.

Biodiesel	Modelo*	Pre processamento	<i>RMSEC</i> % (v/v)	<i>RMSEP</i> % (v/v)	Variáveis Latentes	Variância explicada (%)
Soja e sebo	SsC1	CM	0,39	0,39	2	99,99
Girassol	GiC1	CM	0,18	1,38	7	99,98
Palma	PaC1	CM	0,32	0,98	5	99,85
Soja	SoC1	CM	0,14	0,36	4	99,94
Algodão	AIC1	CM	0,12	0,59	5	99,99

* SsC-soja e sebo convencional, GiC-girassol convencional, PaC-palma convencional, SoC-soja convencional, AIC-algodão convencional.

Tabela 5.2: Dados dos modelos de calibração para misturas de biodiesel com diesel – modo sincronizado.

Biodiesel	Modelo*	Pre processamento	<i>RMSEC</i> % (v/v)	<i>RMSEP</i> % (v/v)	Variáveis Latentes	Variância explicada (%)
Soja e sebo	SsS1	CM	0,18	0,24	5	99,99
	SsS2	NPI	0,01	0,71	10	99,05
Girassol	GiS1	CM	0,48	0,43	5	99,83
	GiS2	NPI	0,07	1,07	10	99,04
Palma	PaS1	CM	0,54	0,58	4	98,84
	PaS2	NPI	0,53	0,61	5	94,68
Soja	SoS1	CM	0,24	0,35	4	99,92
	SoS2	NPI	0,01	0,51	10	96,42
Algodão	AIS1	CM	0,09	0,35	8	99,98
	AIS2	NPI	0,67	1,19	2	88,26

* SsS-soja e sebo sincronizado, GiS-girassol sincronizado, PaS-palma sincronizado, SoS-soja sincronizado, AIS-algodão sincronizado.

Para avaliar as precisões dos modelos, os valores de *RMSEP* foram comparados utilizando-se o Teste **F**. O **F** calculado foi obtido a partir da divisão do quadrado do maior pelo quadrado do menor valor ^[88] de *RMSEP* e comparado ao valor de **F** tabelado, para 95 % de confiança e 9 graus de liberdade, tanto no numerador quanto no denominador. Comparou-se os modelos construídos com os espectros do modo sincronizado utilizando-se os dois tipos de pré-processamento apresentados na Tabela 5.2 e os modelos obtidos com dados centrados na média do modo convencional com os do modo sincronizado. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3, em que a notação **F**_{x,y} indica o valor de **F** calculado para os modelos x e y.

Verificou-se que, no modo sincronizado, os valores de *RMSEP* dos modelos construídos com os dados centrados na média foram estatisticamente iguais aos dos modelos que utilizaram os dados normalizados pelo pico I apenas para as misturas com

biodiesel de palma e soja ($F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$), como pode ser visto na Tabela 5.3. Portanto, a normalização dos dados não proporcionou melhores resultados, sendo suficiente usar os dados originais centrados na média.

Tabela 5.3: Valores de F tabelado (F_{tab}) e F calculados (F_{calc}) para a comparação dos valores de $RMSEP$.

Biodiesel	Modelos	
	Sincronizado	Convencional/Sincronizado
Soja e Sebo	$F_{SsS1/SsS2} = 8,75$	$F_{SsC1/SsS1} = 2,64$
Girassol	$F_{GiS1/GiS2} = 6,19$	$F_{GiC1/GiS1} = 10,30$
Palma	$F_{PaS1/PaS2} = 1,11$	$F_{PaC1/PaS1} = 2,85$
Soja	$F_{SoS1/SoS2} = 2,12$	$F_{SoC1/SoS1} = 1,06$
Algodão	$F_{AIS1/AIS2} = 11,56$	$F_{AIC1/AIS1} = 2,84$
$F_{(0,05;9;9)} = 3,18$		

Comparando-se os resultados de $RMSEP$ dos modelos construídos com os dados centrados na média obtidos nos modos convencional e sincronizado, verificou-se que os valores são estatisticamente diferentes apenas para as misturas com biodiesel de girassol. Neste caso, a utilização da espectrofluorimetria sincronizada levou a um valor de $RMSEP$ significativamente menor.

Os modelos construídos a partir dos dados centrados na média, utilizando-se a espectrofluorimetria convencional e a sincronizada, apresentaram variância explicada e número de variáveis latentes semelhantes. Estes modelos foram utilizados para a previsão do teor de biodiesel nas amostras dos cinco conjuntos de validação externa. Os resultados obtidos e a correlação (r) entre os valores reais e previstos, são apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Tabela 5.4: Concentrações previstas, a partir de modelos com dados centrados na média, do teor de biodiesel de soja com sebo e de girassol nas misturas com óleo diesel para os conjuntos de validação externa.

Valor real (% (v/v))	Valor previsto (% (v/v))			
	Soja com sebo conv.	Soja com sebo sinc.	Girassol conv.	Girassol sinc.
0,40	1,10	0,45	1,09	0,72
0,80	0,48	1,07	0,63	1,11
1,30	1,55	1,09	1,32	2,01
1,80	1,68 (37%)*	1,54 (4%)*	1,87 (39%)*	2,59 (54%)*
4,50	5,17	4,33	4,89	4,45
5,50	5,64	5,30	6,71	6,14
8,50	8,79	8,34	10,56	8,63
13,00	12,92	13,04	15,51	13,24
15,00	14,56	14,72	17,48	15,44
19,00	18,70 (3%)*	18,52 (2%)*	19,51 (16%)*	18,76 (3%)*
r	0,9986	0,9996	0,9938	0,9991

* Erro médio relativo do grupo.

Os erros relativos percentuais foram calculados para cada quantificação e observou-se que erros maiores foram obtidos para as amostras contendo até 1,8 % (v/v) de biodiesel, tanto para o modo convencional quanto para o sincronizado. Sendo assim, os erros relativos médios foram calculados para dois grupos de amostras, de 0,4 a 1,8 % (v/v) e de 4,5 a 19,00 % (v/v).

Melhores correlações entre os valores reais e previstos foram obtidas para as amostras lidas no modo sincronizado, que apresentaram erro relativo médio inferior a 4 % na faixa de 4,5 a 19 % (v/v). Tanto a espectrofluorimetria convencional quanto a sincronizada apresentaram erro relativo médio elevado na faixa de 0,40 a 1,80 % (v/v), mas

este fato não representa um inconveniente para o método, considerando que o teor de biodiesel deve passar a 4 % (v/v) a partir de julho de 2009 ^[87], com perspectiva de chegar a 5 % até 2013.

Tabela 5.5: Concentrações previstas, a partir de modelos com dados centrados na média, do teor de biodiesel de palma, de soja e de algodão nas misturas com óleo diesel para os conjuntos de validação externa.

Valor real (% (v/v))	Valor previsto (% (v/v))					
	Palma conv.	Palma sinc.	Soja conv.	Soja sinc.	Algodão conv.	Algodão sinc.
0,40	-0,25	0,72	-0,11	0,51	0,86	0,82
0,80	0,64	1,57	0,20	0,77	1,45	0,72
1,40	1,18	2,14	1,03	1,66	2,38	1,49
1,80	2,04 (46%)*	3,04 (77%)*	1,31 (64%)*	1,87 (12%)*	1,92 (68%)*	2,11 (30%)*
4,40	3,77	4,73	4,02	4,34	5,31	4,93
5,60	6,53	5,92	5,77	5,88	6,11	6,12
8,60	10,07	8,35	8,60	8,88	9,20	9,12
13,00	12,96	13,42	13,35	13,84	13,29	12,92
15,00	13,96	15,30	15,07	15,08	15,49	14,76
19,00	16,88 (0,2%)*	18,92 (3%)*	18,87 (0,5%)*	19,49 (3%)*	18,71 (7%)*	18,84 (4%)*
r	0,9887	0,9986	0,9994	0,9995	0,9989	0,9992

* Erro médio relativo do grupo.

Como a espectrofluorimetria sincronizada proporcionou bons resultados para todas as misturas, menores erros médios relativos e maior correlação entre os resultados reais e previstos, esta técnica pode ser considerada preferencial com relação à espectrofluorimetria convencional.

Os valores de *RMSEP* e erros relativos obtidos para a quantificação de biodiesel nas misturas com óleo diesel utilizando os métodos propostos foram da mesma ordem de grandeza ou inferiores aos descritos na literatura [70, 71, 73, 74, 77, 78, 83-86] para quantificações similares utilizando métodos como HPLC, IV e H¹ RMN.

5.4. Conclusão

Modelos de calibração multivariada construídos a partir de espectros de emissão molecular das misturas de biodiesel com óleo diesel possibilitaram a determinação do biocombustível na faixa de 0,40 a 19,00 % (v/v). O método se aplica a amostras de biodiesel de diferentes matérias-primas, mas requer conhecimento prévio a respeito do tipo de biodiesel, considerando que foram construídas curvas analíticas individuais. A espectrofluorimetria sincronizada foi considerada a mais indicada para as quantificações e os modelos construídos utilizando-se os espectros obtidos por esta técnica produziram erros de previsão (*RMSEP*) inferiores a 0,60 % (v/v) para a faixa de 0,40 a 19,00 % (v/v). O erro relativo percentual foi inferior a 4 % para a faixa de 4,4 a 19,00 % (v/v). A normalização dos dados não resultou em erros menores, sendo suficiente centrar os dados na média antes da construção dos modelos, o que torna a metodologia mais simples.

6. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO EM AMOSTRAS DE BX

6.1. Introdução

Apesar de todos os esforços por parte da ANP e do Ministério Público, com suas ações de monitoramento e fiscalização, a prática da adulteração de combustíveis ainda é observada no Brasil ^[72, 89-91]. Um dos tipos mais comuns é a adulteração planejada com a adição controlada de solventes, que tem o objetivo de manter o produto dentro das especificações vigentes ^[92]. As adulterações têm grande influência no controle de partida do motor, aquecimento, aceleração, consumo de combustível e causam aumento de emissões de material particulado e gases de exaustão como CO e NO_x ^[9, 93]. Além dos problemas relacionados ao desempenho do motor e emissão de poluentes atmosféricos, a adulteração gera sonegação de impostos e cria no mercado uma competição desleal, caracterizando um quadro negativo para a economia do país ^[89-91].

A adulteração de combustíveis também é observada em outros países como Índia e Grécia, onde adulterações de derivados de petróleo, principalmente óleo diesel, têm sido um sério problema. Grupos de pesquisadores vêm estudando técnicas analíticas para a detecção destas fraudes em que são utilizados como adulterantes o querosene e o cicloexano, dentre outros ^[10-12].

No Brasil, a adulteração de gasolina tem sido a mais divulgada pela mídia e, dentre as principais formas de adulteração, destaca-se a adição de álcool etílico anidro, em teores acima do especificado ^[90], chegando a 48 % das não conformidades detectadas pelo Programa de Monitoramento a Qualidade dos Combustíveis da ANP no mês de março de 2009 ^[6]. Entretanto, a adição de solventes leves como nafta e solvente para borracha também é observada ^[91].

No caso do óleo diesel, uma forma simples de adulteração é a adição de óleo vegetal não submetido à transesterificação ou, ainda, a adição de óleos residuais como o

óleo vegetal usado para fritura de alimentos.

A caracterização dos combustíveis é de fundamental importância para que se tenha um controle de qualidade efetivo e o desenvolvimento de metodologias analíticas para controle de qualidade de biodiesel, detecção de adulterações e quantificação de biodiesel em misturas com o óleo diesel tem sido objeto de interesse crescente.

Dentre as técnicas utilizadas neste tipo de análise destacam-se a espectroscopia na região do infravermelho [70-72] e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [73]. Estas técnicas dão origem a respostas multivariadas para cada amostra analisada, podendo os métodos estatísticos para sistemas univariados tornarem-se insuficientes para o tratamento dos dados [43]. Assim, calibração multivariada e outras técnicas quimiométricas têm sido amplamente utilizadas em conjunto com os métodos analíticos convencionais [32-34, 37-41, 71, 72, 75] com o objetivo de se extrair o máximo de informação dos dados obtidos. Pode-se destacar, dentre as várias ferramentas disponíveis, a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), a regressão por componentes principais (PCR) e a análise de componentes principais (PCA).

O método da fluorescência sincronizada, baseada na combinação de comprimentos de onda de excitação e emissão, tem sido utilizado para caracterizar compostos como diesel, querosene e petróleo [12], detectar e quantificar adulteração de diesel por querosene [13], determinar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras de água [35] e óleos lubrificantes [31].

Em trabalhos desenvolvidos por Patra e Mishra [11, 12], curvas analíticas baseadas nas medidas de intensidade de fluorescência foram construídas para análise quantitativa da contaminação de óleo diesel por querosene na faixa de concentração de 0 a 90 % (v/v). Estas curvas foram construídas utilizando-se razões das intensidades dos picos de diesel para querosene como função da concentração de querosene.

Em outro trabalho [32], modelos de calibração foram construídos usando duas técnicas multivariadas, regressão por componentes principais (PCR) e regressão por

mínimos quadrados parciais (PLS), usando dados de SFS de 35 amostras com composição variada de gasolina e querosene. As amostras foram analisadas com um $\Delta\lambda$ de 40 nm e o modelo foi considerado sensível, detectando até 1 % de contaminação de querosene em gasolina.

Diante do expressivo volume de óleo diesel consumido, da possibilidade de adulteração deste combustível e dos danos decorrentes de sua comercialização, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos para a detecção e quantificação de possíveis adulterantes no óleo diesel, e nas suas misturas com o biodiesel, para subsidiar ações de monitoramento e de fiscalização da qualidade dos mesmos. É desejável que se tenha uma técnica rápida, que consuma pequeno volume de amostra e não tenha necessidade de um pré-tratamento.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método analítico simples e rápido para a identificação e quantificação de adulterantes em amostras de BX, utilizando a espectrofluorimetria de varredura sincronizada ou convencional em conjunto com técnicas quimiométricas como a calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) e as análises de componentes principais (PCA) e de discriminantes lineares (LDA).

6.2. Avaliação da Influência do Teor de Óleo Residual nos Resultados de Ensaios Físico-Químicos de Amostras de B2

De acordo com a Resolução ANP nº15 ^[3], a qualidade das amostras de BX comercializadas no Brasil deve ser avaliada realizando-se os mesmos ensaios físico-químicos empregados para o óleo diesel. A amostra é considerada conforme, ou seja, apta para o consumo, se todos os parâmetros estiverem dentro das especificações.

A adição de solventes ou outros adulterantes, como o óleo residual, podem ou não alterar os parâmetros físico-químicos a ponto de tornar uma amostra não conforme. Uma prática usual no Brasil é a adição controlada de solventes, em que as proporções de

cada constituinte são ajustadas de forma a não alterar os parâmetros de qualidade das amostras de forma significativa. Não é possível ter controle sobre estas práticas, mas pode-se tentar detectá-las mais facilmente. Torna-se necessário, então, conhecer a influência de determinados solventes e/ou óleos residuais nos resultados dos ensaios realizados nas amostras de interesse.

