

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Gisele Mendes**

***DETECÇÃO DE ADULTERAÇÕES EM GASOLINA E PREVISÃO DE  
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS A PARTIR DE CURVAS DE  
DESTILAÇÃO ASSOCIADAS À FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS***

Belo Horizonte

2012

GISELE MENDES

***DETECÇÃO DE ADULTERAÇÕES EM GASOLINA E PREVISÃO DE  
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS A PARTIR DE CURVAS DE  
DESTILAÇÃO ASSOCIADAS À FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS***

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

Belo Horizonte

2012

Mendes, Gisele  
M537d Detecção de adulterações em gasolina e previsão de  
2012 parâmetros físico-químicos a partir de curvas de  
T destilação associadas a ferramentas quimiométricas /  
Gisele Mendes. 2012.  
ix, 131 f. : il.

Orientador: Paulo Jorge Sanches Barbeira.

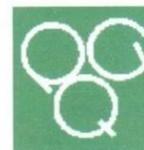
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Gasolina -  
Adulteração e inspeção - Teses 3. Solventes - Teses 4.  
Espectroscopia de infravermelho - Teses 5.  
Cromatografia de gás - Teses 6. Calibração - Teses I.  
Barbeira, Paulo Jorge Sanches, Orientador II. Título.



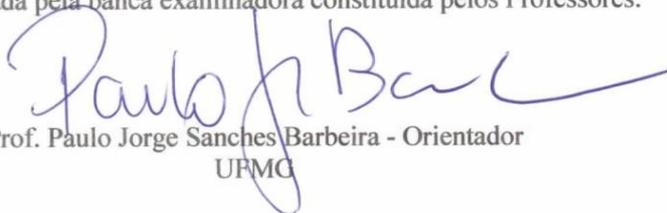
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Detecção de Adultrações em Gasolina e Previsão de Parâmetros Físico-Químicos a Partir de Curvas de Destilação Associadas à Ferramentas Quimiométricas"**

**Gisele Mendes**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



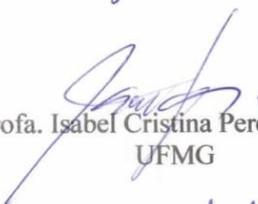
Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira - Orientador  
UFMG



Prof. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro  
UFES



Prof. Gilmore Antônia da Silva  
UFOP



Prof. Isabel Cristina Pereira Fortes  
UFMG



Prof. Leticia Malta Costa  
UFMG

Belo Horizonte, 20 de julho de 2012.

Aos meus pais, com todo carinho e gratidão.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus queridos pais, Márcia e Bernardino, por todo carinho, compreensão e amor; por terem me educado, incentivado nos estudos e sempre acreditado em mim.

As minhas irmãs, Daniele e Grazielle, pelo companheirismo, carinho e apoio.

A minha Avó, Conceição, por orar tanto por mim, por pedir sempre muita proteção e iluminação a Deus em minha vida e por todo carinho.

Ao Maurício, pela sua presença constante. Por ler meus textos com paciência. Pelo amor, carinho, otimismo.

Ao Professor Dr. Paulo Jorge Sanches Barbeira, por todas as oportunidades, pela valiosa orientação, pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão.

Aos funcionários do LEC-UFMG, pelos momentos pela amizade, atenção e apoio.

Às amigas: Juliana, Ana Paula, Leila e Aline pela amizade durante todo o desenvolvimento desse trabalho.

Às amigas do LIMA: Juliana, Cristina, Jaqueline, Rosilene, Conny e Ariane.

Às colegas de república: Jaqueline e Luciana pela amizade.

A CAPES, FAPEMIG e FINEP pelo apoio financeiro.

Ao LEC-UFMG e ANP pelas amostras e ensaios concedidos.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b>	i
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	iii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	vi
<b>RESUMO</b>	viii
<b>ABSTRACT</b>	ix
<b>1. Introdução</b>	1
<b>1.1. Composição da gasolina brasileira</b>	2
<b>1.1.2. Parâmetros de qualidade da gasolina automotiva</b>	4
<b>1.1.3. O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PQMC)</b>	8
<b>1.1.4. Não-conformidades</b>	10
<b>1.1.5. Métodos alternativos para determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina</b>	12
<b>1.1.6. Quimiometria</b>	15
<b>1.1.6.1. Organização dos dados</b>	15
<b>1.1.6.1.1. Pré-processamento de dados</b>	15
<b>1.1.6.1.2. Análise de Componentes Principais</b>	17
<b>1.1.6.2. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais</b>	19

<b>1.1.6.2.1. Seleção do número de variáveis latentes</b>	20
<b>1.1.6.2.2. Algoritmo Kennard-Stone</b>	20
<b>1.1.6.2.3. Detecção de amostras anômalas</b>	21
<b>1.1.6.2.4. Cálculo dos erros</b>	21
<b>1.1.6.3. Análise Discriminante com método de quadrados mínimos parciais</b>	22
<b>1.1.7. Emprego das curvas de destilação em conjunto com ferramentas quimiométricas</b>	23
<b>2. Objetivos</b>	24
<b>3. Materiais e Métodos</b>	27
<b>3.1. Amostras</b>	28
<b>3.2. Ensaios</b>	28
<b>3.2.1. Destilação</b>	29
3.2.1.1. Materiais e equipamentos	29
3.2.1.1.1. Procedimento Experimental	30
<b>3.2.2. Octanagem (MON e RON)</b>	32
3.2.2.1. Materiais e equipamentos	32
3.2.2.1.1. Procedimento experimental	33
<b>3.2.3. Pressão de Vapor Reid (ASTM D5191)</b>	34

3.2.3.1.1. Procedimento experimental	35
3.2.3.1.1.1. Preparo da amostra	35
3.2.3.1.1.1.1. Limpeza e secagem da câmara de medição	35
3.2.3.1.1.1.1.1. Leitura	36
<b>3.2.4. Destilação Manual</b>	<b>36</b>
3.2.4.1. Materiais e equipamentos	36
3.2.4.1.1 Procedimento experimental	36
<b>3.2.5. Amostras de gasolina adicionadas de solventes</b>	<b>38</b>
3.2.5.1. Materiais e equipamentos	38
3.2.5.1.1. Procedimento Experimental	38
<b>3.2.6. Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massas (GC-MS)</b>	<b>38</b>
<b>3.3. Qualidade dos resultados dos ensaios</b>	<b>39</b>
<b>3.4. Tratamento quimiométrico dos dados</b>	<b>39</b>
<b>3.5. Testes Estatísticos F e t</b>	<b>41</b>
<b>3.6. Cálculo da Repetitividade e Reprodutibilidade</b>	<b>42</b>
<b>4. Detecção e Quantificação de Adulterações na Gasolina</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Introdução</b>	<b>46</b>
<b>4.2. Parte experimental</b>	<b>50</b>

<b>4.3. Resultados e Discussão</b>	52
<b>4.3.1. Segregação de amostras adulteradas e não adulteradas do programa de monitoramento</b>	52
<b>4.3.2. Modelos utilizando amostras adulteradas, não adulteradas e adicionadas com diferentes solventes</b>	61
<b>4.3.3. Quantificação de solventes em amostras de gasolina</b>	69
<b>4.4. Conclusões</b>	72
<b>5. Previsão da octanagem da gasolina</b>	74
<b>5.1. Introdução</b>	75
<b>5.2. Parte experimental</b>	80
<b>5.3. Resultados e discussão</b>	81
<b>5.3.1. Previsão de MON</b>	81
<b>5.3.1.1. Avaliação do método proposto</b>	90
<b>5.3.2. Previsão de RON</b>	92
<b>5.3.2.1. Avaliação do método proposto</b>	97
<b>5.4. Conclusão</b>	99
<b>6. Previsão da Pressão de Vapor Reid</b>	101
<b>6.1. Introdução</b>	102
<b>6.2. Parte experimental</b>	104
<b>6.3. Resultados e Discussão</b>	104

<b>6.4. Conclusão</b>	109
<b>7. Conclusões Finais</b>	111
<b>8. Referências Bibliográficas</b>	114