6.2.1. Objetivo

O objetivo desta etapa do trabalho foi estudar a influência do óleo de soja residual nos resultados de ensaios físico-químicos de uma amostra de B2.

6.2.2. Parte Experimental

Uma amostra de B2 metropolitano, conforme, foi utilizada para o preparo das misturas. O óleo de soja residual, proveniente de fritura, foi filtrado à pressão reduzida para eliminar possíveis resíduos sólidos.

Cinco misturas de óleo residual em B2, variando de 5 a 25 % m/m, com incrementos de 5 %, foram preparadas para serem submetidas aos seguintes ensaios: massa específica a 20°C (ASTM D4052) ^[52], ponto de fulgor (ASTM D93) ^[54], destilação (ASTM D86) ^[53] e viscosidade (ASTM D445) ^[55]. O índice de cetano foi calculado utilizando-se os dados de massa específica e destilação, segundo a ASTM D4737 ^[56].

As amostras contendo 0, 5, 10, 15, 20 e 25 % m/m de óleo de fritura em B2 foram identificadas como B2-00, B2-05; B2-10; B2-15; B2-20 e B2-25, respectivamente.

6.2.3. Resultados e Discussões

As curvas de destilação do B2 puro e das suas misturas com óleo residual são apresentadas na Figura 6.1. Observou-se que as temperaturas de ebulição aumentaram à medida que se adicionou um maior teor de óleo residual ao B2, o que se justifica pelo acréscimo de compostos de elevada massa molar presentes no óleo residual, como

HPAs [94-97]. Além disso, a etapa final da destilação ficou bastante alterada para amostras com teor maior que 15 % (m/m) de óleo residual. Para estas amostras, observou-se quedas progressivas nos pontos finais de ebulição à medida que se aumentou o teor de óleo residual. Este efeito pode ter sido causado pelo craqueamento [98] de compostos presentes nas misturas e reforçado pelos ácidos carboxílicos presentes no óleo residual [99].

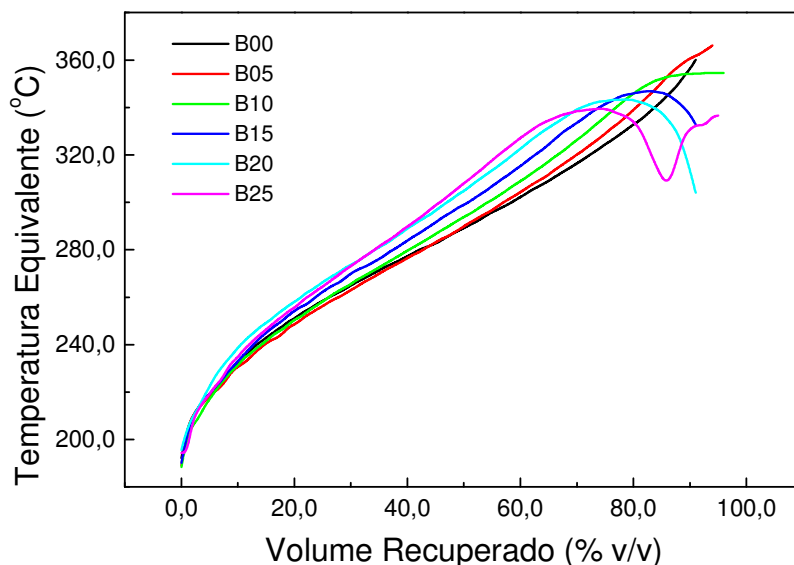


Figura 6.1: Curvas de destilação para a amostra de B2 pura e de suas misturas com óleo residual.

Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela 6.1 e na Figura 6.2, com a Incerteza Expandida relatada baseada em uma incerteza padrão combinada, multiplicada por um fator de abrangência $k=2,00$, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95 %. As Incertezas Expandidas dos ensaios foram calculadas pelo LEC - UFMG, segundo o Guia EURACHEM [100], atendendo aos requisitos da ISO 17025 [51], e informadas junto com os resultados dos ensaios.

Os limites estabelecidos pela Resolução nº15 da ANP [3] para os parâmetros analisados são representados pelas linhas vermelhas na Figura 6.2.

Tabela 6.1: Resultados dos ensaios físico-químicos para a amostra de B2 pura e suas misturas com óleo residual.

Ensaio*	Amostras					
	B2-00	B2-05	B2-10	B2-15	B2-20	B2-25
(Massa Específica a 20 °C ± 0,31) Kg m⁻³	861,00	862,20	864,90	869,20	871,90	873,70
(Ponto de Fulgor ± 0,4) °C	77,3	79,3	81,3	83,3	84,3	84,3
(Destilação T 50 ± 2,2) °C	289,1	289,9	293,9	298,9	304,7	308,0
(Destilação T 85 ± 2,9) °C	342,6	350,5	352,1	346,2	337,8	310,4
Índice de Cetano	46,4	46,0	45,2	43,3	41,5	41,9
Viscosidade (cSt)	3,7	4,0	4,0	4,2	4,4	4,6

*Incerteza Expandida relatada entre parênteses.

Pela Figura 6.2 pode-se verificar que, para um teor de até 25 % (m/m) de óleo de fritura em B2, os ensaios de massa específica e índice de cetano, dentre os realizados, foram alterados a ponto de tornar a amostra não conforme. O ponto de fulgor e a temperatura correspondente a 50 % evaporados aumentaram gradativamente e a de 85 % caiu cerca de 40 °C. Entretanto, mesmo com estas alterações, tais parâmetros ainda ficaram dentro do limite estabelecido.

Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira e colaboradores ^[70], que avaliaram a influência de óleo vegetal sobre os parâmetros físico-químicos de amostras de óleo diesel. De acordo com este trabalho, a adição de 2 a 5 % (m/m) de óleos vegetais não alterou os resultados dos ensaios de forma a deixar as amostras de diesel fora da especificação.

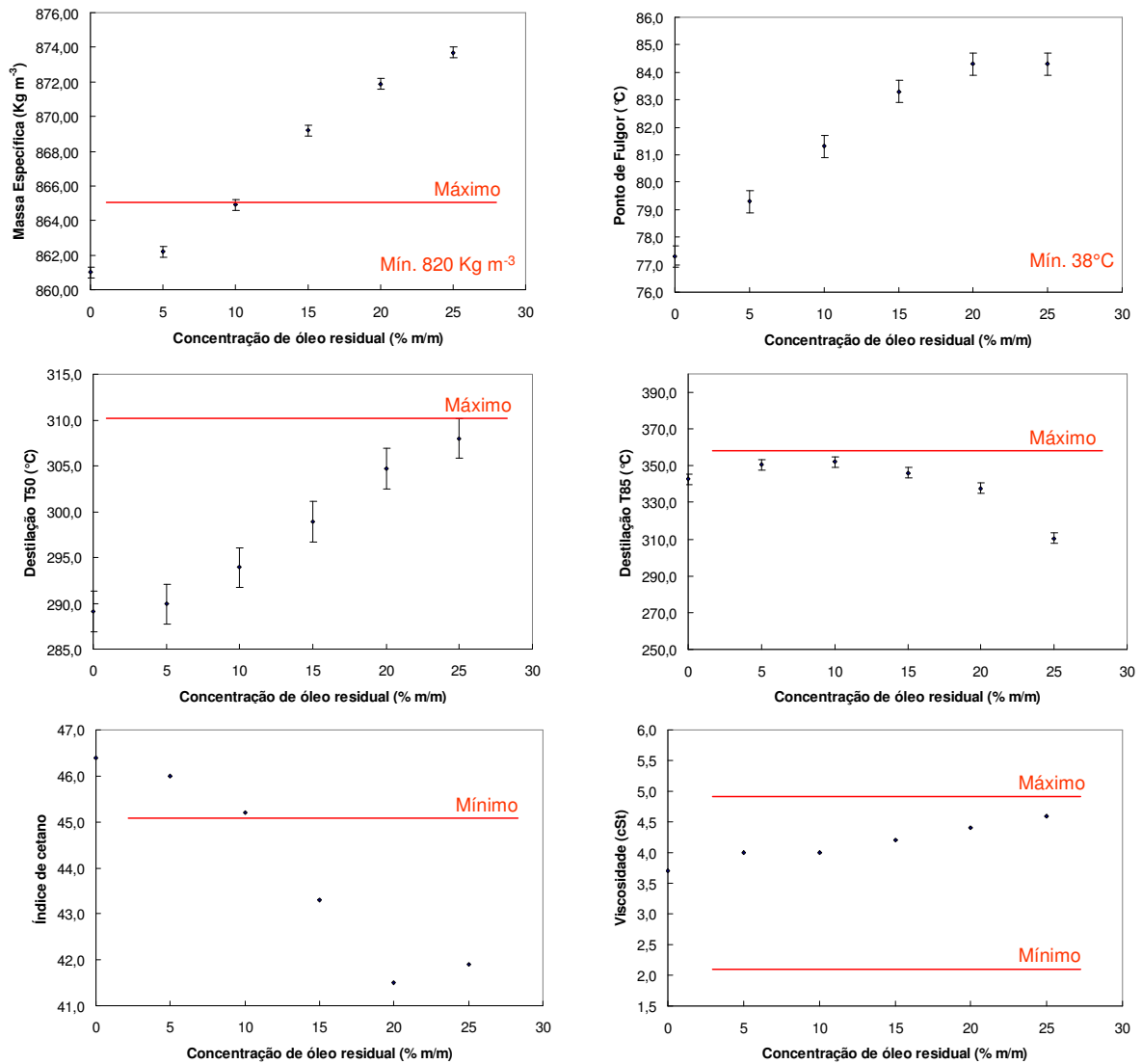


Figura 6.2: Resultados dos ensaios físico-químicos para a amostra de B2 pura e suas misturas com óleo residual.

6.2.4. Conclusão

Amostras de B2 contendo até 10 % (m/m) de óleo residual apresentam resultados de parâmetros físico-químicos que atendem às especificações da ANP, ou seja, são consideradas conformes. Portanto, tais ensaios não são suficientes para a reprovação de uma amostra quanto à sua qualidade, ou para a detecção de adulterações das mesmas.

Faz-se necessário, portanto, o desenvolvimento de metodologias tanto para a identificação do tipo de adulterante como também para sua quantificação na mistura.

Ferramentas quimiométricas aliadas a outras técnicas analíticas representam uma alternativa que pode auxiliar neste propósito.

6.3. Identificação e quantificação de adulteração de B2 por óleo residual

6.3.1. Objetivo

O objetivo desta etapa do trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia analítica que proporcionasse a distinção entre amostras de B2 puras e adulteradas com óleo residual, assim como a quantificação deste adulterante nas misturas.

6.3.2. Parte Experimental

Espectros de emissão molecular de amostras de B2 puras e adulteradas, obtidos no modo convencional e no modo sincronizado, foram utilizados para os tratamentos quimiométricos PCA, LDA e PLS.

Para o preparo das misturas com óleo residual foram utilizadas três diferentes amostras de B2, do tipo metropolitano, coletadas em postos revendedores do Estado de Minas Gerais, Brasil.

O óleo residual, óleo de soja usado para fritura em restaurantes, foi submetido à filtração sob pressão reduzida, para se retirar os resíduos sólidos, antes de ser misturado às amostras de B2.

Para a previsão dos teores de óleo residual nas amostras de B2, utilizando-se PLS, 69 misturas foram preparadas com concentração de óleo residual variando entre 0,5 e 25 % (m/m), com incrementos de 0,5 % (m/m).

Além destas misturas, outras 16 amostras foram utilizadas, sendo 8 de B2 puro e 8 de óleo diesel puro (B0), também provenientes de postos revendedores, para as análises de componentes principais e de discriminantes lineares. Estas análises foram realizadas com o intuito de se distinguir, qualitativamente, as amostras de B2 das de B2 adulteradas e de óleo diesel puro.

As cinco primeiras componentes principais (PCs), obtidas por PCA foram utilizadas para a classificação das amostras por LDA.

Três modelos de calibração foram construídos utilizando-se PLS. Das 69 amostras preparadas, 52 foram selecionadas para o modelo de calibração e 17 para o conjunto de previsão. No primeiro modelo as amostras não foram submetidas a nenhum pré-processamento (NP) e, nos demais, os dados foram normalizados com relação ao segundo pico (NSP) ou normalizados pelo branco (NB). A normalização pelo segundo pico foi realizada dividindo-se os espectros pela intensidade de emissão sincronizada correspondente a 480 nm e, para a normalização pelo branco, os espectros de cada mistura foram divididos pelo espectro do B2 puro utilizado na sua preparação.

O método de validação interna utilizado, tanto para LDA como para PLS, foi a validação cruzada *leave-one-out*, e todos os tratamentos quimiométricos foram realizados com o programa MINITAB-14 (MINITAB Inc.).

6.3.3. Resultados e Discussões

6.3.3.1. Espectros de Emissão Sincronizada

Espectros de fluorescência sincronizada, obtidos com um $\Delta\lambda$ de 40 nm, característicos das amostras de B2, de óleo diesel e de óleo residual são apresentados na Figura 6.3.

Para a determinação do $\Delta\lambda$ otimizado, espectros de emissão das amostras de óleo diesel foram obtidos para diferentes $\Delta\lambda$. A intensidade máxima de fluorescência para o pico I foi encontrada quando o $\Delta\lambda$ foi igual a 40 nm, conforme apresentado no Capítulo 3. Este valor foi consistente com o encontrado por Patra e Mishra^[29, 31] para as amostras de óleo diesel da Índia.

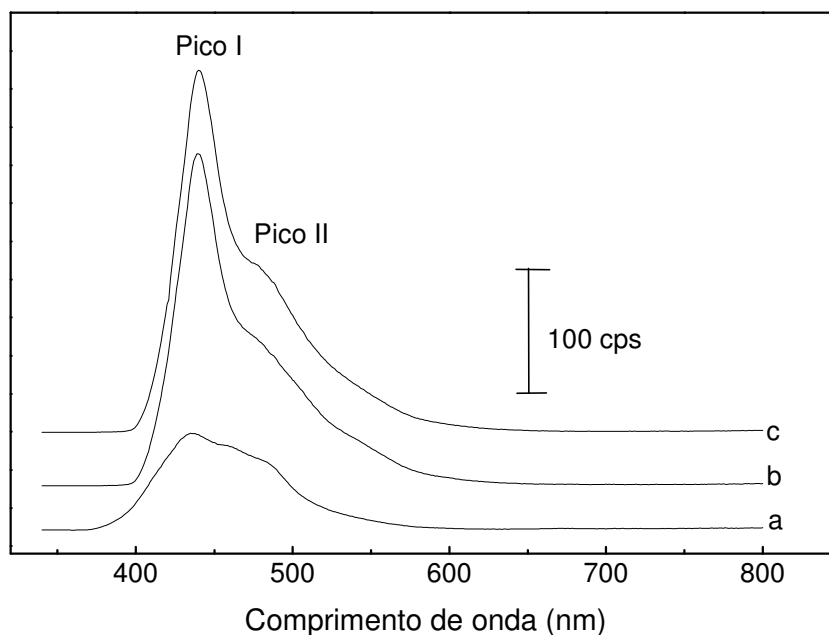


Figura 6.3: Espectros de fluorescência sincronizada de óleo residual puro (a) B2 (b) e óleo diesel (c) usando um $\Delta\lambda$ de 40 nm.

O espectro do óleo residual puro (curva a) apresentou bandas de emissão sobrepostas na faixa de 380 a 550 nm, enquanto óleo diesel e B2 (curvas b e c) apresentaram dois picos de maior intensidade, um a 440 nm (I) e outro a 480 nm (II), atribuídos à presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ^[31]. Além disso, as intensidades dos picos do B2 foram inferiores às do óleo diesel. Esta redução na intensidade de emissão pode ser causada por efeito de absorção secundária ^[79], considerando que o espectro de absorção UV-visível do biodiesel puro apresenta três bandas de absorção bem definidas entre 400 e 480 nm, que não aparecem nos espectros de óleo diesel e de óleo residual, conforme apresentado na Figura 6.4.

A adição de óleo residual ao B2 provocou um aumento significativo da intensidade do pico I, em contagens por segundo (cps), e uma diminuição discreta da intensidade do pico II, como pode ser visualizado na Figura 6.5.

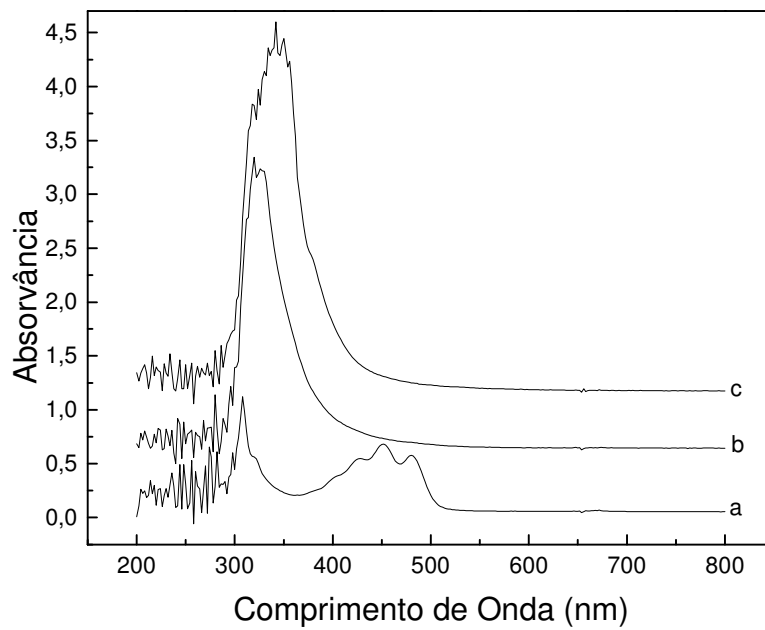


Figura 6.4: Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis de amostras de biodiesel de soja (a), óleo residual (b) e óleo diesel (c).

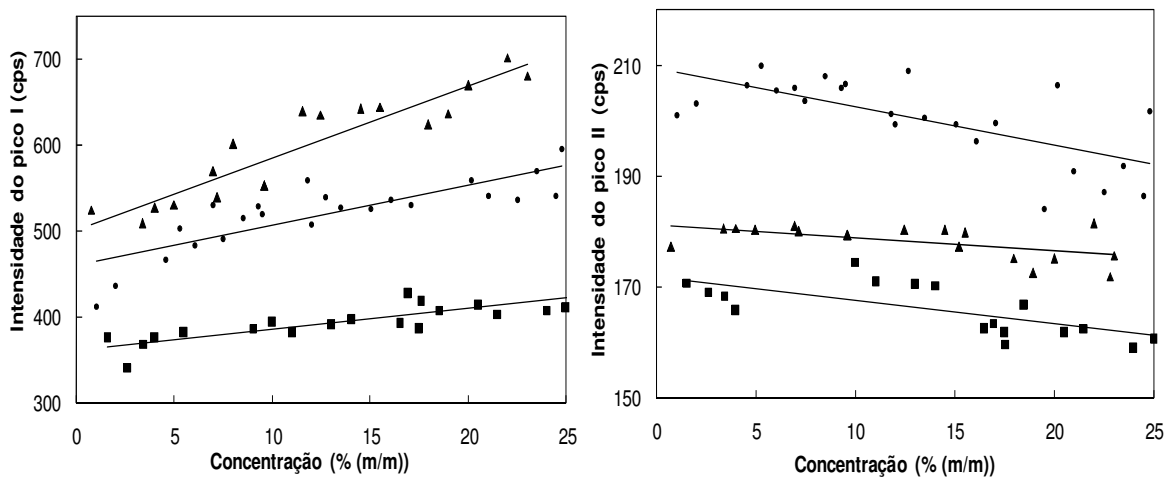


Figura 6.5: Intensidades SFS correspondentes aos picos I e II em função da concentração de óleo residual adicionada para diferentes amostras de B2. ▲) amostra 1, ●) amostra 2, ■) amostra 3.

O aumento da intensidade do pico I é significativamente mais pronunciado que a redução do pico II, sendo que a relação entre estas variações difere de uma amostra para outra, dentre as 3 amostras de B2 utilizadas. O pico I apresentou um aumento entre 2,5 e 8,4 cps/%(m/m), enquanto para o pico II a taxa de diminuição média variou entre 0,24 e

0,70 cps/%(m/m). O aumento da intensidade do pico I pode ter sido causado pela presença de HPAs no óleo residual ^[94-97]. As elevadas temperaturas atingidas durante a fritura dos alimentos levam a uma série complexa de reações que resultam na hidrólise, oxidação, polimerização e pirólise do óleo ^[94]. Compostos orgânicos podem ser parcialmente craqueados a fragmentos menores e mais instáveis e principalmente em radicais que se recombinam para formar HPAs relativamente mais estáveis ^[95].

A diferença entre as inclinações das curvas inviabiliza a utilização da calibração univariada para este conjunto de dados, pois não se consegue uma relação linear, entre as intensidades dos picos e as concentrações de óleo residual, que possa ser utilizada para qualquer amostra de B2. Neste caso, uma alternativa é a quantificação do óleo residual em B2 através da aplicação, aos dados, de métodos multivariados como, por exemplo, a regressão por mínimos quadrados parciais.

6.3.3.2. Classificação das Amostras

Como citado anteriormente, de acordo com a legislação brasileira ^[24], o óleo diesel automotivo (B0) foi substituído por sua mistura com biodiesel na proporção de 2 % (v/v) (B2), a partir de 2008. O cumprimento desta lei, como de outras, é monitorado através de ações de fiscalização, nas quais o tipo do combustível comercializado deve ser determinado com o objetivo de se detectar fraudes como a comercialização de B0 ou B2 adulterado em lugar de B2 puro.

Com o objetivo de se desenvolver uma metodologia analítica capaz de distinguir amostras de B2 de B0 e de B2 adulterado pela adição de óleo residual não esterificado, PCA e LDA foram aplicadas a espectros de fluorescência sincronizada de um conjunto formado por 85 amostras, sendo 8 de B0, 8 de B2 e 69 de misturas de B2 com óleo residual.

Observou-se que, utilizando a combinação de PCA com espectrofluorimetria sincronizada, foi possível segregar as amostras de B2 de suas misturas, assim como de amostras de B0. Cinco componentes principais explicaram 99,8 % da variância do modelo

(88,2 % PC1; 8,7 % PC2; 2,0 % PC3; 0,5 % PC4; 0,4 % PC5). A primeira componente principal, PC1, tornou possível a distinção entre B2 e B0, e a quinta, PC5, separou B0 e B2 das misturas de B2 com óleo residual (Figura 6.6).

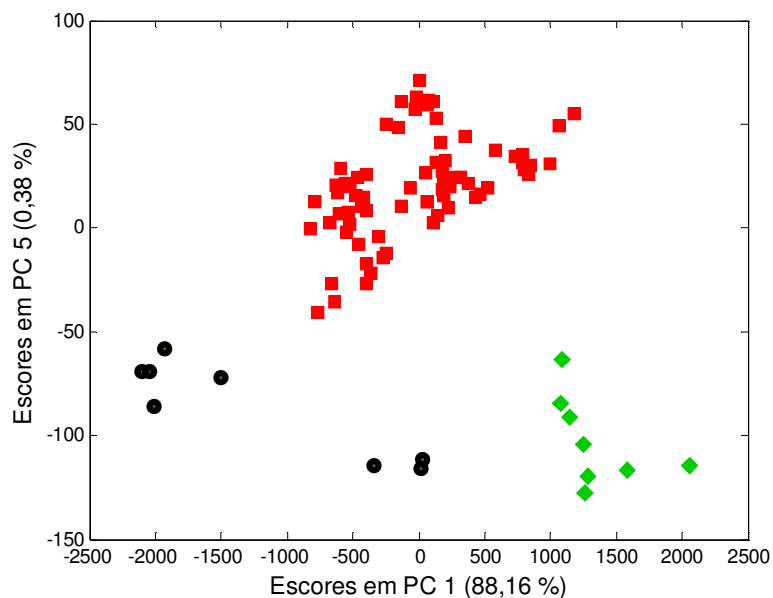


Figura 6.6: Escores das componentes principais PC1, PC4 e PC5 dos espectros de emissão sincronizada de B2 (●), óleo diesel (◆) e misturas de B2 com óleo residual (■).

Os pesos (*loadings*) que tiveram maior influência sobre PC1 e PC5 foram os comprimentos de onda de 430 a 470 nm (Figura 6.7), correspondentes à região do pico I no espectro sincronizado.

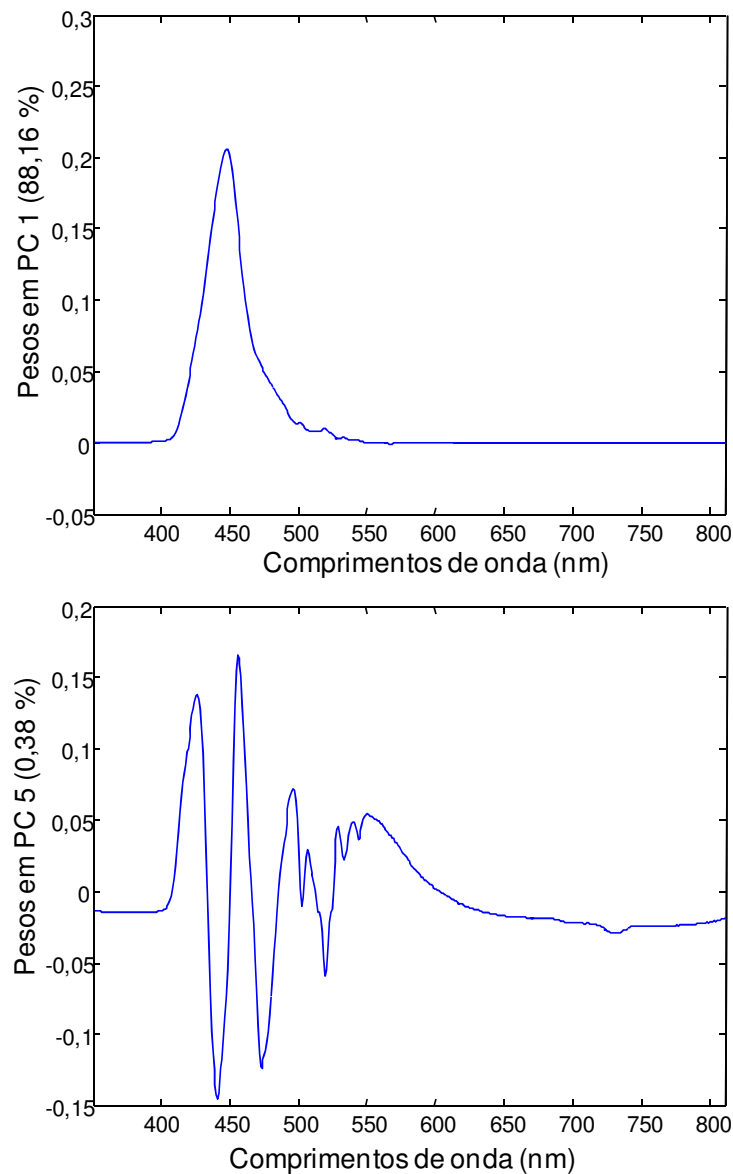


Figura 6.7: Gráfico dos pesos das duas primeiras componentes principais para amostras de B2 e suas misturas com óleo residual.

A análise de discriminantes lineares classificou corretamente 100 % das amostras usando validação cruzada (Tabela 6.2), indicando que a metodologia tem elevada exatidão na classificação das amostras. Classificação semelhante foi realizada anteriormente por Pimentel e colaboradores ^[71], utilizando espectros de infravermelho normalizados pela primeira derivada, sendo possível distinguir amostras de óleo diesel de suas misturas com óleos vegetais e biodiesel. Entretanto, o método falhou para a classificação de amostras em que as razões biodiesel/óleo vegetal e óleo vegetal/biodiesel

foram maiores que cinco, o que não acontece com o método proposto, utilizando a espectrofluorimetria.

Tabela 6.2: Classificação das amostras por LDA^a.

Classificadas no grupo	Grupo real		
	B2	B2 / Óleo residual	Óleo diesel
B2	8	0	0
B2 / Óleo residual	0	74	0
Óleo diesel	0	0	8
Total de amostras	8	74	8

^a Porcentagem de amostras classificadas corretamente = 100 %.

Sendo assim, a utilização da EVS apresentou como vantagens, quando comparada à espectroscopia na região do infravermelho, a simplicidade no tratamento dos dados (os espectros não precisam de nenhum pré-processamento) e maior exatidão na classificação das amostras além de não ter apresentado nenhuma restrição quanto à razão entre as misturas, sendo mais sensível. Outros aspectos interessantes desta técnica são a rapidez da análise e a possibilidade de ser realizada *in loco*, tornando mais ágil o processo de fiscalização.

6.3.3.3. Quantificação do Óleo Residual

Para determinar o conteúdo de óleo residual nas misturas com B2, três modelos de calibração multivariada foram construídos utilizando-se PLS a partir de 52 amostras. Dos três modelos, um foi construído utilizando-se os dados originais, ou seja, sem nenhum pré-processamento (NP) e, nos demais, os dados foram normalizados pelo branco (NB) ou pelo pico II (NSP), como descrito anteriormente.

Como os espectros de emissão sincronizada são sensíveis a pequenas alterações nas amostras de B2, não é possível, nas análises de rotina, obter-se um branco a

ser utilizado para a normalização dos espectros, devido às variações nas composições do óleo diesel produzido em diferentes refinarias. Mesmo tendo conhecimento desta limitação, tal pré-processamento foi realizado com a finalidade de se verificar a influência do branco no tratamento dos dados, tendo em vista que a variação nas intensidades dos picos com a adição de óleo residual não é a mesma para qualquer amostra, como mostra a Figura 6.5.

Os três modelos de calibração foram avaliados analisando-se a dispersão dos pontos, dadas pelos valores de *RMSEC*, e as correlações entre os valores reais e previstos para as concentrações (*r*), apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Parâmetros dos modelos PLS.