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1:</b> Parâmetros de qualidade monitorados na gasolina automotiva brasileira.	6
<b>Tabela 1.2:</b> Trabalhos desenvolvidos utilizando análise exploratória na detecção de adulterações em gasolina.	13
<b>Tabela 1.3:</b> Previsão de propriedades da gasolina usando diferentes técnicas analíticas e calibração multivariada	14
<b>Tabela 3.1:</b> Condições utilizadas na Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massas (GC-MS)	39
<b>Tabela 4.1:</b> Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância explicada acumulada (%VE <sub>acum</sub> ).	53
<b>Tabela 4.2:</b> Valores médios e seus respectivos desvios padrão dos parâmetros físico-químicos e suas especificações segundo a Portaria n° 309 da ANP.	58
<b>Tabela 4.3:</b> Sensibilidade, especificidade e erro de classificação obtida pelo modelo PLS-DA (3VL).	60
<b>Tabela 4.4:</b> Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância explicada acumulada (%VE <sub>acum</sub> ).	63
<b>Tabela 4.5:</b> Sensibilidade e especificidade obtida pelo modelo PLS-DA (6VL).	69
<b>Tabela 4.6:</b> Parâmetros dos modelos PLS obtidos na previsão dos teores de solventes	70
<b>Tabela 4.7:</b> Valores do parâmetro $F$ para a comparação dos valores de ( $RMSEC$ ) dos modelos de calibração.	71
<b>Tabela 5.1:</b> Condições de teste (MON e RON) para o motor CFR.	78
<b>Tabela 5.2:</b> Valores de $RMSEC$ e $RMSEP$ obtidos na literatura nas previsões de MON e RON por diferentes técnicas analíticas.	80
<b>Tabela 5.3:</b> Valores de $RMSEC$ obtidos para diferentes modelos construídos na	83

determinação de MON da gasolina e dos valores de  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$ .

**Tabela 5.4:** Compostos presentes nas frações da destilação da gasolina C e tempos de retenção. 87

**Tabela 5.5:** Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas obtidas na literatura e pelo método proposto na previsão de MON de gasolina utilizando calibração multivariada PLS. 90

**Tabela 5.6:** Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação de MON. 91

**Tabela 5.7:** Valores de *RMSEC*,  $F_{cal}$ , e  $F_{tab}$  obtidos para diferentes modelos construídos na determinação de RON da gasolina. 94

**Tabela 5.8:** Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas obtidas na literatura e pelo método proposto na previsão de RON de gasolina utilizando calibração multivariada PLS. 97

**Tabela 5.9:** Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação de RON. 98

**Tabela 6.1:** Valores de *RMSEC* para diferentes tipos de pré-processamento na previsão da pressão de vapor da gasolina automotiva. 106

**Tabela 6.2:** Valores de *RMSEP* obtidos pelo método proposto e reportados na literatura na previsão da pressão de vapor da gasolina automotiva utilizando calibração multivariada PLS. 109

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Venda nacional de gasolina pelas distribuidoras nos anos de 2000 a 2011. 5
- Figura 1.2:** Evolução do percentual de não conformidades, identificados pelo PMQC nos últimos anos. 9
- Figura 1.3:** Gráfico mensal de não conformidades por ensaio encontradas no Brasil em maio de 2012 [5] \*outros (aspecto, cor e benzeno). 10
- Figura 1.4:** Evolução do número de não conformidades por ensaio ocorrido no Brasil no período de 2002 a 2011. \*Outros: aspecto, cor e benzeno. 11
- Figura 1.5:** Disposição dos dados na matriz X onde as informações relacionadas com as amostras são dispostas em linhas e com as variáveis dispostas em colunas. 16
- Figura 1.6:** Representação gráfica da somatória dos produtos dos vetores “scores e” pesos”. 18
- Figura 3.1:** Componentes do destilador segundo a ASTM D86. 30
- Figura 3.2:** Etapas do ensaio de destilação da gasolina automotiva de acordo com a norma ASTM D86. 30
- Figura 3.3:** Etapas envolvidas na determinação da octanagem, teores de hidrocarbonetos e etanol pelo analisador portátil de gasolina. 33
- Figura 3.4:** Sistema para a destilação manual utilizado para determinação da composição das frações destiladas. 38
- Figura 4.1:** Autovalores versus número de componentes principais obtidos para a classificação de amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas. 52
- Figura 4.2:** Gráfico de scores para as três primeiras componentes. Amostras de gasolina não adulteradas e amostras de gasolinas adulteradas. 54
- Figura 4.3:** Gráfico de pesos obtidos na primeira componente principal para a discriminação entre gasolinas adulteradas e não adulteradas. 55
- Figura 4.4:** Regiões da curva de destilação: região azeotrópica, região de transição e 56

região de diluição.

**Figura 4.5:** Curvas de destilação obtidas para a adição de diferentes concentrações de solventes em gasolina automotiva. 57

**Figura 4.6:** Classificação das amostras adulteradas, não adulteradas e de amostras de validação. 59

**Figura 4.7:** Amostras de gasolina A da REGAP adicionadas com diferentes solventes, amostras adulteradas e amostras não adulteradas do PMQC-ANP. 62

**Figura 4.8:** Autovalores versus número de componentes principais obtidos para a classificação de amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas. 62

**Figura 4.9:** Gráfico de pesos obtidos na primeira e segunda componentes principais. 64

**Figura 4.10:** Comportamento das temperaturas de percentual recuperado após a adição de diferentes solventes em gasolina automotiva. 66

**Figura 4.11:** Amostras de gasolina (REGAP) adicionadas com solventes com diferentes solventes e amostras não adulteradas do PQMC. 68

**Figura 4.12:** Valor de real versus valor previsto na previsão dos teores de solventes na gasolina. A) Querosene, B) Aguarrás, C) Solvente de Borracha e D) Thinner. Amostras do conjunto de calibração e conjunto de validação. 72

**Figura 5.1:** Funcionamento do motor de quatro tempos 75

**Figura 5.2:** Valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão de MON para os dados autoescalados e centrados na média. 82

**Figura 5.3:** Gráfico dos pesos obtido na determinação de MON para a primeira e segunda variáveis latentes. VL1 com 37,0 % de variância explicada; VL2 com 47,0 % da variância explicada. 84

**Figura 5.4:** Percentual dos diferentes hidrocarbonetos presentes nas frações destiladas de uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol. 85

**Figura 5.5:** Valores de MON para as diferentes frações da destilação de uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol. 86

- Figura 5.6:** Cromatogramas de Íons Totais (TIC) das frações destiladas da gasolina 88
- Figura 5.7:** Valor de referência versus valor previsto na determinação de MON do 92  
conjunto de calibração e conjunto de validação.
- Figura 5.8:** Valores de *PRESS* versus número de variáveis latentes na previsão de 93  
MON para os dados centrados na média e autoescalados.
- Figura 5.9:** Gráfico de pesos obtido na determinação de RON para a primeira e 94  
terceira variáveis latentes. LV1 com 51,0% da variância explicada e LV3 com 28,2%  
da variância explicada.
- Figura 5.10:** Valores de RON para as diferentes frações da destilação de uma 96  
gasolina contendo 25% (v/v) de etanol.
- Figura 5.11:** Valor de referência versus valor previsto na determinação de RON do 99  
conjunto de calibração e conjunto de validação.
- Figura 6.1:** Valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão da 105  
pressão de vapor para os dados autoescalados e centrados na média.
- Figura 6.2:** Gráfico dos pesos para a primeira variável latente na determinação 107  
pressão de vapor.
- Figura 6.3:** Valores de pressão de vapor para as diferentes frações da destilação de 107  
uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol.
- Figura 6.4:** Valor de referência versus valor previsto na previsão da pressão de 109  
vapor, para amostras do conjunto de calibração e conjunto de validação.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**AEAC:** Álcool Etílico Anidro Combustível

**ANP:** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**ASTM:** Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês American Society for Testing and Materials

**CIDE:** Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico

**COFINS:** Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social

**CM:** Centrado na Média

**CRF:** Cooperative Fuel Research

**FBP:** Ponto final de ebulição, do inglês Final Boiling Point

**FT-IR:** Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy

**FT-MID:** Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier, do inglês Fourier Transform Medium Infrared Spectroscopy

**FT-NIR:** Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier, do inglês Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy

**FT-Raman:** Espectroscopia na Região do Raman com Transformada de Fourier, do inglês Fourier Transform Raman Spectroscopy

**GC/MS:** Cromatografia Gasosa acoplado à Espectrometria de Massas, do inglês Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Selected Ion Monitoring