Método de preprocessamento	<i>r</i>	<i>RMSEC</i> (% m/m)	Variáveis Latentes	Variância explicada (%)
NP	0,9987	0,38	10	98,9
NB	0,9994	0,26	10	99,1
NSP	0,9979	0,48	10	98,9

O coeficiente de correlação, *r*, é a medida da correlação entre os valores reais e os previstos pelo modelo de calibração ^[101]. Ele pode assumir valores entre -1 e +1 e quanto mais próximo de 1, maior a correlação entre os dados. Os três modelos apresentaram alta correlação entre os valores reais e previstos, sendo a maior delas obtida para o modelo em que os dados foram normalizados pelo branco, como mostrado na Figura 6.8, sendo que a linha representa a melhor reta ajustada aos pontos.

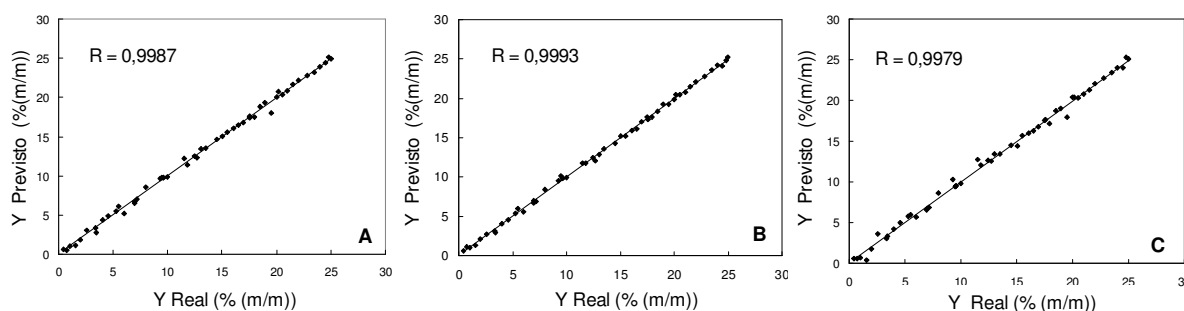


Figura 6.8: Concentrações reais e previstas para as amostras dos conjuntos de calibração. (A = NP, B = NB, C = NSP)

Para os três modelos apresentados, o número de variáveis foi reduzido significativamente, de 460 variáveis originais (comprimentos de onda) para 10 variáveis latentes, que explicaram entre 98,9 e 99,1 % das variâncias. Este número de fatores, ou variáveis latentes, utilizado para a construção dos modelos, foi determinado, a partir da validação cruzada *leave-one-out*, como sendo aquele que produziu o maior R^2 e para o qual o $RMSECV$ foi mínimo.

O R^2 , ou coeficiente de determinação, representa a proporção da variância em y que pode ser atribuída à variância em x [99, 100]. O R^2 de previsão, obtido na validação cruzada, é o parâmetro que indica quão bem o modelo prevê respostas para novas observações. Verificou-se que para o modelo construído com os dados originais, o $RMSECV$ teve um valor mínimo quando 10 fatores foram utilizados, o que também foi observado para os outros modelos.

O $RMSEC$ foi obtido a partir da diferença entre os valores reais (y_i) e previstos (y_p) para as concentrações das n amostras e representa a dispersão dos pontos no modelo de calibração [32]. O menor $RMSEC$ foi encontrado quando se utilizou o conjunto de dados normalizado pelo branco (NB) e, o maior, quando os dados foram normalizados pelo pico II (NSP), variando de 0,26 a 0,48 % (m/m).

Para se comparar as variâncias dos três modelos e verificar se há diferença significativa entre eles, o teste F [88] foi aplicado aos valores de $RMSEC$. O F calculado (F_c)

foi obtido, para cada dois modelos, dividindo-se o quadrado do maior pelo quadrado do menor valor de *RMSEC* e, a seguir, foi comparado ao *F* tabelado (F_t), com nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$) e 51 graus de liberdade, tanto no numerador quanto no denominador. Os valores encontrados para F_c quando se comparou cada um dos dois modelos, NSP e NB, com o modelo NP, foram iguais a 1,61 e 2,06, respectivamente. Como os valores de F_c foram maiores que o F_t (1,59), pode-se concluir, com 95 % de confiança, que as variâncias dos tratamentos usando pré-processamento e dados originais são estatisticamente diferentes. Sendo assim, a maior precisão foi obtida quando se utilizou o modelo NB, que produziu um *RMSEC* igual a 0,26 % (m/m).

As concentrações de óleo residual em um conjunto de previsão independente (validação externa) composto por 17 misturas foram determinadas utilizando-se os três modelos de calibração e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.4.

As concentrações previstas pelos três modelos foram, então, comparadas com os valores reais das concentrações utilizando-se o teste $t^{[88]}$, para se verificar se os dados pertenciam à mesma população. Os valores de t foram calculados (t_{calc}) a partir da Equação 6.1, e comparados com o valor tabelado (t_{tab}) de 2,12, para 16 graus de liberdade e nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$). Como os valores de t_{calc} , apresentados na Tabela 6.4, foram menores que o de t_{tab} , pode-se concluir, com 95 % de confiança, que as concentrações previstas não são estatisticamente diferentes das concentrações reais, indicando que os três modelos podem ser utilizados para a previsão do teor de óleo residual nas misturas com B2.

Tabela 6.4: Concentrações previstas do teor de óleo residual em B2 para o conjunto de validação externa.

Valor real (% (m/m))	Valor previsto (% (m/m))		
	NP	NSP	NB
3,01	5,06	3,97	4,08
4,00	4,46	3,69	2,43
4,95	5,10	4,70	4,33
6,50	3,33	3,32	6,24
7,48	8,53	7,81	9,35
8,48	8,67	9,19	11,56
11,01	12,61	10,67	15,20
11,98	13,21	12,25	15,15
13,77	10,75	12,07	12,35
14,03	15,55	16,31	14,29
14,54	13,50	13,05	11,47
15,23	15,05	14,62	13,63
17,05	17,32	15,79	18,56
18,80	15,46	15,84	12,46
21,20	18,10	18,12	18,19
22,50	21,10	21,41	20,94
23,01	24,13	23,20	24,56
t_{calc}	0,72	1,80	0,25

$$t_{calc} = \frac{\bar{y}}{s_d} \sqrt{n} \quad (\text{Equação 6.1})$$

onde n é o número de medidas e s_d , o desvio padrão, e \bar{y} são dados por:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum [(y_r - y_p) - \bar{y}]^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 6.2})$$

$$\bar{y} = \frac{\sum (y_r - y_p)}{n} \quad (\text{Equação 6.3})$$

Os erros de previsão, dados pelos valores de $RMSEP$ ^[32], para os conjuntos de validação são apresentados na Tabela 6.5. Quanto menor o valor de $RMSEP$, maior a exatidão obtida no resultado de previsão fornecido pelo modelo de calibração ^[50].

Tabela 6.5: Resultados de $RMSEP$, coeficientes de correlação e erros médios relativos para a previsão do teor de óleo residual das amostras do conjunto de validação.

Método de pré-processamento	r	$RMSEP$ (% (m/m))	Erro médio relativo (%)
NP	0,9581	1,82	1,36
NB	0,9099	2,60	1,51
NSP	0,9727	1,60	4,13

Para os três conjuntos de dados foram calculados os erros relativos médios de previsão (RE), de acordo com a Equação 1.20, obtendo-se valores menores que 5 % para a quantificação do óleo residual.

Os modelos NP e NSP apresentaram valores de $RMSEP$ que, segundo o teste F , não são significativamente diferentes e os erros relativos médios de previsão (ER) para estes modelos foram iguais a 1,4 e 4,1 %, respectivamente. Apesar de o ER ter sido menor para o modelo com dados originais, a normalização pelo pico II proporcionou erros relativos individuais com menor ordem de grandeza para a maioria das amostras, quando comparado aos outros dois modelos. NSP também produziu a melhor correlação entre os valores reais e previstos (Figura 6.9) para a concentração das amostras do conjunto de validação, sendo

considerado o melhor modelo de calibração para a quantificação de óleo residual em amostras de B2.

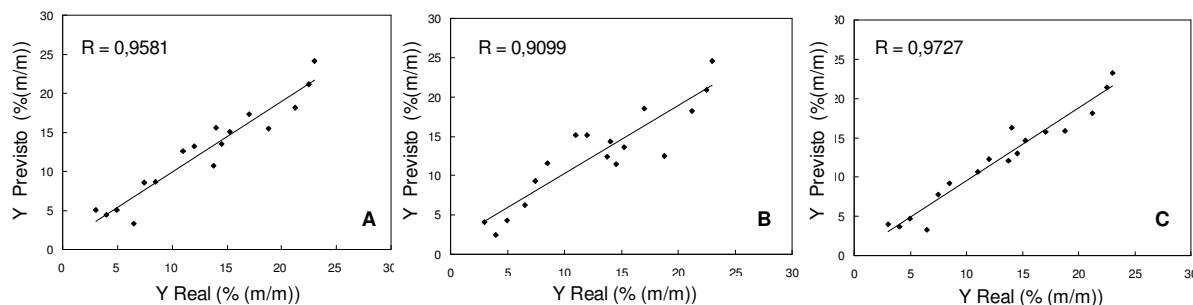


Figura 6.9: Concentrações reais e previstas para as amostras do conjunto de validação externa. (A = NP, B = NB, C = NSP)

Quando se utilizou o modelo NB para a previsão das concentrações do conjunto de validação externa, não foi observada uma boa correlação entre os valores reais e os previstos, além de se obter o maior valor de *RMSEP*, ou seja, resultados menos precisos. Verificou-se, portanto, que apesar das diferentes variações nas intensidades dos picos com o aumento da concentração de óleo residual, a metodologia é eficiente, não sendo necessária a utilização de um branco para a normalização dos dados.

6.3.4. Conclusão

As análises de discriminantes lineares e de componentes principais aplicadas aos espectros de emissão sincronizada de óleo diesel, B2 e B2 adulteradas com óleo residual proporcionaram a classificação correta das amostras, assim como a segregação das mesmas em três grupos bem definidos. Estas técnicas podem ser utilizadas, com exatidão, para a detecção de fraudes, auxiliando em processos de fiscalização e monitoramento da qualidade dos combustíveis.

Os três modelos de calibração propostos neste trabalho (NP, NSP e NB) apresentaram valores de *RMSEC* entre 0,26 e 0,48 % (m/m) e alta correlação entre as concentrações reais e previstas. Para o conjunto de validação externa, o melhor *RMSEP*, 1,60 % (m/m) foi obtido quando se utilizou o modelo NSP. Este mesmo modelo levou à

maior correlação entre os valores reais e previstos para a concentração no conjunto de previsão, sendo o melhor modelo para a quantificação do óleo residual em B2.

A metodologia proposta, utilizando espectrofluorimetria sincronizada aliada às técnicas PCA, LDA e PLS, pode ser utilizada com eficácia para a classificação de amostras de B2, B2 adulteradas e óleo diesel puro, assim como para a quantificação de óleo residual em amostras de B2. Para o conjunto estudado a classificação correta foi de 100 % e o erro médio relativo da quantificação de óleo residual em B2 foi da ordem de 4 %, para o intervalo entre 0,5 e 25,0 % (m/m).

6.4. Identificação e Quantificação de Adulteração de B3 por Querosene e Óleo Vegetal

6.4.1. Objetivo

Complementando o trabalho apresentado no item 4.3, o objetivo desta etapa foi utilizar as técnicas PCA e PLS aplicadas aos espectros de emissão molecular para a distinção entre amostras de B3 adulteradas com óleo residual, querosene e óleo vegetal e, ainda, quantificar os dois últimos adulterantes nas misturas.

6.4.2. Parte Experimental

Espectros de emissão molecular das amostras de B3 e das misturas, obtidos nos modos convencional e sincronizado, foram utilizados para os tratamentos quimiométricos.

As misturas foram preparadas a partir de três amostras de B3 tipo metropolitano, conformes, coletadas no mês de novembro de 2008, e de amostras de querosene, de óleo de soja e de óleo de soja residual. O óleo residual foi filtrado à pressão reduzida para eliminar possíveis resíduos sólidos.

Para a previsão dos teores de querosene e de óleo vegetal nas amostras de B3, utilizando-se PLS, 40 misturas foram preparadas com concentração de óleo vegetal e de querosene variando de 1 a 40 % (v/v), com incrementos de 1 % (v/v). Destas, 30 foram selecionadas para o conjunto de treinamento e 10 para a validação externa.

Para a PCA foram utilizadas 12 misturas de cada um dos três adulterantes (querosene, óleo vegetal e óleo residual), preparadas a partir das três amostras de B3. Além destas amostras, outras 10 misturas foram preparadas a partir de 5 amostras de B3 coletadas no mês de maio de 2009 (B3 novas), para se avaliar a formação de grupos em função da data de coleta.

Os modelos de calibração foram construídos utilizando-se regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) com dois tipos de preprocessamento: autoescalamamento (A) e correção de sinal ortogonal (OSC). O método de validação interna foi o *leave-one-out*.

6.4.3. Resultados e Discussões

A partir de 1º de julho de 2008, o teor de biodiesel no óleo diesel passou a 3 % (v/v), conforme a Resolução ANP nº 18 [26]. Portanto, para a continuidade do trabalho, novas misturas contendo óleo residual foram preparadas para a comparação com as misturas contendo querosene e óleo vegetal.

As misturas foram preparadas em % (v/v) considerando que esta é a unidade utilizada nas misturas reais.

6.4.3.1. Espectros de Emissão Convencional e Sincronizada

Espectros de emissão molecular das amostras de B3 puras e das amostras de óleo vegetal, óleo residual e querosene são apresentados nas Figuras 6.10 e 6.11.

No modo convencional, tanto as amostras de B3 quanto a de óleo residual e de óleo vegetal apresentam bandas de emissão em torno de 470 nm. O óleo vegetal apresenta uma banda mais discreta em aproximadamente 640 nm, que também é observada no óleo residual em menor intensidade. O querosene não apresentou emissão significativa quando excitado em 430 nm.

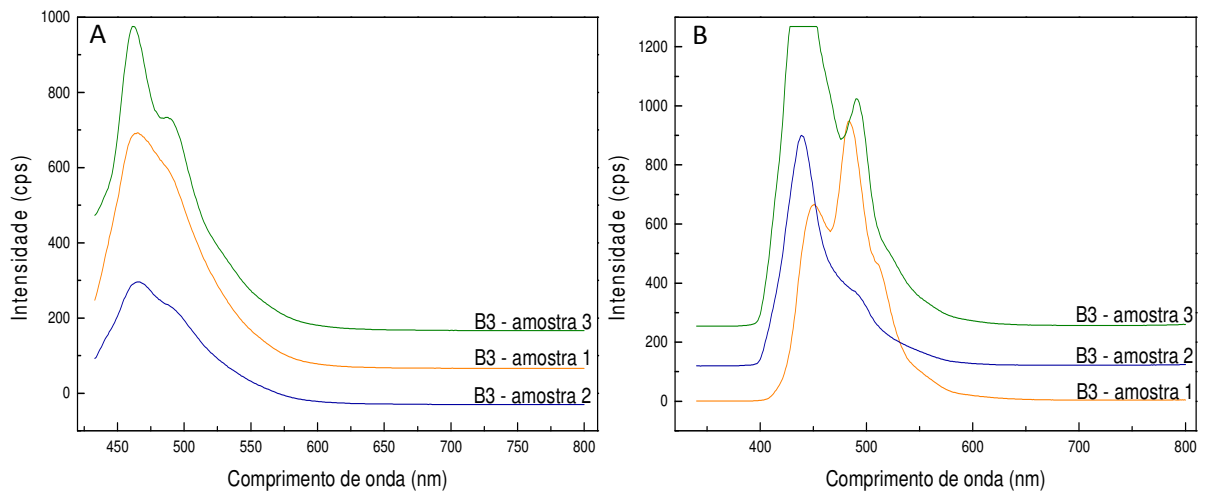


Figura 6.10: Espectros de emissão convencional (A) e sincronizada (B) de amostras de B3.