**HCA:** Análise Agrupamentos Hierárquicos, do inglês Hierarchical Cluster Analysis

**IBP:** Ponto inicial de ebulição, do inglês Initial Boiling Point

**ICMS:** Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços

**INMETRO:** Instituto Nacional de Metrologia

**LEC:** Laboratório de Ensaio de Combustíveis

**LDA:** Análise Discriminante Linear, do inglês Linear Discriminant Analysis

**MLR:** Regressão Linear Múltipla, do inglês Multiple Linear Regression

**MON:** Número Octano Motor, do inglês Motor Octane Number

**RON:** Número Octano Pesquisa, do inglês Reserch Octane Number

**NBR:** Normas Brasileiras

**PCA:** Análise de Componentes Principais, do inglês Principal Component Analysis

**PIS:** Programa de Integração Social

**PLS:** Mínimos Quadrados Parciais, do inglês Partial Least Squares

**PLS-DA:** Análise Discriminante com Método de Mínimos Quadrados Parciais, do inglês Discriminant Analysis with Partial Least Squares Method

**PMQC:** Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis

**PRESS:** Soma dos Quadrados dos Erros Residuais de Previsão, do inglês Predictive Residual Error Sum of Squares

**RMN:** Ressonância Magnética Nuclear

**RMSEC:** Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração, do inglês Root Mean Squared Error of Calibration

**RMSEP:** Raiz Quadrada do Erro Médio de Previsão, do inglês Root Mean Squared Error of Prediction

**SIMCA:** Modelos Independentes de Similaridade usando Componentes Principais, do inglês Soft Independent Modeling of Class Analogy

**UFMG:** Universidade Federal de Minas Gerais

**%VE:** Percentual de Variância Explicada

**%VE acum:** Percentual de Variância Acumulada

**VL:** Variável Latente

## **RESUMO**

Apesar da atuação da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) no processo de monitoramento e fiscalização, ainda existem amostras de gasolina fora da especificação sendo comercializadas, o que pode ser um indício de adulteração. As especificações existentes foram adotadas, em grande parte, visando um bom funcionamento do motor e não adulterações. Neste trabalho, métodos alternativos para a identificação e quantificação de solventes na gasolina foram desenvolvidos aliando as curvas de destilação com a PCA (Análise das Componentes Principais) e PLS-DA (Análise Discriminante com o método dos Quadrados Mínimos Parciais). Foi possível realizar a discriminação de amostras adulteradas e não adulteradas provenientes do PQMC (Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis), bem como, a distinção de amostras não adulteradas e adicionadas com solventes de 5 a 50% (v/v). A utilização do método PLS (Quadrados Mínimos Parciais) possibilitou a previsão do teor de adulterantes com baixos erros de previsão quando comparados a outros métodos. Além de identificar adulterações, são necessárias agilidade e economia no controle de qualidade da gasolina. Os ensaios são realizados a partir de análises de parâmetros físico-químicos da ANP, segundo a portaria nº 309. De um modo geral, os resultados das análises são demorados, além de consumirem grandes quantidades de amostras e reagentes, produzindo resíduos que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Neste contexto, métodos alternativos para a previsão da octanagem MON (Número Octano Motor) e RON (Número Octano Pesquisa) além da pressão de vapor foram desenvolvidos neste trabalho, associando as curvas de destilação e a calibração multivariada por PLS. Os resultados mostraram que as previsões geraram baixos erros quando comparadas a trabalhos da literatura que utilizam técnicas cromatográficas espectroscopia no infravermelho, demonstrando a qualidade dos modelos. Além disso, os gráficos dos valores reais e previstos mostraram coeficientes de correlação maiores que 0,99.

## **ABSTRACT**

Despite the action of ANP (National Agency of Petroleum Natural Gas and Biofuels) in the process of monitoring and inspection, there are samples of gasoline being sold out of specification which may be an indication of tampering. The existing specifications were adopted, largely based on a proper functioning of the engine, not to identify tampering. Thus, alternative methods for the identification and quantification of solvents in gasoline have been developed combining the distillation curves with PCA (Principal Component Analysis) and PLS-DA (Discriminant Analysis with Partial Least Squares Method). It was possible to perform the discrimination of adulterated samples and not adulterated from the PQMC (Monitoring Program of the Fuel Quality) and the distinction of samples unadulterated and added with solvent 5-50% (v/v). The use of PLS (Partial Least Squares) allowed the prediction of the level of contaminants with low prediction errors when compared to other methods. Besides identifying tampering are also necessary agility and economy in the quality control of gasoline. Tests are performed from the analysis of physico-chemical parameters of the ANP, according to Decree No 309. In general, the analysis' results take a long time, and consume large quantities of samples and reagents producing residues that are prejudicial to health and the environment. In this context, alternative methods for predicting the octane number MON (Motor Octane Number) and RON (Research Octane Number) than the vapor pressure have been developed in this work, combining the distillation curves and multivariate PLS calibration. The results showed that the predictions generated low errors compared to the literature using techniques such as chromatography and infrared spectroscopy, showing the quality of models constructed. Adding to this, the graphs of actual and predicted values were constructed and showed correlation coefficients higher than 0.99.

# *Capítulo I*

## *Introdução*

### **1.1. Composição da gasolina brasileira**

A gasolina é um combustível derivado do petróleo, extensivamente utilizada na combustão interna de motores. É um líquido volátil e inflamável, constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, que variam de quatro a doze átomos de carbono. Além destes hidrocarbonetos, a gasolina apresenta ainda pequenas quantidades de enxofre, oxigênio e traços de nitrogênio. A faixa de temperatura de ebulição da gasolina varia de 30 a 220 °C [1].

A primeira etapa envolvida no processamento do petróleo bruto para a obtenção da gasolina é a destilação. O óleo pré-aquecido entra na coluna ou torre de fracionamento que possui uma série de pratos. O petróleo aquecido sobe pela coluna e à medida que vai passando pelos pratos sofre condensação, separando-se em diversas frações, como gás natural, gasolina, diesel, querosene, nafta, entre outros. Para aumentar o rendimento dessa extração outros processos como craqueamento catalítico, alquilação, polimerização e isomerização, respectivamente, foram desenvolvidos.

No processo de craqueamento catalítico, a carga (gasóleo proveniente da destilação a vácuo, e que seria utilizado como óleo combustível) entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada ocorrendo à ruptura (“*cracking*”) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados.

A alquilação produz hidrocarbonetos de cadeia maior partindo de outros menores, isto é, produz líquidos na faixa da gasolina, partindo de gases da refinaria.

A polimerização, assim como a alquilação, é um processo para fazer gasolina partindo de gases da refinaria. Mas, na polimerização, somente reagem os gases olefínicos, ligando suas moléculas para formar líquidos olefínicos. Os gases parafínicos de alimentação passam através do processo sem se alterarem. Uma polimerização típica é de duas moléculas de isobuteno combinando-se para formar uma molécula de octeno de cadeia ramificada.

A isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para os decadeia ramificada. O composto sofre uma reestruturação sem modificar seu peso molecular. Assim, o heptano normal que tem um índice de octano zero pode ser isomerizado dando uma mistura de isoheptanos, alguns dos quais possui um índice de octano superior a cem [2].

Atualmente, as gasolinas disponíveis no mercado brasileiro são:

- *Gasolina A Comum*: é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras;
- *Gasolina A Premium*: é uma gasolina que apresenta uma formulação especial e é obtida a partir de naftas de elevada octanagem, que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela gasolina comum;
- *Gasolina C Comum*: é a gasolina preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam etanol anidro à gasolina A comum, e disponibilizada para os postos revendedores;
- *Gasolina C Premium*: é a gasolina preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam etanol anidro à gasolina A Premium, e disponibilizada nos postos revendedores e
- *Gasolina C Aditivada*: é obtida a partir da Gasolina C Comum, ou Premium, com a adição de um aditivo detergente-dispersante. Estes aditivos têm a função de manter limpo o sistema de alimentação do combustível, contribuindo para minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como no coletor e hastes das válvulas de admissão. Esta gasolina recebe um corante que lhe confere uma cor distinta daquela apresentada pela gasolina comum [3,4].

Além destes tipos básicos de gasolina, existem os seguintes tipos [4]:

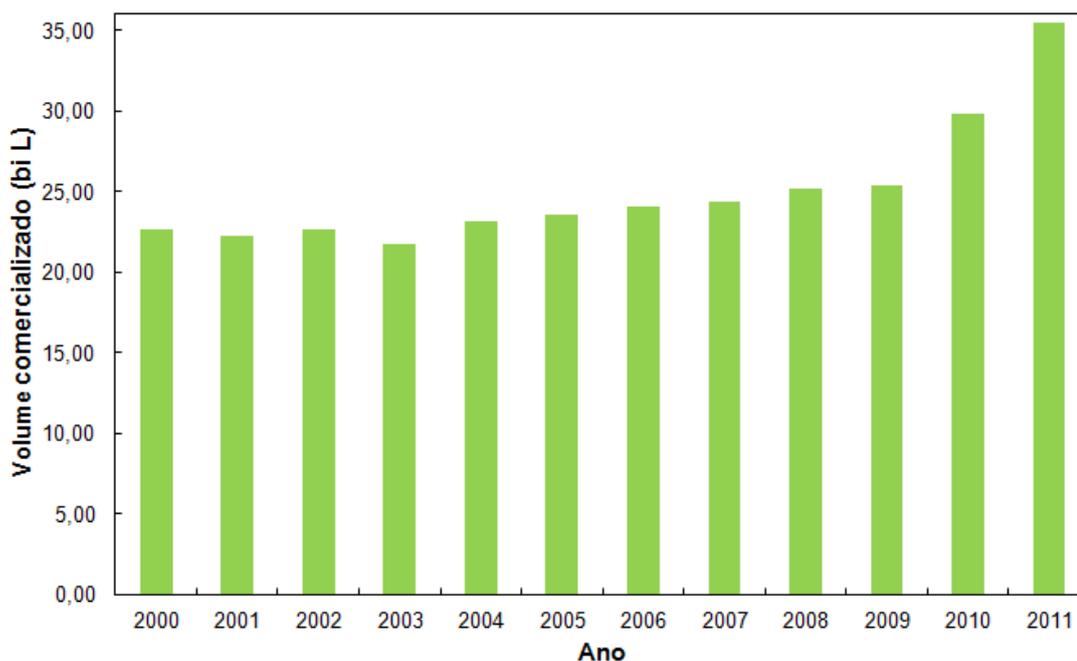
- *Gasolina Padrão*: é especialmente produzida para o uso na indústria automobilística, nos ensaios de avaliação do consumo e de emissões de poluentes, como gases de escapamento e hidrocarbonetos dos veículos por ela produzidos;
- *Gasolina de referência para medição de consumo e emissões*: se destina à homologação de veículos nos ensaios de emissões;

- *Gasolinas para testes de desempenho*: feitas sob medida, de acordo com a especificação definida pelo cliente;
- *Gasolina de primeiro enchimento*: destina-se ao abastecimento dos veículos quando saem da linha de montagem, permitindo a movimentação dos mesmos nos pátios das fábricas e nas revendas; e
- *Gasolina de Aviação*: apresenta requisitos de desempenho e cuidados diferenciados das demais gasolinas para motores de combustão interna e é destinada a aviões de pequeno porte que possuem motores com ignição por centelha. Por ter em sua composição chumbo tetraetila, a gasolina de aviação não deve ser usada em automóveis equipados com conversores catalíticos [4].

### **1.1.2. Parâmetros de qualidade da gasolina automotiva**

Em 2011 foram comercializadas no Brasil cerca de 35 bilhões de litros de gasolina C [5]. Este número representa 32% do total das vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados de petróleo (gasolina de aviação, GLP, óleo combustível, óleo diesel e querosene iluminante) [5].

Dados estatísticos obtidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis referentes à comercialização de combustíveis mostraram um aumento no consumo nacional de gasolina C (Figura 1.1) no período de 2000 a 2011. Entre 2010 e 2011 este aumento foi mais significativo. A razão para tal fato se deve há dois fatores principais. O primeiro é o expressivo aumento na venda de automóveis no Brasil, notadamente nos últimos dois anos. E o segundo, mas igualmente importante, foi o aumento dos preços do etanol. Com a perda de competitividade do biocombustível e o elevado número de carros flex, a opção do consumidor voltou a ser o derivado do petróleo em praticamente todo o país.



**Figura 1.1:** Venda nacional de gasolina pelas distribuidoras nos anos de 2000 a 2011 [5].

O aumento das vendas de gasolina fez com que o derivado do petróleo voltasse a ganhar participação na matriz energética veicular. Ao final de 2010, segundo levantamento da ANP, a gasolina representava 27,9% do total consumido no Brasil em termos de volume. O avanço da gasolina na matriz veicular foi de 2,2 pontos percentuais, sendo o maior incremento entre todos os combustíveis [4,6].

Para manutenção da sua qualidade algumas características devem ser monitoradas para garantir que o produto apresente condições de atender a todas as exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis [3].

Vários parâmetros físico-químicos são utilizados para avaliar a qualidade da gasolina. Atualmente, as análises dos parâmetros para a determinação da qualidade da gasolina são realizadas utilizando-se como referência as normas e métodos ASTM (American Society for Testing and Materials) ou NBR (Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas) [7]. Um combustível deve atender a todas as especificações para estar em conformidade e ser considerado de boa qualidade. Os ensaios físico-químicos definidos

pela ANP para a determinação da qualidade das gasolinas dos tipos A e C e os limites recomendados são apresentados na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1:** Parâmetros de qualidade monitorados na gasolina automotiva brasileira [5].

ENSAIO	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		NBR	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-					visual	
Aspecto	-					14954	D4176
Teor de Etanol Anidro	% volume	(máx.)		(máx.)		13992	-
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	anotar				7148	D1298
						14065	D4052
<b>Destilação</b>						9619	D86
10% evaporado, máx.	°C	65,0		65,0			
50% evaporado, máx.		120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.		190,0		190,0			
PFE, máx.		215,0		215,0			
Resíduo, máx.	% volume	2,0		2,0			
Nº de Octano Motor - MON, mín.	-	-	82,0	-	-	-	D2700
Índice Antidetonante - IAD, mín.	-	-	87,0	-	91	-	D2699
Pressão de Vapor a 37,8°C	kPa	45,0 a 62,0	69,0	45,0 a	69,0 (máx.)	14149	D4953
			(máx.)	62,0		14156	D5190
							D5191
							D5482
Benzeno, máx.	% volume	-	1,0	-	1,0	-	D3606
							D5443
							D6277
<b>Hidrocarbonetos:</b>						14932	D1319
Aromáticos, máx.	% volume	-	35	-	35		
Olefínicos, máx.		-	25	-	25		
Saturados		anotar		anotar			

\*máx. (máximo) e mín. (mínimo)

A seguir é dada uma breve descrição de algumas características previstas na especificação da gasolina e sua influência no funcionamento dos motores e no meio ambiente.

A volatilidade da gasolina é determinada com base nas propriedades pressão de vapor e curvas de destilação [8]. A primeira propriedade avalia se os componentes presentes na gasolina estão nas proporções corretas, uma vez que, se a evaporação é insuficiente, a partida e a aceleração durante o aquecimento podem ser afetadas. Já a evaporação em excesso pode, em dias quentes, formar vapores, tornando irregular ou interrompendo o fluxo de combustível. A segunda propriedade, além de avaliar a volatilidade, também é utilizada no controle da produção da gasolina e na identificação de contaminação por produtos leves ou pesados [3].

A octanagem é a medida da resistência à compressão sofrida pela gasolina no motor de explosão interna do automóvel em comparação com uma mistura contendo iso-octano presente em uma mistura com n-heptano [3]. Para a avaliação da octanagem das gasolinas automotivas, utiliza-se os métodos MON e RON [9].

Dentre os componentes presentes na gasolina estão as olefinas. A importância do controle deste tipo de composto se deve à formação de goma podendo causar depósitos em diversas partes do motor, restringindo o fluxo de combustível e diminuindo o rendimento [10]. Os aromáticos são substâncias altamente tóxicas. Seu controle se deve a suas propriedades cancerígenas [11] além do ataque ao material plástico e de borracha dos veículos [3].

A determinação do teor de etanol anidro adicionado na gasolina automotiva é de grande importância, uma vez que excessos deste produto ou adições em quantidades menores do que o especificado pode comprometer o bom funcionamento dos veículos. O teste aplicado à avaliação do teor alcoólico da gasolina é o teste da proveta [12].

### **1.1.3. O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis**

Até agosto de 1997 a Petrobrás detinha o monopólio no setor de petróleo no Brasil. Com a quebra do monopólio, o mercado brasileiro abriu suas portas para o capital estrangeiro e um grande número de empresas se instalou no país aumentando a concorrência. Porém, a abertura do mercado não trouxe benefícios como esperado. O consumidor passou a pagar mais caro por um produto de pior qualidade o que gerou denúncias de fraudes fiscais, sonegações de impostos e a comercialização de combustíveis adulterados [5,16].

Com a finalidade de coibir os problemas de fraudes e adulterações, a ANP instituiu em 1999, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), visando à garantia da qualidade e do suprimento de combustíveis ao mercado nacional [5].