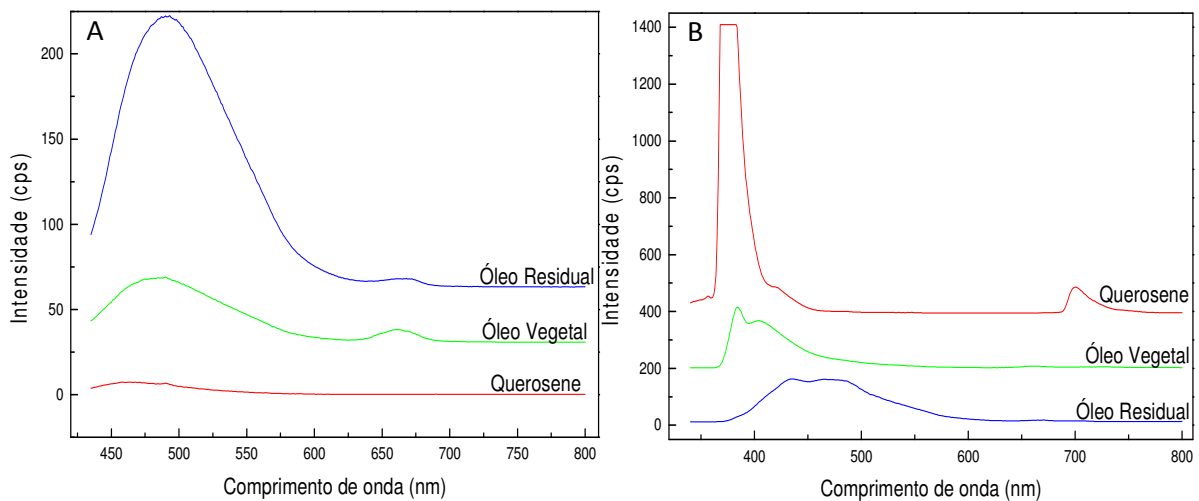


Figura 6.11: Espectros de emissão convencional (A) e sincronizada (B) de amostras de querosene, óleo residual e óleo vegetal.

Os espectros das amostras de B3, no modo sincronizado, apresentaram duas bandas de emissão, uma em 440 nm (pico I) e outra em 490 nm (pico II), com intensidades variadas entre as três. O querosene apresentou uma banda de emissão em aproximadamente 380 nm, bastante intensa, que estourou a escala de leitura, e uma banda menos intensa em 720 nm.

No espectro de emissão do óleo vegetal podem ser observadas duas bandas de emissão, em 384 e 404 nm, enquanto o óleo residual apresentou bandas sobrepostas entre

430 e 480 nm. Além do querosene, a amostra 3 também ultrapassou o limite superior da escala de leitura do equipamento nesta condição de leitura, mas optou-se por não trocar a amostra com o objetivo de se observar os resultados frente a este fato, considerando que algumas das amostras de B3 estouram a escala nesta condição. A utilização de abertura menor das janelas dos monocromadores poderia resolver este problema, mas acabaria acarretando o oposto, ou seja, amostras com emissão muito pequena ou falta de definição na distinção dos pico I e II.

6.4.3.2. Análise de Componentes Principais

Inicialmente, a análise de componentes principais foi aplicada aos espectros do conjunto total de misturas com querosene, óleo vegetal e óleo residual, incluindo as amostras de B3 puras. Os gráficos dos escores da primeira componente principal em função das amostras são apresentados na Figura 6.12, e de PC1 em função de PC2 na Figura 6.13.

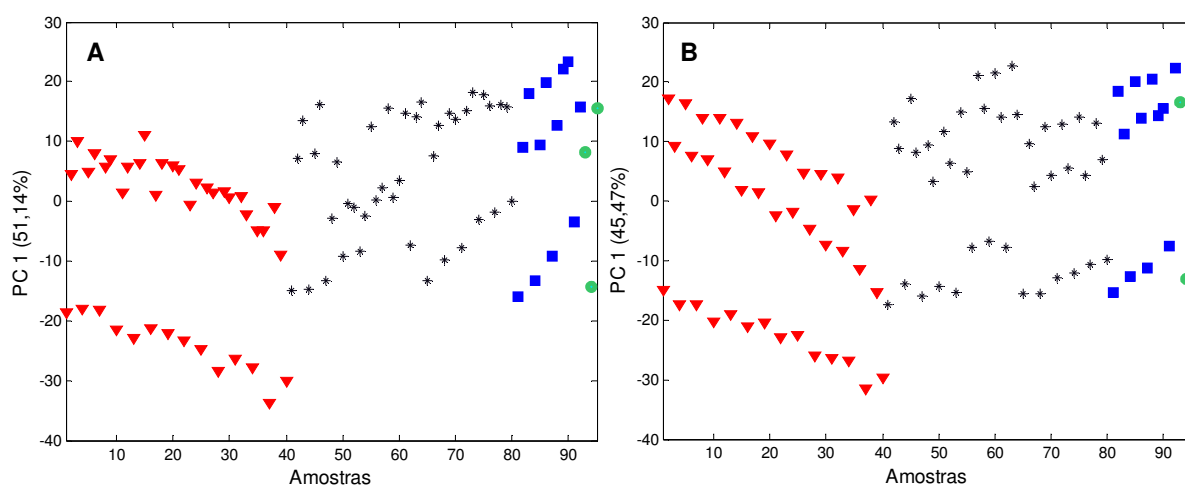


Figura 6.12: Escores da primeira componente principal para amostras de B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■). A- modo convencional; B- modo sincronizado.

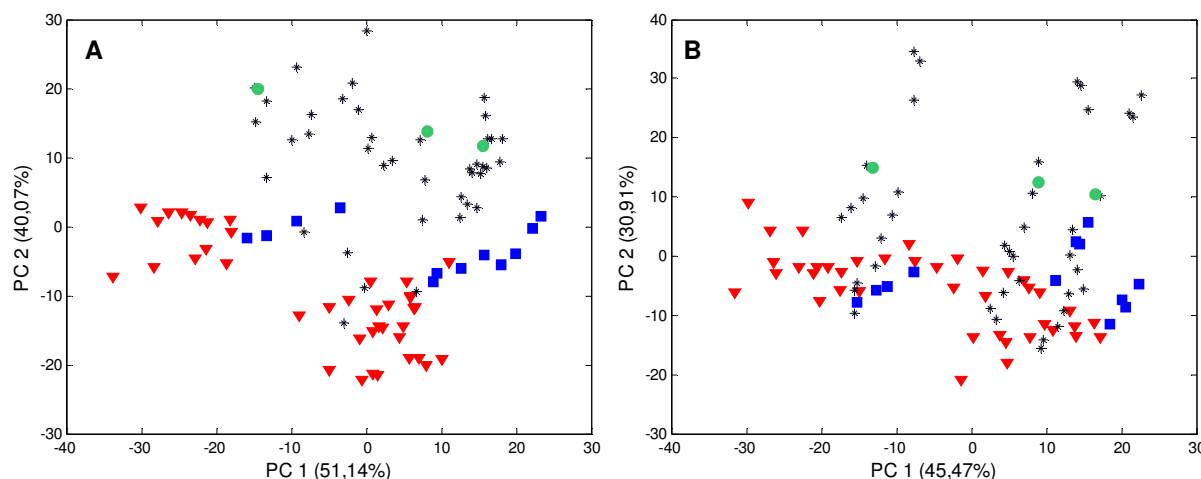


Figura 6.13: Escores das duas primeiras componentes principais para amostras de B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■). A- modo convencional; B- modo sincronizado.

Nestes gráficos, verificou-se a formação de grupos tanto em função dos adulterantes quanto em função das amostras utilizadas, ou seja, a PC1 separou as misturas preparadas com a amostra 1 (escores negativos na Figura 6.12) daquelas preparadas com as amostras 2 e 3. A maior distinção entre as amostras 2 e 3 no modo sincronizado pode ter ocorrido devido ao pico estourado da amostra 3 nesta condição de leitura. Combinações variadas de escores das componentes principais foram testadas, entretanto, não foi possível encontrar uma que segregasse as amostras em função apenas dos adulterantes. De fato, conforme apresentado no Capítulo 4, amostras de óleo diesel provenientes de diferentes refinarias podem formar grupos distintos quando seus espectros são tratados por PCA. Sendo assim, para a construção de novos modelos, separou-se as amostras 2 e 3, provenientes da REGAP, da amostra 1, proveniente da REVAP.

O número de misturas definido para a PCA foi reduzido de 12 para 7, em função de exclusão das misturas preparadas com a amostra de B3 número 1. Neste novo modelo foram incluídas as amostras de B3 puras coletadas em maio de 2009 (B3 novas) e as suas misturas com querosene, óleo residual e óleo vegetal (B3 + adulterantes). Os gráficos dos escores das duas primeiras componentes principais para as leituras feitas no modo convencional são apresentados nas Figuras 6.14 e 6.15.

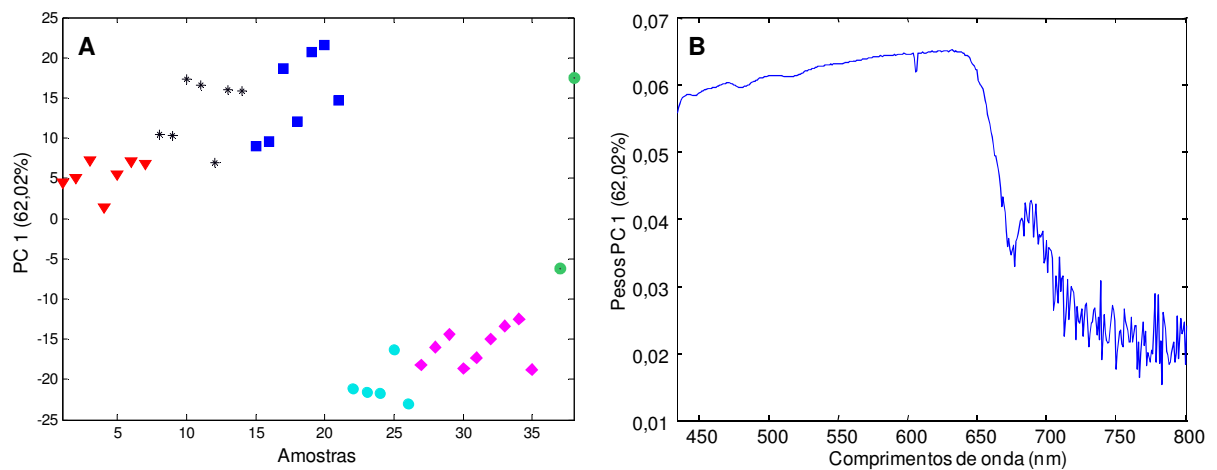


Figura 6.14: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da primeira componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo convencional. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■); (●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual.

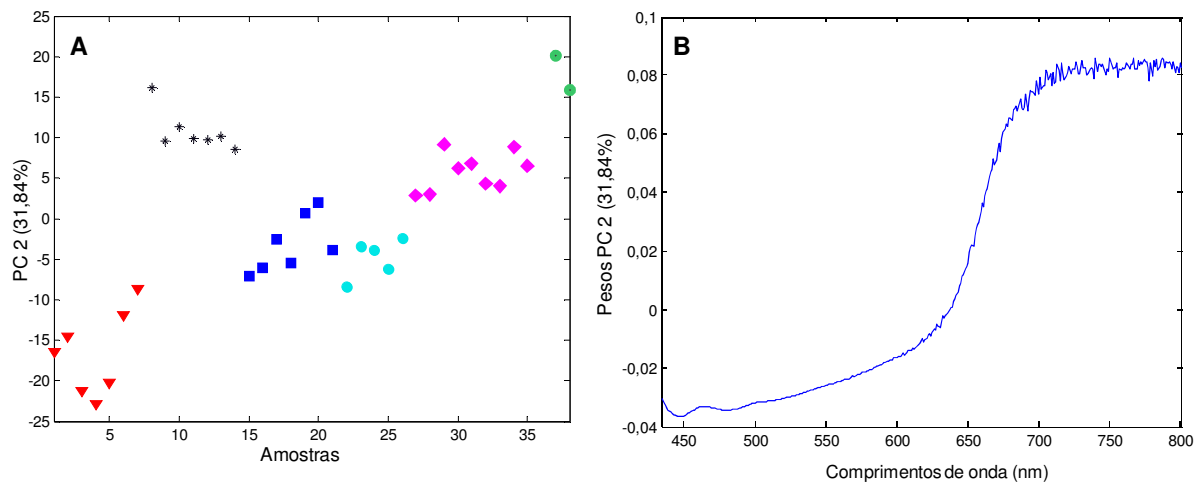


Figura 6.15: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da segunda componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo convencional. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■); (●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual.

De acordo com a Figura 6.14, correspondente ao modo convencional, a PC1 separa as amostras coletadas em novembro/2008 das amostras coletadas em maio/2009. As variáveis de maior influência sobre esta componente são os comprimentos de onda de 433 a 650 nm, região em que se observam as bandas de emissão mais intensas das amostras de B3 e dos adulterantes. Por outro lado, PC2 separa as amostras de B3 puras das adulteradas (Figura 6.15), inclusive em função do tipo de adulterante adicionado. As variáveis mais significativas para PC2 foram os comprimentos de onda de 660 a 800 nm, região em que se observam bandas de emissão pouco intensas para o óleo vegetal e o óleo residual (Figura 6.11-A). Quatro componentes principais explicaram 92,21 % da variabilidade do modelo (62,02 % PC1, 31,84 % PC2, 3,73 % PC3, 0,62 % PC4).

Nas Figuras 6.16 e 6.17 são apresentados os gráficos dos escores para as misturas preparadas a partir das amostras 2 e 3, para as leituras no modo sincronizado.