Os principais objetivos do PMQC são o levantamento dos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no país e a identificação de focos de não conformidade, visando orientar e aperfeiçoar a atuação da área de fiscalização da Agência. O programa serve como gerador de subsídios para ações dos Ministérios Públicos, Procons e Secretarias de Fazenda que firmam convênios com a ANP [5].

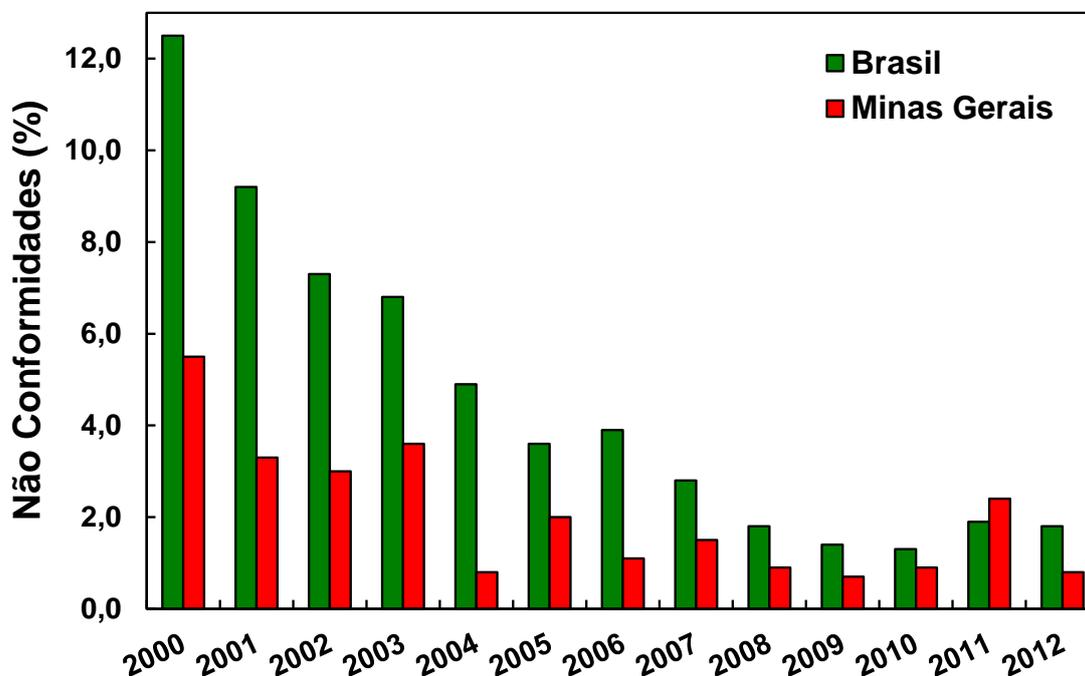
O PMQC conta para sua execução com uma rede de 22 instituições e centros de pesquisas. Nesse programa, o universo de postos revendedores de cada estado é dividido em regiões com um número semelhante de postos revendedores. Os postos revendedores são selecionados com base em sorteios aleatórios realizados pela instituição contratada para efetuar a coleta e análise de amostras de gasolina, etanol e óleo diesel. [5]

Mensalmente, a ANP lança boletins que avaliam a qualidade dos combustíveis automotivos brasileiros. A Figura 1.2 mostra a evolução do percentual de não conformidades encontradas no Brasil e em Minas Gerais no período de janeiro de 2000 a maio de 2012. Pela Figura 1.2 verifica-se uma contínua melhoria da qualidade da gasolina desde o início do programa. A redução do número de não conformidades apresentada nos últimos doze anos é reflexo da atuação ágil e eficiente da ANP e de seus conveniados no controle da

qualidade da gasolina automotiva comercializada no Brasil e, sobretudo, no estado de Minas Gerais.

As melhorias se devem ao controle, pela ANP, da comercialização de solventes no país e a utilização de marcadores químicos nestes solventes que têm inibido de forma eficiente a adulteração da gasolina. Os resultados obtidos pela ANP dão um indicativo de que ainda persistem adulterações com a adição de hidrocarbonetos e a adição de álcool, mas em menor grau comparado ao início do programa. A fiscalização da ANP em parceria com outros órgãos federais e estaduais de defesa do consumidor tem contribuído para inibir essa prática [5].

Apesar de nos últimos dois anos ter ocorrido um pequeno aumento do número de não conformidades, a fiscalização ainda é eficiente. Este pequeno aumento do número de não conformidades pode ser um reflexo do aumento das vendas de gasolina no mesmo período como observado no item 1.1.2.



**Figura 1.2:** Evolução do percentual de não conformidades, identificados pelo PMQC nos anos de 2000 a 2012.

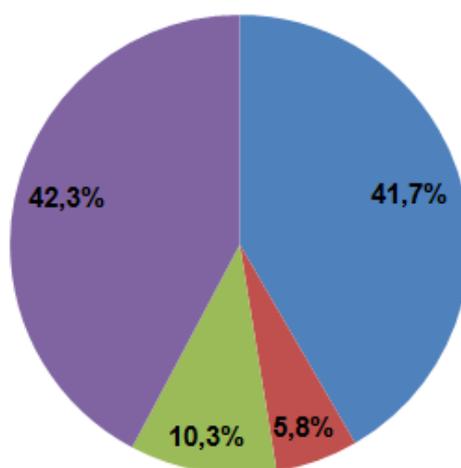
#### 1.1.4. Não conformidades

Como resultado do PMQC, os índices de não conformidade dos combustíveis vêm caindo nitidamente, conforme demonstra a Figura 1.2. Porém, ainda persistem problemas relacionados à qualidade. Em 2011, ainda foram registradas 1,9% de amostras de gasolinas não conformes [5].

No decorrer dos anos, no estado de Minas Gerais, o percentual de não conformidades também apresentou uma diminuição bastante significativa (Figura 1.2), e essa melhoria pode estar relacionada com a fiscalização, citada anteriormente, e também divulgação das regiões onde são encontradas não conformidades em gasolinas pela ANP.

A Figura 1.3 mostra a percentagem de não conformidades registradas em maio de 2012 no Brasil. O maior número de não conformidades foi observado nos ensaios de aspecto, cor e benzeno, destilação, seguido do teor alcoólico e octanagem.

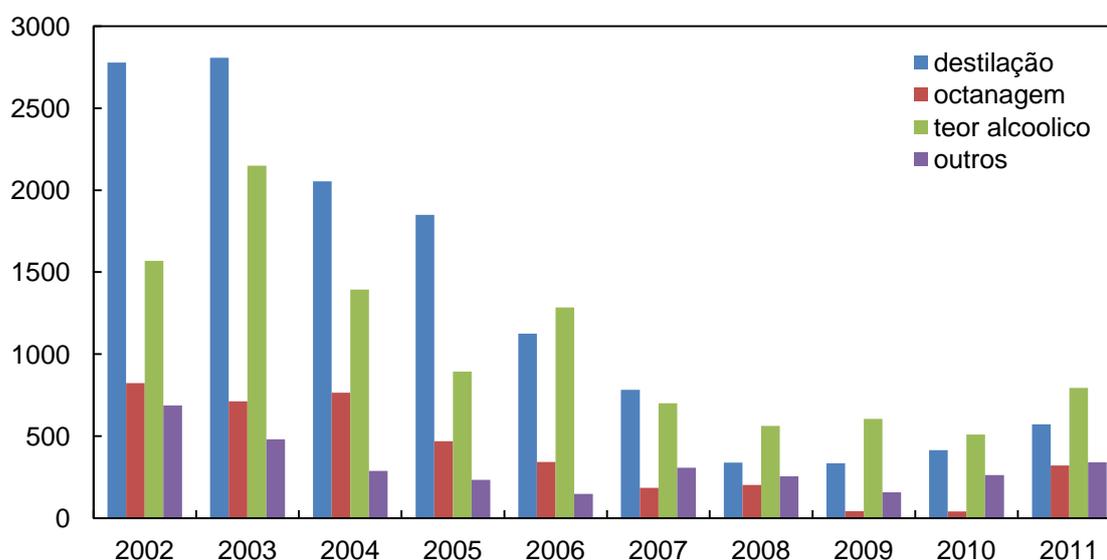
■ Destilação ■ Octanagem ■ Etanol ■ Outros



**Figura 1.3:** Gráfico mensal de não conformidades por ensaio encontradas no Brasil em maio de 2012 [5] \*outros (aspecto, cor e benzeno).

A não conformidade está relacionada ao não atendimento de algum parâmetro das especificações da gasolina automotiva. As causas de não conformidades podem estar relacionadas à má qualidade, processos de degradação natural devido a longos períodos de estocagem, contaminações durante o transporte ou mesmo adulterações. A contaminação da gasolina pode ocorrer por fatores adversos, como mistura com diesel dentro do caminhão de transporte ou nos tanques dos postos revendedores, ou pela degradação natural do combustível devido ao armazenamento prolongado [14].

A Figura 1.4 ilustra a evolução das principais causas de não conformidades registradas no Brasil no período de janeiro de 2002 a dezembro de 2011.



**Figura 1.4:** Evolução do número de não conformidades por ensaio ocorrido no Brasil no período de 2002 a 2011. \*Outros: aspecto, cor e benzeno [5].

Como pode ser observado na Figura 1.4, o ensaio de destilação foi o parâmetro que apresentou o maior número de não conformidades durante os cinco primeiros anos (2002 a 2007), seguido do teor alcoólico. Uma possível explicação é a adição de solventes e álcool etílico anidro combustível que apresentam cargas tributárias e custo inferiores aos da gasolina tornando-os viáveis como adulterantes. Após 2008, o teor alcoólico passou a ser o parâmetro com maior número de não conformidades dando um indicativo de que a maioria

das adulterações, ocorridas nesse período, tenha sido realizada pela adição de álcool etílico anidro combustível na gasolina. A Figura 1.4 mostra ainda que a evolução da octanagem apresenta um perfil semelhante ao etanol, uma vez que, a adição deste composto influencia diretamente na octanagem do combustível. Outro aspecto a ser notado refere-se às variações dos outros parâmetros (aspecto, cor e benzeno) que apresentam comportamento semelhante à octanagem até 2006. Este período coincide com o intervalo que parecem ter ocorrido mais adições de solventes (2002 a 2007), podendo indicar adições de contaminantes aromáticos. Após 2007, os ensaios de aspecto, cor e benzeno apresentaram comportamento bastante variável alcançando em 2011 o número mais elevado de não conformidades para este parâmetro dos últimos sete anos.

#### ***1.1.5. Métodos alternativos para determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina***

Os ensaios anteriormente citados para atestar a qualidade da gasolina demandam o emprego de vários instrumentos para a realização das análises, sendo, em alguns casos, de custo bastante elevado, somado à manutenção dos aparelhos. De um modo geral, os resultados das análises são demorados, além de consumirem grandes quantidades de amostras e reagentes, produzindo resíduos que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

Neste contexto, tem-se buscado desenvolver metodologias alternativas para determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina automotiva em um menor tempo e custo, obtendo-se resultados confiáveis para um elevado número de amostras a serem analisadas diariamente.

Atualmente, a quimiometria associada a diferentes técnicas analíticas tem se destacado como metodologia alternativa no controle de qualidade da gasolina em diversos trabalhos citados na literatura [15-36]. O uso dessas metodologias aplicadas a combustíveis tem sido realizado com sucesso, permitindo o desenvolvimento de estudos de discriminação

e quantificação com poucos investimentos e que auxiliam no aumento da confiabilidade dos resultados sem a necessidade do preparo de amostras.

As técnicas analíticas mais utilizadas são a espectroscopia de infravermelho [24-26] e a cromatografia gasosa [15] na previsão das propriedades físico-químicas do combustível, embora outras técnicas sejam passíveis de utilização como, por exemplo, as curvas de destilação [28].

Neste sentido, diversos trabalhos têm contribuído para o crescente desenvolvimento de métodos analíticos, usando métodos de análise exploratória e calibração multivariada aplicada a combustíveis automotivos, em especial à gasolina, como pode ser observado nas Tabelas 1.2 e 1.3.

**Tabela 1.2:** Trabalhos desenvolvidos utilizando análise exploratória na detecção de adulterações em gasolina.

<b>Modelo</b>	<b>Técnica Analítica</b>	<b>Tipo de adulterante</b>	<b>Referência</b>
HCA	GC-FID	Solventes	[29]
PCA-LDA	FTIR	Solventes	[30]
PCA e HCA	GC-FID	Solventes e etanol	[31]
PCA LDA	GC-FID	Solventes	[32]
SIMCA e HCA	GC-FID	Solventes	[33]
SIMCA	Curvas de destilação	Solventes e Etanol	[34]
SIMCA	GC-FID	Solventes e Etanol	[35]
HCA	GC-FID e mid-FTIR	Solventes	[36]

**Tabela 1.3:** Previsão de propriedades da gasolina usando diferentes técnicas analíticas e calibração multivariada.

Modelo	Pré-processamento	Técnica Analítica	Propriedade prevista	Referência
PLS	Centralizado na média e primeira derivada	GC-FID	Vários parâmetros	[15]
PLS	Divisão dos espectros pela máxima absorbância (normalização)	FT-IR e FT-NIR	% benzeno e RON	[16]
PLS	Centralizado na média	FT-NIR	Densidade, T10, T50 e T90	[17]
PLS	Centralizado na média	FT-Raman, FT-IR e IR próximo	Teor de oxigenados	[18]
PLS	Primeira derivada	Espectroscopia dielétrica	MON RON	[19]
PLS	Primeira derivada	NIR	RON	[20]
PLS	Centralizado na média	FT-MIR	MON RON	[21]
PLS	Sem pré-processamento	FT-Raman	MON RON IAD PVR	[22]
PLS	Centralizado na média	FT-NIR	Adulterantes	[23]
PLS	Centralizado na média, autoescalamento, primeira derivada	FT-Raman	IAD MON RON PVR	[24]
PLS	Segunda derivada	NIR	Vários parâmetros	[25]
MLR	Correção de linha base ( <i>Baseline</i> ) e normalização	NIR	RON	[26]
PLS	Primeira derivada com alisamento	FT-NIR	densidade e MON	[27]
PLS	Autoescalado, centralizado na média	Curvas de destilação	densidade e teor alcoólico	[28]

### **1.1.6. Quimiometria**

A terminologia “*chemometrics*” foi introduzida em 1972 pelo sueco Svante Wold e o americano Bruce R. Kolwalski. Nesta época alguns grupos de química analítica começaram a tratar os dados de experimentos analíticos com métodos estatísticos matemáticos e de lógica, surgindo então o termo quimiometria [37].

O processamento e a interpretação de dados complexos foram possíveis após o surgimento da quimiometria, que utiliza métodos adequados para estes fins. Assim, a quimiometria tem como grande contribuição tornar métodos matemáticos complexos práticos para utilização em laboratórios industriais e para análises de rotina [38].

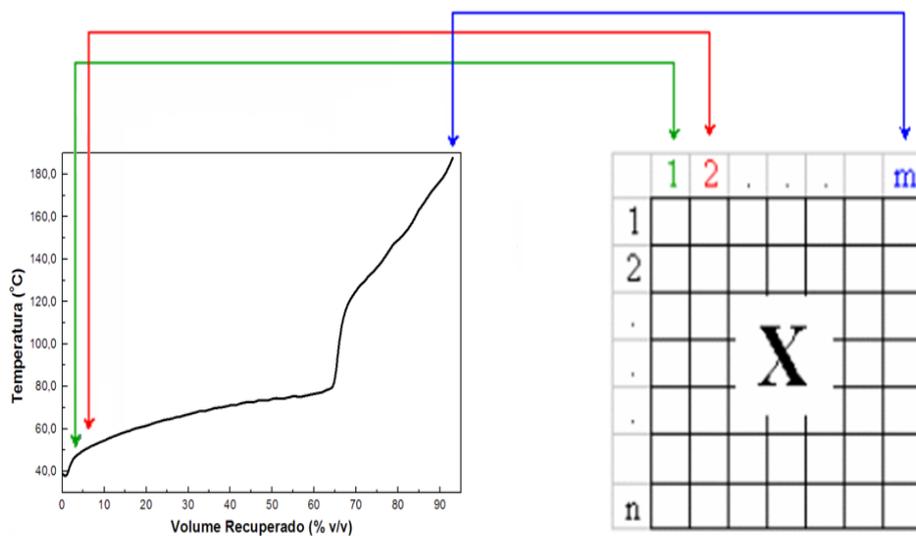
Com o crescimento das pesquisas na quimiometria, novas ferramentas foram desenvolvidas tendo em vista o tratamento dos dados. Estas ferramentas encontraram diversas aplicações, dependendo do objetivo dos estudos, como, a otimização de processos, a classificação de dados, as determinações quantitativas, entre outros [38].