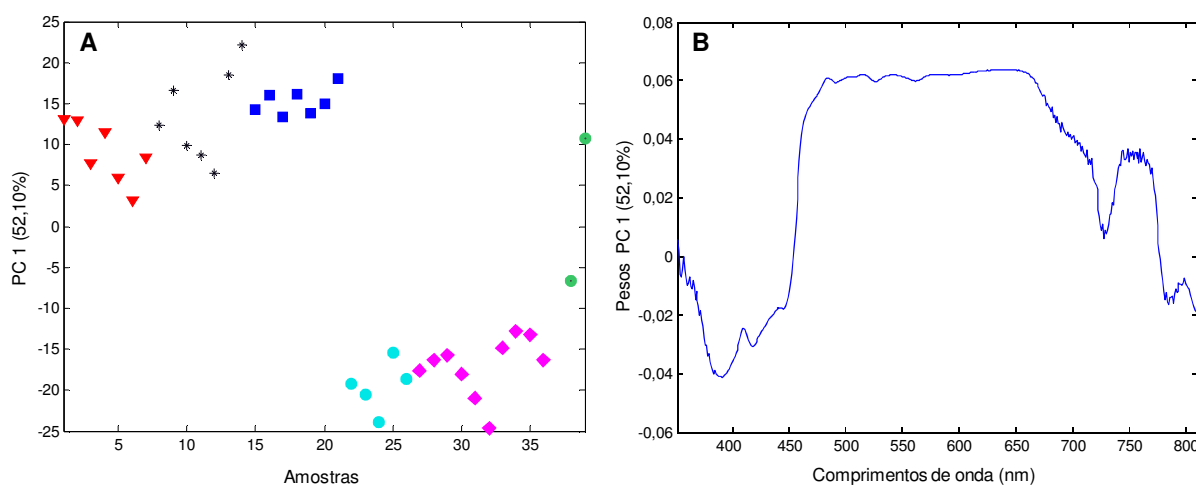


Figura 6.16: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da primeira componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo sincronizado. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■); (●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual.

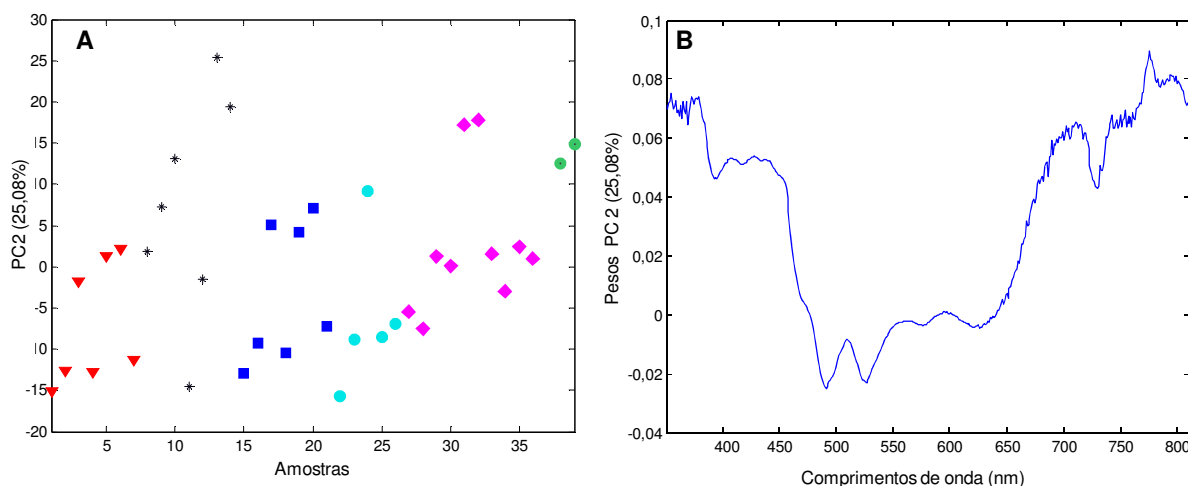


Figura 6.17: Gráficos dos escores (A) e dos pesos (B) da segunda componente principal obtida para o tratamento dos espectros de emissão do modo sincronizado. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■); (●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas.

De acordo com a Figura 6.16, para os espectros no modo sincronizado, a PC1 separa as amostras coletadas em novembro, e suas respectivas misturas, daquelas referentes ao mês de maio. As variáveis de maior peso sobre a PC1 são os comprimentos de onda de 470 a 650 nm, correspondentes ao pico II dos espectros das amostras de B3 puras. Como pode ser visto na Figura 6.17, PC2 separa as misturas preparadas a partir das duas diferentes amostras de B3 (amostras 2 e 3). As variáveis que mais influenciam esta separação são as faixas iniciais e finais dos espectros, de 340 a 443 nm e de 666 a 800 nm, que incluem a primeira metade do pico I. Seis componentes principais explicaram 98,37 % da variância do modelo (52,10 % PC1, 25,08 % PC2, 15,80 % PC3, 3,07 % PC4, 1,53 % PC5, 0,79 % PC6).

As combinações dos dois primeiros escores de cada conjunto de dados são apresentadas na Figura 6.18.

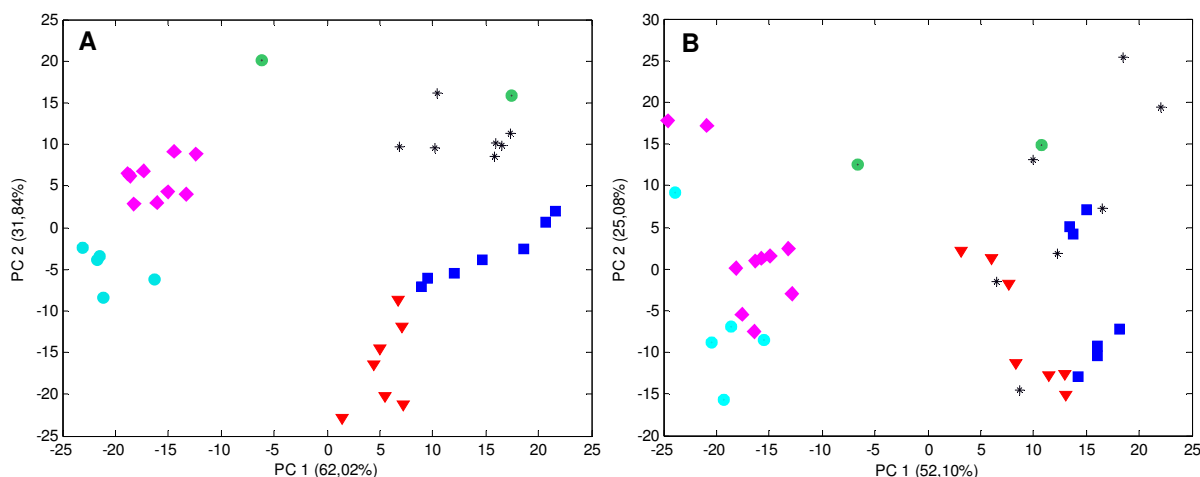


Figura 6.18: Gráficos dos escores das duas primeiras componentes principais para amostras de B3 e B3 adulteradas. A- modo convencional; B- modo sincronizado. B3 puras (●) e adulteradas com querosene (▼), óleo vegetal (*) e óleo residual (■); (●) B3 puras novas e (◆) B3 novas adulteradas.

Comparando-se os gráficos apresentados na Figura 6.18, verifica-se que quando são combinados os escores das componentes 1 e 2, os espectros obtidos no modo convencional proporcionam uma melhor segregação das amostras em função dos adulterantes. Nesta condição, a PC1 separa as amostras antigas das mais recentes e as misturas contendo querosene daquelas contendo óleo residual. A PC2 separa as amostras puras das adulteradas assim como os três grupos de misturas, com querosene, óleo vegetal e óleo residual.

Portanto, conclui-se que uma certa segregação das amostras de B3 puras daquelas adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual foi possível utilizando-se as duas primeiras componentes principais que proporcionaram, ainda, a distinção entre os tipos de adulterantes. A formação dos grupos foi observada para o tratamento dos espectros obtidos no modo convencional com 93,9 % da variância explicada.

6.4.3.3. Quantificação de Querosene e Óleo Vegetal em Amostras de B3

Para a quantificação dos adulterantes em B3, modelos de calibração multivariada foram construídos aplicando-se a regressão por mínimos quadrados parciais aos espectros de emissão das misturas, obtidos no modo convencional e no modo sincronizado. Foram utilizados autoescalamento (A) e correção de sinal ortogonal (OSC) como pré-processamento dos dados e o método *leave-one-out* como validação interna. Os códigos atribuídos aos modelos e os parâmetros obtidos na regressão são apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Parâmetros dos modelos PLS.

Adulterante	Modelo	Pré-processamento/ modo de aquisição	r	RMSEC (% v/v)	Nº de fatores	Variância explicada (%)
Querosene	Q1	A - sincronizado	0,9960	1,01	6	97,0
	Q2	OSC - sincronizado	0,9975	0,78	6	97,7
	Q3	A - convencional	0,9788	2,35	4	96,0
	Q4	OSC - convencional	0,9945	1,17	4	94,6
Óleo	OV1	A - sincronizado	0,9915	1,49	7	99,4
	OV2	OSC - sincronizado	0,9930	1,34	6	98,4
Vegetal	OV3	A - convencional	0,9680	2,91	2	46,9
	OV4	OSC - convencional	0,9915	1,51	4	97,4

As relações entre os valores reais e os valores previstos para as concentrações de querosene e óleo vegetal em amostras de B3, calculados pelos modelos de calibração são apresentados nas Figuras 6.19 e 6.20.

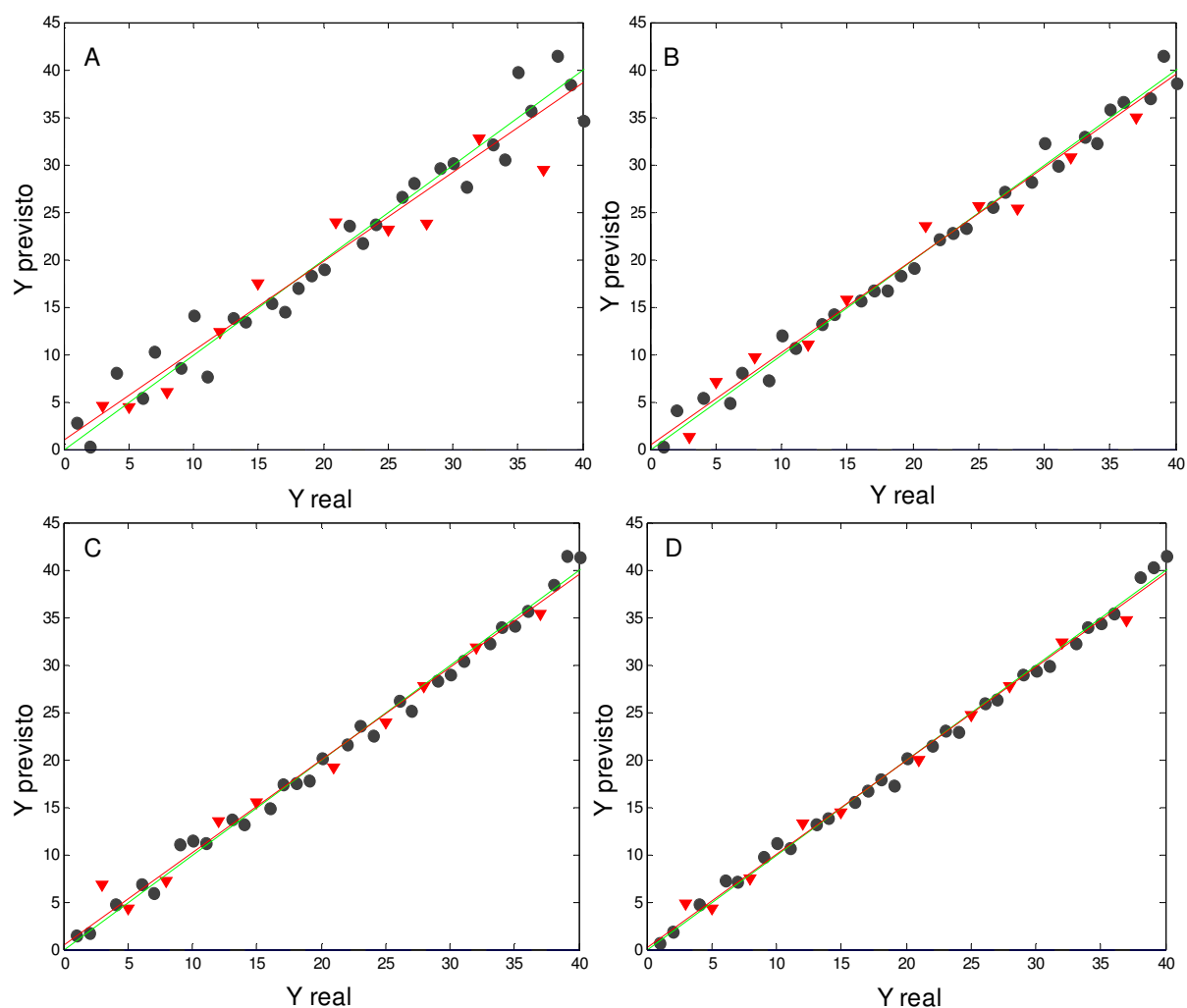


Figura 6.19: Relações entre os valores reais e os valores previstos para as concentrações de querosene em amostras de B3, calculados pelos modelos de calibração. A) Q1; B) Q2; C) Q3; D) Q4. (●) amostras do conjunto de calibração; (▼) amostras do conjunto de previsão; (—) reta ajustada; (—) bissetriz do quadrante.