#### **1.1.6.1. Organização dos dados**

Antes da utilização das ferramentas quimiométricas, os dados devem ser dispostos em uma matriz **X** de dados contendo todas as informações relacionadas com as amostras (dispostas em linhas) e com as variáveis (dispostas em colunas) [39], como na Figura 1.5.

##### **1.1.6.1.1. Pré-processamento de dados**

Após a organização dos dados em uma matriz, deve-se verificar se há a necessidade de submetê-los a algum tipo de pré-processamento antes da utilização das ferramentas quimiométricas, pois dependendo da sua natureza pode ser necessário algum tipo de um tratamento prévio [40].



**Figura 1.5:** Disposição dos dados na matriz X onde as informações relacionadas com as amostras são dispostas em linhas e com as variáveis dispostas em colunas.

Muitas vezes as variáveis possuem diferentes dimensões e amplitudes e é necessário um tratamento prévio para expressar cada observação em dimensões e amplitudes equivalentes, sem perda de informações. Há várias maneiras de se realizar este pré-processamento, as mais comuns são centrar os dados na média e autoescalamento. Todos estes métodos são sensíveis à presença de amostras anômalas, que são amostras que apresentam um comportamento muito diferente do restante do conjunto [39].

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. 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 [37].

No autoescalamento, além da subtração da média, os dados são divididos pelo desvio padrão de cada coluna e os resultados são dados com média zero e variância um. É usado quando as variáveis possuem diferentes naturezas e/ou diferentes distribuições. O objetivo é dar o mesmo “peso” a todas as variáveis [37].

### 1.1.6.1.2. Análise das Componentes Principais

A PCA (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) é um método de análise exploratória fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados [41]. Esta ferramenta permite efetuar uma simplificação, redução da dimensão original dos dados, modelamento, detecção de amostras anômalas (*outliers*), seleção de variáveis importantes em determinado sistema e classificação [42].

A PCA decompõe uma matriz de dados  $\mathbf{X}$  (onde as  $m$  linhas são as amostras e as  $n$  colunas, as variáveis) de posto (*rank*)  $h$ , em uma soma de  $h$  matrizes de posto igual a um, como na equação 1.1:

$$\mathbf{X} = M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_h \quad (\text{Equação 1.1})$$

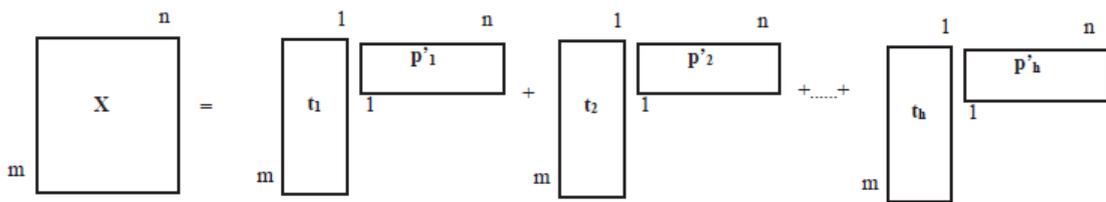
Em que o posto expressa o número de vetores linearmente independentes de uma matriz. Essas novas matrizes de posto um, são produtos de vetores chamados *scores*,  $t_h$ , e pesos,  $p_h$ . Estes *scores* e pesos podem ser calculados por um ajuste de quadrados mínimos. A operação é equivalente ao cálculo de autovetores e autovalores de uma matriz pela Decomposição em Valores Singulares (*SVD, Singular Value Decomposition*). A equação pode ser representada na forma vetorial, como mostrado na Equação 1.2

$$\mathbf{X} = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_h p'_h \quad (\text{Equação 1.2})$$

na forma matricial,

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' \quad (\text{Equação 1.3})$$

ou graficamente, como na Figura 1.6



**Figura 1.6:** Representação gráfica da somatória dos produtos dos vetores “scores e” pesos” [43].

Cada componente principal,  $a$ , é caracterizada por um vetor escore  $t_a$  sendo a  $t$ -ésima coluna de  $T$ , um vetor *loading*  $p_a$  sendo a  $p$ -ésima linha de  $P$  e um autovalor  $g_a$ , que pode ser definido por [44]:

$$g_a = \sum_{i=1}^l t_{ia}^2 \tag{Equação 1.4}$$

As componentes principais (CP) são determinadas baseadas no critério de variância máxima. Cada componente subsequente descreve um máximo de variância. Assim, a maior variância dos dados está contida na primeira CP. Na segunda componente há mais informação que a terceira, etc [45].

As CP são frequentemente apresentadas geometricamente. Um espectro pode ser representado como pontos no espaço  $J$  dimensional onde cada eixo  $J$  representa a intensidade de sinal a cada comprimento de onda. A primeira CP pode ser definida como o melhor ajuste em linha reta neste espaço multidimensional. Os escores representam a distância ao longo desta linha, e os pesos representam o ângulo (direção) da linha em relação às variáveis originais [44].

Na PCA os escores estão relacionados aos objetos (amostras), assim como os pesos estão relacionados com as variáveis. Após a escolha do número de CP, os dados são projetados em um novo espaço reduzido, podendo-se investigar as inter-relações existentes entre os objetos por meio do gráfico dos escores e as inter-relações entre as variáveis por meio do gráfico de pesos. Estes gráficos revelam informações úteis sobre as tendências e características estruturais dos dados. O gráfico dos escores representa a projeção linear de

objetos para o novo espaço reduzido representando a maior parte da variância total dos dados, permitindo a observação de agrupamentos de objetos. No gráfico dos pesos, obtêm-se informações sobre a correlação dos objetos com as variáveis. O tamanho dos pesos na relação para os componentes é uma medida da importância das variáveis no modelo [43].

### 1.1.6.2. Regressão dos Quadrados Mínimos Parciais

A calibração multivariada é um processo para criação de um modelo que relaciona as propriedades de interesse a espectros, cromatogramas, dados eletroquímicos, coleções de dados univariados (temperatura, pressão, viscosidade, densidade, curvas de destilação, etc.) de um conjunto conhecido de amostras de referência [45].

O PLS é talvez o método mais utilizado para a construção de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem. Este método é eficiente para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades. A calibração pode ser realizada eficientemente mesmo na presença de interferentes. O método é robusto, isto é, seus parâmetros praticamente não se alteram com a inclusão de novas amostras no conjunto de calibração [45].

O PLS usa a informação de  $\mathbf{y}$  no cálculo das chamadas variáveis latentes (equivalentes às CPs). As matrizes  $\mathbf{X}$  e o vetor  $\mathbf{y}$  são decompostas simultaneamente em uma soma de " $h$ " variáveis latentes, como nas equações a seguir:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P} + \mathbf{E} \quad (\text{Equação 1.5})$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{q} + \mathbf{F} \quad (\text{Equação 1.6})$$

Em que  $\mathbf{X}$  é a matriz de dados (por exemplo, curvas de destilação),  $\mathbf{y}$  é o vetor de resposta (pressão de vapor, por exemplo),  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{U}$  são os escores para as duas matrizes de dados,  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{q}$  são os respectivos pesos e  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{F}$  são os respectivos resíduos compostos pelas variáveis latentes não utilizadas, ou seja, as matrizes que contém a informação não modelada [46]. A

decomposição das matrizes  $\mathbf{X}$  e o vetor  $\mathbf{y}$ , no produto das matrizes de escores e pesos, pode ser realizada por meio de diversos algoritmos como NIPALS (Mínimos Quadrados Parciais Não Linear Interativo) e SVD (Decomposição em Valores Singulares), que realizam esta decomposição por diferentes procedimentos, chegando aos mesmos resultados [47].

#### **1.1.6.2.1. Seleção do número de variáveis latentes**

A validação cruzada (do inglês *cross-validation*) é uma forma prática e confiável para testar a significância preditiva [48], ou seja, na escolha do número de componentes. Ela é baseada na avaliação da magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração [46], tornando-se norma em análise PLS, e é incorporada em todos os *softwares* disponíveis [48]. Segundo Haaland *et al.* [48], o melhor critério para seleção do número ótimo de fatores no modelo é a utilização do teste  $F$  entre os valores de *PRESS* (Soma dos Quadrados dos Erros Residuais de Previsão) obtidos com o número de fatores associados com o mínimo de *PRESS* usado como referência e o valor de *PRESS* obtido para cada modelo com menores fatores.