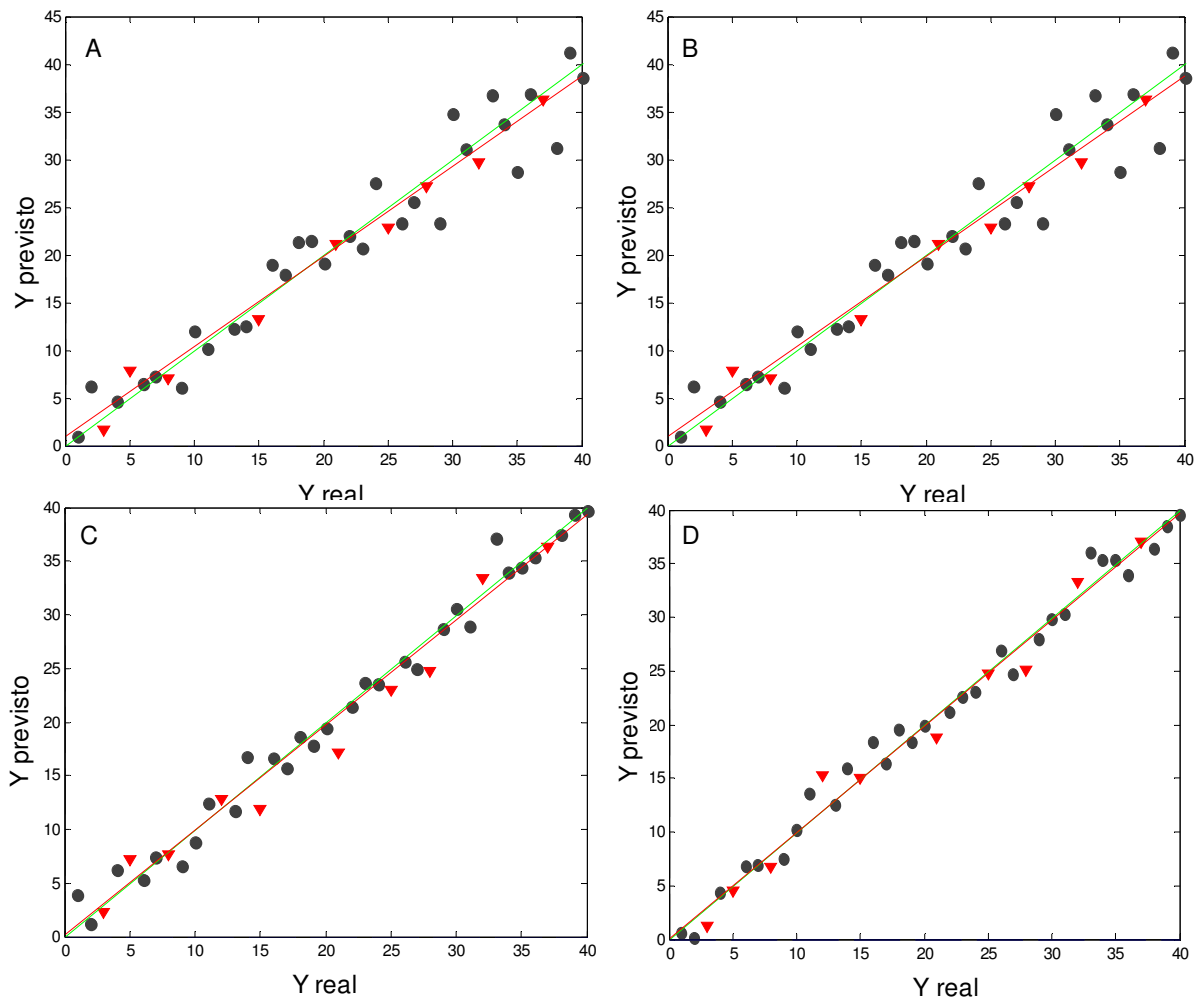


Figura 6.20: Relações entre os valores reais e os valores previstos para as concentrações de óleo vegetal em amostras de B3, calculados pelos modelos de calibração. A) OV1; B) OV2; C) OV3; D) OV4. (●) amostras do conjunto de calibração; (▼) amostras do conjunto de previsão; (—) reta ajustada; (—) bissetriz do quadrante.

O número de variáveis foi significativamente reduzido de 368 e 461 variáveis originais, dos modos convencional e sincronizado, para, no máximo, 7 variáveis latentes. Este número foi determinado por validação cruzada *leave-one-out* como sendo aquele que proporcionou o menor *RMSECV*.

O *RMSEC*, obtido a partir da diferença entre os valores reais (y_r) e previstos (y_p) para as concentrações das n amostras, representam a dispersão dos pontos no modelo de calibração [32]. O menor *RMSEC* foi encontrado para os modelos Q2 e OV2, que utilizaram os espectros obtidos no modo sincronizado e a correção de sinal ortogonal.

Os valores de *RMSEC* dos outros modelos foram comparados aos valores apresentados para Q2 e OV2 utilizando-se o teste F [88]. O F calculado (F_c) foi obtido, para cada dois modelos, dividindo-se o quadrado do maior pelo quadrado do menor valor de *RMSEC* e, a seguir, foi comparado ao F tabelado (F_t), com nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$) e 29 graus de liberdade. Os resultados são apresentados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7: Valores do parâmetro F para a comparação das variâncias (*RMSEC*) dos modelos de calibração.

Adulterante	Modelos comparados	F calculado
Querosene	Q1/Q2	1,69
	Q3/Q2	9,15
	Q4/Q2	2,26
Óleo vegetal	OV1/OV2	1,23
	OV3/OV2	4,70
	OV4/OV2	1,27

$F_{(0,05;29;29)} = 1,86$

Comparando-se os valores de F_c com F_t , conclui-se com 95 % de confiança que para a quantificação de querosene, apenas o modelo Q1 apresenta variância estatisticamente equivalente a Q2, enquanto para o óleo vegetal os modelos OV1 e OV4 proporcionam precisão equivalente a OV2.

A maior parte dos modelos apresentou alta correlação entre os valores reais e previstos, sendo a maior delas obtida para o modelo em que OSC foi utilizada como pré-processamento. Os espectros obtidos no modo convencional e autoescalados proporcionaram as piores correlações, tanto para as misturas de querosene quanto para as de óleo vegetal.

Sendo assim, pode-se concluir que os espectros obtidos no modo sincronizado e pré-processados por OSC foram aqueles que forneceram os melhores modelos de calibração para a quantificação de querosene e óleo vegetal nas misturas com B3.

Os modelos foram, então, utilizados para a previsão do teor de querosene e de óleo vegetal em conjuntos de validação externa formados por 10 misturas. Os resultados são apresentados nas Tabelas 6.8 e 6.9.

Tabela 6.8: Concentrações previstas do teor de querosene em B3 para o conjunto de validação externa.

Valores reais (% v/v)	Valores previstos (% v/v)			
	Q1	Q2	Q3	Q4
3,00	6,82	4,76	4,5	1,25
5,00	4,31	4,24	4,38	7,04
8,00	7,21	7,37	5,94	9,73
12,00	13,44	13,17	12,26	10,97
15,00	15,51	14,44	17,45	15,7
21,00	19,12	19,89	23,83	23,46
25,00	23,92	24,63	23,06	25,66
28,00	27,7	27,72	23,78	25,34
32,00	31,76	32,28	32,71	30,76
37,00	35,32	34,65	29,35	34,94
t_{calc}	0,17	0,78	0,86	0,20

Tabela 6.9: Concentrações previstas do teor de óleo vegetal em B3 para o conjunto de validação externa.

Valores reais (% v/v)	Valores previstos (% v/v)			
	OV1	OV2	OV3	OV4
3,00	2,33	1,2	1,6	0,48
5,00	7,21	4,46	7,84	6,59
8,00	7,64	6,68	7,07	8,86
12,00	12,78	15,29	-	-
15,00	11,83	15,03	13,21	14,93
21,00	17,08	18,83	21,18	21,39
25,00	22,96	24,72	22,83	23,3
28,00	24,68	25,11	27,14	26,37
32,00	33,35	33,26	29,67	32,02
37,00	36,37	37,02	36,3	36,36
t_{calc}	1,48	0,73	1,36	0,92

Os teores de adulterante previstos pelos modelos foram comparados com os valores reais utilizando-se o teste t [88], para se verificar se os dados pertenciam à mesma população. Os valores de t foram calculados (t_{calc}) a partir da Equação 6.1, e comparados com os valores tabelados (t_{tab}) de 2,31, para 8 graus de liberdade e 2,26, para 9 graus de liberdade, ambos para o nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$). Como os valores de t_{calc} foram menores que os de t_{tab} , pode-se concluir, com 95 % de confiança, que as concentrações previstas não são estatisticamente diferentes das concentrações reais, o que foi observado para todos os modelos. Isso indica que estes podem ser utilizados para a previsão dos teores de querosene e de óleo vegetal nas misturas com B3.

Os erros na quantificação de querosene e óleo vegetal para os conjuntos de validação externa, assim como os valores de erro médio relativo e os coeficientes de correlação entre os valores de y reais e previstos pelo modelo são apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10: Resultados de RMSEP e coeficientes de correlação para valores previstos vs. valores de referência obtidos para o conjunto de previsão.

Adulterante	Modelo	Preprocessamento/ modo de aquisição	<i>r</i>	RMSEP (% v/v)	Erro médio relativo (%)
Querosene	Q1	A - sincronizado	0,9919	1,60	9,9
	Q2	OSC - sincronizado	0,9961	1,13	2,8
	Q3	A - convencional	0,9648	3,19	0,3
	Q4	OSC - convencional	0,9885	1,76	0,4
Óleo Vegetal	OV1	A - sincronizado	0,9842	2,21	3,3
	OV2	OSC - sincronizado	0,9889	1,76	7,7
	OV3	A - convencional	0,9924	1,68	3,7
	OV4	OSC - convencional	0,9941	1,32	6,0

Os valores de *RMSEP* foram comparados ao menor *RMSEP* apresentado para cada conjunto, utilizando-se o teste *F*. Os valores de F_c são apresentados na Tabela 6.11.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6.11, apenas o modelo Q3 apresentou RMSEP maior que o modelo Q2, enquanto para a previsão do teor de óleo vegetal todos os modelos apresentaram precisões equivalentes.

Analisando-se em conjunto os resultados obtidos para os modelos de calibração e para os conjuntos de previsão, conclui-se que a utilização dos espectros obtidos no modo convencional e cujo preprocessamento foi o autoescalamiento proporcionaram os piores resultados, como maior RMSEP para o modelo Q3 e porcentagem de variância explicada de apenas 47 % para o modelo OV3.

Os resultados apresentados pelos outros modelos foram equivalentes, sendo que para a quantificação de querosene e de óleo vegetal os menores valores de RMSEP foram iguais a 1,13 e 1,32 % (v/v), sendo obtidos para os modelos Q2 e OV4, respectivamente. Os erros médios relativos apresentados para a quantificação destes

adulterantes, utilizando os modelos citados, foram iguais a 2,8 % para querosene e 6,0 % para óleo vegetal.

Tabela 6.11: Valores do parâmetro F para a comparação das variâncias ($RMSEP$) dos conjuntos de validação.

Adulterante	Modelos comparados	F calculado
Querosene	Q1/Q2	2,01
	Q3/Q2	7,94
	Q4/Q2	2,43
Óleo vegetal	OV1/OV4	2,80
	OV2/OV4	1,77
	OV3/OV4	1,74

$F_{(0,05;9;9)} = 3,18$; $F_{(0,05;9;8)} = 3,39$; $F_{(0,05;8;8)} = 3,44$

6.4.4. Conclusão

A aplicação da análise componentes principais a espectros de emissão molecular de misturas de B3 puras e adulteradas, obtidos nos modos convencional e sincronizado, possibilitou a segregação das mesmas, inclusive em função do tipo de adulterante e da data de coleta. A formação dos grupos foi observada para a combinação das duas primeiras componentes principais, que explicaram 93 % da variância dos dados, utilizando os espectros obtidos no modo convencional.

Os modelos de calibração propostos apresentaram alta correlação entre as concentrações reais e previstas, sendo os melhores modelos aqueles em que a OSC foi utilizada como pré-processamento. Os valores de $RMSEP$ obtidos para a quantificação de querosene e de óleo vegetal nas misturas com B3 na faixa de 1 a 40 % (v/v) foram iguais a 1,13 % (v/v) e 1,32 % (v/v), sendo o erro médio relativo para estas quantificações de 2,8 % e 6,0 %, respectivamente. Sendo assim, o método apresentado pode ser utilizado com eficácia para a classificação de amostras de B3 e de B3 adulteradas com querosene, óleo vegetal e óleo residual, assim como para a quantificação destes adulterantes nas misturas.

7. CONCLUSÕES GERAIS

O método proposto neste trabalho de doutorado, aliando a espectrofluorimetria à análise multivariada, apresentou aplicações para fins de classificação e de quantificação, utilizando as técnicas PCA e PLS.

Com relação à classificação, foi possível distinguir amostras de óleo diesel das suas misturas com biodiesel e, ainda, segregar as amostras puras das adulteradas com querosene, óleo vegetal ou óleo residual.

A determinação de biodiesel nas misturas com óleo diesel na faixa de 0,40 a 19,00 % (v/v) foi realizada com erros de previsão inferiores a 0,6 % (v/v). Na faixa de 4,40 a 19,00 % (v/v) o erro médio relativo foi inferior a 4 %.

Para a quantificação das adulterações, os erros médios relativos foram iguais a 3 % para misturas com querosene, 4 % com óleo residual e 6 % para óleo vegetal, indicando boa exatidão.

Modelos distintos devem ser construídos para amostras de diesel interior e metropolitano, tanto para a classificação quanto para a quantificação, pois a metodologia sofre a influência do corante presente no diesel interior.

Informação a respeito da refinaria de origem do óleo diesel é necessária para se garantir uma boa segregação das amostras, tratando os dados em conjuntos distintos, por refinaria de origem. Para fins de quantificação não há necessidade desta informação.

A quantificação de biodiesel foi realizada para curvas individuais, contendo biodiesel de soja, palma, girassol, algodão e soja com sebo. Sendo assim, é necessária a informação prévia a respeito do tipo de biodiesel contido na mistura com o diesel, para a quantificação.

A aplicabilidade do método pode ser melhorada com a construção de um modelo mais abrangente, contendo misturas com biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-

primas e amostras de óleo diesel provenientes das refinarias que abastecem o Estado de Minas Gerais.

Uma alternativa para evitar bandas cujas intensidades ultrapassam o limite superior da escala do aparelho, caso ocorram, pode ser a utilização de janelas de excitação diferentes para cada amostra, em função da emissão de cada uma, seguidas da normalização dos espectros pela intensidade de emissão de um padrão, lido nas mesmas condições.

Os resultados obtidos indicam que o método proposto é uma alternativa potencial para a análise de misturas de biodiesel com óleo diesel, possibilitando a quantificação do biodiesel e a detecção de adulterações.

O método é simples, rápido, não requer pré-tratamento das amostras e pode ser realizado *in loco*, apresentando menor custo e maior sensibilidade quando comparado a outras técnicas, como infravermelho, ressonância magnética e cromatografia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, J. A., *Informativo PETROBRAS – Produtos PETROBRAS: Óleo Diesel – Refinaria Gabriel Passos* - 5ª edição, julho de 2000.
- [2] GARCIA, R., *Combustíveis e combustão industrial* – Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2002.
- [3] Resolução ANP Nº15, de 17/07/2006 - DOU 19/07/2006 - disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em 04/05/2007.
- [4] Resolução ANP nº 41, de 24/12/2008 - DOU 26/12/2008 - disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em 05/05/2009.
- [5] *Anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Dados de Abastecimento*, disponível em http://www.anp.gov.br/petro/abastecimento_dados.asp, acessado em 06/06/09.
- [6] *Boletim da qualidade da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis*, disponível em http://www.anp.gov.br/doc/conheca/boletim_qualidade/brasil.pdf, acessado em 06/06/09.
- [7] BERGERON, I.; CHARLAND, J. P.; TERNAN, M. *Color degradation of hydrocracked diesel fuel*. Energy & Fuels, vol. 13, p. 686-693, 1999.
- [8] Relatórios Mensais de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis em Postos Revendedores do Estado de Minas Gerais, Laboratório de Ensaios de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, janeiro a dezembro de 2008.
- [9] BARBEIRA, P. J. S. *Using statistical tools to detect gasoline adulteration*. Engenharia Térmica, ed. especial, p. 48-50, 2002.

-
- [10] ROY, S. *Fiber optic sensor for determining adulteration of petrol and diesel by kerosene*. Sensors and Actuators B, vol. 55, p. 212-216, 1999.
- [11] PATRA, D.; MISHRA, A. K. *Study of diesel fuel contamination by excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence*. Analytica Chimica Acta, vol. 454, p. 209-215, 2002.
- [12] PATRA, D.; MISHRA, A. K. *Effect of sample geometry on synchronous fluorimetric analysis of petrol, diesel, kerosene and their mixtures at higher concentration*. Analyst, vol. 125, p. 1383-1386, 2000.
- [13] TAKSANDE, A.; HARIHARAN, C. *Synchronous fluorescence method to check adulteration of petrol and diesel by kerosene*. Spectroscopy Letters, vol 39, p. 345-356, 2006.
- [14] KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAL, J.; RAMOS, L. P., *Manual de Biodiesel – 1ª edição* - Editora Edgard Blucher, São Paulo, 2006.
- [15] MA, F.; HANNA, M. A. *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, vol. 70, p.1-15, 1999.
- [16] SRIVASTAVA, A. ; PRASAD, R. *Triglycerides-based diesel fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 4, p. 111-133, 2000.
- [17] VIANNI, R.; FILHO, R. B. *Ácidos Graxos Naturais: Importância e Ocorrência em Alimentos*. Química Nova, 19 (4), p. 400-407, 1996.
- [18] BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. *Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends*. Fuel, vol. 87, p. 2069-2075, 2008.

-
- [19] CUNHA, M. E. *Caracterização de biodiesel bovino produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, março de 2008.
- [20] MONYEM, A.; VAN GERTEN J. H. *The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions*. Biomass and Bioenergy, vol. 20, p. 317-325, 2001.
- [21] *Resolução ANP N^o 42, de 24.11.2004* – DOU 9.12.2004 – disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em 04/05/2007.
- [22] *Matérias-primas para a produção de biodiesel*, disponível em www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm, acessado em 16/06/09.
- [23] *Número de empresas com selo combustível social*, disponível em <http://www.mda.gov.br/index.php?scid=134&ctuid=12391>, acessado em 10/05/2007.
- [24] ALTIN, R.; ÇETINKAYA, S.; YUCESU, H. S. *The potencial of using vegetable oils as fuel for diesel engines*. Energy Conversion and Management, vol. 42, p. 529-538, 2001.
- [25] Ministério de Minas e Energia, *Lei 11097, de 13.01.2005* – DOU 14.01.2005 - disponível em <http://www.mme.gov.br>, acessado em 04/05/2007.
- [26] *Resolução ANP N^o18, de 27/06/2008* - DOU 30/06/2008 - disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em 17/10/2008.
- [27] *Boletim Mensal de Biodiesel da ANP*, disponível em http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/historico_boletim_mensal_biodiesel.asp acessado em 02/06/2008.
- [28] JOHN, P.; SOUTAR, I., *Identification of crude oils by synchronous excitation spectrofluorimetry*. Analytical Chemistry, vol. 48, n^o 3, p. 520-524, 1976.

-
- [29] PATRA, D.; MISHRA, A. K. *Recent Developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis*. Trends in Analytical Chemistry, vol. 21, nº 12, p. 787-798, 2002.
- [30] VO-DINH, T. *Multicomponent analysis by synchronous luminescence spectrometry*. Analytical Chemistry, vol. 50, nº 3, p. 396-401, 1976.
- [31] PATRA, D.; MISHRA, A. K., *Concentration Dependent Red Shift: Qualitative and Quantitative Investigation of Motor Oils by Synchronous Fluorescence Scan*. Talanta, vol. 53, p. 783-790, 2001.
- [32] DIVYA, O.; MISHRA, A. K., *Combining synchronous fluorescence spectroscopy with multivariate methods for the analysis of petrol-kerosene mixtures*. Talanta, vol. 72 (1), p. 43-48, 2007.
- [33] ABBAS, O.; RÉBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J.; AZEVEDO, D. A., *Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils*. Fuel, vol. 85, p. 2653-2661, 2006.
- [34] LI, J.; FULLER, S.; CATTLE, J.; WAY, C. P.; HIBBERT, D. B., *Matching fluorescence spectra of oil spills with spectra from suspect sources*. Analytica Chimica Acta, 514, p.51-56, 2004.
- [35] PATRA, D. and MISHRA, A. K., *Investigation on Simultaneous Analysis of Multicomponent Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures in Water Samples: a Simple Synchronous Fluorimetric Method*. Talanta, 55, p. 143-153, 2001.
- [36] SIKORSKA, E.; ŚWIGŁO, A. G. S.; KHMELINSKII, I.; SIKORSKI, M. *Synchronous Fluorescence Spectroscopy of Edible Vegetable Oils. Quantification of Tocopherols*. J. Agric. Food Chem., vol. 53, nº 18, p. 6988-6994, 2005.

-
- [37] SIKORSKA, E.; GÓRECKI, T.; KHMELINSKII, I. V.; SIKORSKI, M.; KOZIOL, J. *Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy*. Food Chemistry, 89, p.217-225, 2005.
- [38] POUILLI, K. I.; MOUSDIS, G. A.; GEORGIU, C. A., *Classification of edible and lampante virgin oil based on synchronous fluorescence and total luminescence spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, 542, p.151-156, 2005.
- [39] GUIMET, F.; BOQUÉ, R.; FERRÉ, J. *Cluster analysis applied to the exploratory analysis of commercial spanish olive oils by means of excitation-emission fluorescence spectroscopy*. J. Agric. Food Chem., 52, p. 6673-6679, 2004.
- [40] GUIMET, F.; BOQUÉ, R.; FERRÉ, J.; RIUS, F. X. *Application of unfold principal component analysis and parallel factor analysis to the exploratory analysis of olive oils by means of excitation-emission fluorescence spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, 515, p.75-85, 2004.
- [41] GUIMET, F.; BOQUÉ, R.; FERRÉ, J. *Application of non-negative matrix factorization with Fischer's linear discriminant analysis for classification of olive oil excitation-emission fluorescence spectra*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 81, p. 94-106, 2006.
- [42] MASSART, D. I.; KAUFMAN, L.; *The Interpretation of Analytical Data by Use of Cluster Analysis*, Wiley, New York, 1983.
- [43] GELADI, P. *Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical Chemometrics*. Spectrochimica Acta Part B, 58, p. 767-782, 2003.
- [44] BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. *Quimiometria*. Química Nova, abril, p. 84-98, 1985.
- [45] JOHNSON, R. A., WICHERN, D. W., *Applied Multivariate Statistical Analysis – second edition*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.

-
- [46] BRERETON, R. G. *Chemometrics Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. John Wiley and Sons, England, 2003
- [47] WOLD, S.; ANTTI, H.; LINDGREN, F.; ÖHMAN, J. *Orthogonal signal correction of near-infrared spectra*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 44, p. 175-185, 1998.
- [48] MINGOTI, S. A. *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada – Uma abordagem aplicada*. Editora UFMG, Belo Horizonte, 2005
- [49] WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L., *PLS-regression: a basic tool of chemometrics*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 58, p. 109-130, 2001.
- [50] DIVYA, O.; MISHRA, A.K. *Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-Kerosene mixtures: a comparative study*. *Anal. Chim. Acta* 592 (2007) 82.
- [51] ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.
- [52] ASTM D4052:2002 – Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter. Philadelphia, 2002.
- [53] ASTM D86:2007a – Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. Philadelphia, 2007.
- [54] ASTM D93:2007 – Standard test method for flash point by Pensky-Martens closed cup tester. Philadelphia, 2007.
- [55] ASTM D445-06 – Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). Philadelphia, 2006.

-
- [56] ASTM D4737-04 – Standard test method for calculated cetane index by four variable equation. Philadelphia, 2004.
- [57] FIFIELD, F. W., KEALEY, D., *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5th edition, Blackwell Science Ltd, 2000.
- [58] ARAÚJO, J. M. A. *Química de Alimentos – Teoria e Prática*, 3^a edição, Editora UFV, 2004.
- [59] BELITZ, H. D.; GROSCH, W. *Food Chemistry*, translation of second edition, Springer-Verlog, 1987.
- [60] WANG. X.; PLHAK, L. C. *Production, Characterization, and Application of Anti-Gossypol Polyclonal Antibodies*. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, p. 5109-5116, 2000.
- [61] ESCOSTEGUY, D. *A ANP investiga esquema gigante de sonegação com venda de gasolina*, disponível em www.fazenda.gov.br/resenhaeletronica/MostraMateria.asp?page=&cod=373820, acessado em 27/06/2007.
- [62] BALABIN, R.M.; SAFIEVA, R.Z. *Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data*. *Fuel*, vol. 87, p.1096-1101, 2008.
- [63] BARBEIRA, P.J.S.; PEREIRA, R.C.C.; CORGOZINHO, C.N.C. *Identification of gasoline origin by physical and chemical properties and multivariate analysis*. *Energy & Fuels*, vol. 21, p. 2212-2215, 2007.
- [64] SANDERCOCK, P.M.L.; DU PASQUIER, E. *Chemical fingerprint of unevaporated automotive gasoline samples*. *Forensic Science International*, vol. 134, p. 1-10, 2003.
- [65] SANDERCOCK, P.M.L.; DU PASQUIER, E. *Chemical fingerprint of gasoline Part 2. Comparison of unevaporated and evaporated automotive gasoline samples*. *Forensic Science International*, vol. 140, p. 43-59, 2004.

-
- [66] SANDERCOCK, P.M.L.; DU PASQUIER, E. *Chemical fingerprint of gasoline Part 3. Comparison of unevaporated automotive gasoline samples from Australia and New Zealand*. Forensic Science International vol. 140, p. 71-77, 2004.
- [67] ALEME, H.G.; BARBEIRA, P.J.S.; COSTA, L.M. *Determination of gasoline origin by distillation curves and multivariate analysis*. Fuel, vol. 87, p. 3664-3668, 2008.
- [68] CORGOZINHO, C. N. C.; BARBEIRA, P. J. S.; ALEME, H. G. *Identification of diesel origin using physical and chemical parameters and multivariate analysis*. Submetido para Energy & Fuels.
- [69] ASTM D4294-08a – *Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. Philadelphia, 2008.
- [70] ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K., *Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture*. Fuel, vol. 87, p.1461-1464, 2006.
- [71] PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; Filho, J. G. A. P.; TEIXEIRA, L. S. G. *Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration*. Microchemical Journal, vol. 82, p. 201-206, 2006.
- [72] OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C., *Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, vol. 587, p. 194-199, 2007.
- [73] FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. *Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by LC*. Chromatographia, vol. 62, p. 115-119, 2005.

-
- [74] BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C. and CORREIA, M. J. N. *Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel*. *Analytica Chimica Acta*, vol. 607 p. 153-159, 2008.
- [75] OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. *Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies*. *Talanta*, vol. 69, p. 1278-1284, 2006.
- [76] CORGOZINHO, C. N. C.; PASA, V. M. D.; BARBEIRA, P. J. S. *Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis*. *Talanta* vol. 76, p. 479-484, 2008.
- [77] CRAMER, J. A.; MORRIS, R. E.; GIORDANO, B.; ROSE-PEHRSSON, S. *Partial least-squares predictions of nonpetroleum-derived fuel content and resultant properties when blended with petroleum-derived fuels*. *Energy & Fuels*, vol. 23, p. 894-902, 2009.
- [78] REDDY, C. M.; DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; XU, Li; AREY, J. S. *Determination of biodiesel blending percentages using natural abundance radiocarbon analysis: testing the accuracy of retail biodiesel blends*. *Environ. Sci. Technol.* 42, (2008), p. 2476-2482.
- [79] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, tradução da 8ª edição Norte-americana, tradução Marco Grassi; São Paulo: Pioneira, Thomson Learning, 2006.
- [80] BS EN 14078:2003 – *Liquid petroleum products – Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates – Infrared spectroscopy method*. Brussels, 2003.
- [81] ABNT/ONS-34, Projeto 00.001.62-009, *Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio*. Rio de Janeiro, 2007.

-
- [82] RITZ, G. P.; CROUDACE, M., *Mid-Infrared Fuel Analysis*. Biodiesel Magazine, oct/nov, p. 26-28, 2004.
- [83] GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. *Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho*. Quím. Nova, vol. 31 (2), p. 421-426, 2008.
- [84] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. *Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics*. Talanta, vol. 78, p. 660-664, 2009.
- [85] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. *Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ¹H NMR*. Fuel, vol. 88, p. 691-696, 2009.
- [85] SOARES, I.; REZENDE, T. F.; SILVA, R. C.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I. C. P. *Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra data..* Energy & Fuels, vol. 22, p 2079-2083, 2008.
- [87] Ministério das Minas e Energia, Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, Resolução nº 2, de 27 de abril de 2009.
- [88] HARRIS, D.C. *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, 2001.
- [89] TEIXEIRA, L.S.G.; OLIVEIRA, F.S.; SANTOS, H.C.; CORDEIRO, P.W.L. Cordeiro, ALMEIDA, S.Q. *Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline*. Fuel vol. 87, p. 346-352, 2008.
- [90] SKROBOT, V.L.; CASTRO, E.V.R.; PEREIRA, R.C.C.; PASA, V.M.; FORTES, I.C.P. *Identification of adulteration of gasoline applying multivariate data analysis techniques HCA and KNN in chromatographic data*. Energy & Fuels, vol. 19 p. 2350-2356, 2005.

-
- [91] PEREIRA, R.C.C.; SKROBOT, V.L.; CASTRO, E.V.R.; FORTES, I.C.P.; PASA, V.M.D. *Determination of gasoline adulteration by principal components analysis-linear discriminant analysis applied to FTIR spectra*. Energy & Fuels, vol. 20, p. 1097-1102, 2006.
- [92] OLIVEIRA, F.S.; TEIXEIRA, L.S.G.; ARAÚJO, M.C.U.; KORN, M. *Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves*. Fuel, vol. 83, p. 917-923, 2004.
- [93] KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E. *Fuel adulteration issues in Greece*. Energy, vol. 28, p. 15-26, 2003.
- [94] ROSSELL, J.B. *Frying - Improving quality*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge. England, 2001.
- [95] MORET, S.; CONTE, L.S. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods*. J. Chromatogr. A, vol. 882, p. 245-253, 2000.
- [96] SIEGMAN, K.; SATTLER, K. *Aerosol from hot cooking oil, a possible health hazard*. J. Aerosol Sci., vol. 27, Supplement 1, p. S493-S494, 1996.
- [97] ZHU, L.; WANG, J. *Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in Kitchen air, China*. Chemosphere vol. 50, p.611-618, 2003.
- [98] SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum* – Fourth edition, CD&W Inc. Laramie, Wyoming 2006 by Taylor & Francis Group, LLC. New York, 2006, p. 473.
- [99] MUSHRUSH, G. W.; WYNNE, J. H.; WILLAUER, H. D.; LLOYD, C. T.; HUGHES, J. M.; BEAL, E. J. *Recycled soybean cooking oils as blanding stocks for diesel fuels*. Ind. Eng. Chem. Res. Vol.43, p. 4944-4946, 2004.

-
- [100] EURACHEM, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, Londres, 1995 (ISBN 0-948926-08-2).
- [101] MILLER, J. N. *Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry – Part 2. Calibration and Regression methods*. Analyst, vol. 116, p. 3-14, 1991.
- [102] HÖSSJER, O., *On the coefficient of determination for mixed regression models*. Journal of Statistical Planning and Inference, vol. 138, p. 3022 – 3038, 2008.