#### **1.1.6.2.2. Algoritmo Kennard-Stone**

A separação do conjunto amostral nos dois subconjuntos de calibração e validação deve ser realizada, de tal maneira, a obter um conjunto mais representativo de amostras para a etapa de validação dos modelos.

Neste trabalho, foi utilizado um algoritmo clássico, algoritmo de Kennard-Stone [56], para a separação do conjunto original em outros dois subconjuntos de calibração e validação. Este algoritmo começa selecionando as duas amostras com a maior distância Euclidiana entre si no espaço  $\mathbf{X}$ . Para cada uma das amostras restantes, calcula-se a distância mínima com respeito às amostras já selecionadas. Feito isso, a amostra com a maior distância é retida, e o procedimento é repetido até que um determinado número de

amostras desejadas seja selecionado [49].

#### 1.1.6.2.3. Detecção de amostras anômalas

Ao verificar a qualidade do conjunto de calibração, deve-se assegurar que as amostras formem um conjunto homogêneo, removendo-se aquelas anômalas. Para detecção destas amostras usam-se duas grandezas complementares: “*leverage*” e “resíduos de Student”.

O *leverage* (contribuição) é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Um valor de *leverage* pequeno indica que a amostra em questão influencia pouco na construção do modelo de calibração. Por outro lado, se as medidas experimentais de uma amostra são diferentes das outras do conjunto de calibração, ela provavelmente terá uma alta influência no modelo, que pode ser negativa [39]. Em geral, estas amostras solitárias estão visíveis no gráfico de escores.

A análise do gráfico dos resíduos de Student *versus leverage* para cada amostra é a melhor maneira de se determinar as amostras anômalas. Uma amostra é considerada anômala quando apresenta elevados *resíduos* e elevados valores de *leverage* [46].

#### 1.1.6.2.4. Cálculo dos erros

Em calibração multivariada são utilizados os valores de erro quadrático médio de calibração (*RMSEC*) e de validação (*RMSEP*) como medidas da incerteza do modelo PLS através das equações 1.7 e 1.8:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (y_{cal} - \hat{y}_{cal})^2}{N - df}} \quad (\text{Equação 1.7})$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n \left( y_{pred} - \hat{y}_{pred} \right)^2}{M}} \quad (\text{Equação 1.8})$$

onde,  $y_{cal}$  e  $\hat{y}_{cal}$  são os valores reais e previstos pelo modelo PLS para o conjunto de amostras de calibração, respectivamente;  $y_{pred}$  e  $\hat{y}_{pred}$  são os valores reais e previstos pelo modelo PLS para o conjunto de amostras de validação, respectivamente;  $N$  é o número de amostras do conjunto de calibração;  $M$  é o número de amostras do conjunto de previsão;  $df$  é o grau de liberdade usado no modelo PLS [50].

### 1.1.6.3. Análise Discriminante com método de quadrados mínimos parciais

O PLS-DA (do inglês, *Discriminant Analysis – Partial Least Squares*) é um método multivariado utilizado para classificação de amostras onde é necessária a redução de variáveis e a variabilidade dentro do grupo é maior que a variabilidade entre grupos. O que diferencia o PLS-DA do PLS é que o bloco  $Y$  em um modelo de PLS-DA indica a classe à qual a amostra pertence. Uma amostra tem valor igual a 1, se for um membro de uma dada classe e 0 se não pertencer a esta classe. Pode-se utilizar o PLS1 quando se tem apenas duas classes e o PLS2 quando se tem mais de duas classes. Em ambos os casos existe uma variável dependente  $y$  que pode assumir os valores 0 ou 1.

Idealmente, os valores previstos pelo modelo do PLS-DA deveriam ser 0 ou 1, mas podem apenas se aproximarem destes valores. O modelo calcula um valor limite entre os valores previstos, sendo que valores acima deste limite indicam que a amostra pertence à classe modelada e valores abaixo deste limite indicam que a amostra não pertence à classe modelada [51].

Quando se tem um modelo de classificação, dois parâmetros estatísticos são indispensáveis para avaliar o seu desempenho: a sensibilidade e a especificidade. A

sensibilidade descreve a habilidade do teste em identificar resultados positivos, enquanto a especificidade descreve a habilidade do teste em identificar resultados negativos [52].

### **1.1.7. Emprego das curvas de destilação em conjunto com ferramentas quimiométricas**

Recentemente, o uso das curvas de destilação em conjunto com ferramentas quimiométricas tem mostrado ser uma metodologia bastante promissora na determinação de parâmetros de qualidade bem como na identificação de adulterações na gasolina automotiva. A grande vantagem do uso dessa técnica refere-se à possibilidade do ensaio ser aproveitado das análises de rotina e o fato de dispensarem o preparo da amostra. Conseqüentemente, apresenta-se como uma possibilidade de economia e rapidez no controle de qualidade da gasolina. Neste contexto, a metodologia abre possibilidades importantes para laboratórios realizarem o controle de qualidade com maior eficiência na fiscalização.

Estudos recentes têm mostrado que as curvas de destilação em conjunto com ferramentas quimiométricas apresentaram resultados melhores ou similares aos obtidos pelos métodos cromatográficos e espectroscópicos.

Um estudo realizado por Aleme *et al.*[28] mostrou que as curvas de destilação associadas à métodos quimiométricos apresentam grande potencialidade de previsão dos diversos parâmetros físico-químicos da gasolina automotiva, como o teor de álcool e a massa específica. Outros estudos indicam ainda a possibilidade do uso das curvas de destilação na previsão da origem [53], octanagem [54], bem como na identificação de adulterações[1].

# *Capítulo II*

## *Objetivos*

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia alternativa que emprega as curvas de destilação, obtidas segundo a ASTM D86, em conjunto com ferramentas quimiométricas para a determinação de parâmetros de qualidade da gasolina automotiva brasileira bem como a detecção de adulterações.

Neste trabalho três itens foram desenvolvidos com objetivos específicos:

1. Determinação e quantificação de adulterações na gasolina automotiva;
2. Previsão da octanagem da gasolina automotiva; e
3. Previsão da pressão de vapor da gasolina automotiva.

O primeiro tratará do uso de técnicas quimiométricas de classificação (PCA e PLS-DA) na identificação de adulterações, bem como, o uso de PLS na previsão dos teores de solventes adicionados na gasolina, sendo explorados:

- ✓ Distinção de amostras adulteradas e não adulteradas de acordo com a presença de marcadores de solventes;
- ✓ Identificação de adulterações e tipos de solventes adicionados
- ✓ Estudo das variáveis mais importantes na discriminação de amostras adulteradas e não adulteradas.
- ✓ Previsão dos teores de solventes na gasolina.

No segundo serão realizadas previsões das propriedades de ignição da gasolina, MON e RON, utilizando-se PLS, sendo explorados:

- ✓ Escolha do melhor modelo de calibração utilizado nas previsões das propriedades; e
- ✓ Uso de cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho para determinação da composição das frações da destilação da gasolina automotiva;

Por último, serão realizadas previsões da propriedade de volatilidade da gasolina automotiva, pressão de vapor, utilizando-se PLS, sendo explorados também:

- ✓ Escolha do melhor modelo de calibração utilizado nas previsões das propriedades; e
- ✓ Uso de cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho para determinação da composição das frações da destilação da gasolina automotiva.

# *Capítulo III*

## *Materiais e Métodos*

### 3.1. Amostras

As amostras de gasolina C, aditivada e comum, utilizadas em todos os estudos descritos neste trabalho foram coletadas na região leste do estado de Minas Gerais pelo LEC-UFMG (Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais), participante do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis da ANP (PMQC-ANP).

No momento da coleta, as amostras de gasolina foram armazenadas em frascos de polietileno apropriados e lacrados e mantidas sob refrigeração (8 a 15 °C) até o momento das análises físico-químicas, para evitar a perda de componentes voláteis [55].

As informações das notas fiscais de aquisição do produto pelos postos revendedores, apresentadas no momento da coleta, permitiram a identificação da origem do combustível segundo as diferentes refinarias (REGAP, RLAM, REDUC, REVAP e REPLAN). O número expressivo de amostras de origem desconhecida se deve à ausência da nota fiscal de aquisição do produto pelo posto de combustível, no momento da coleta.

As amostras de gasolina A, etanol anidro, bem como os solventes aguarrás e querosene utilizadas neste trabalho, foram gentilmente doadas pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP). Já as amostras de solvente borracha e thinner foram adquiridas em estabelecimentos comerciais.

### 3.2. Ensaio

Todo o trabalho experimental integrante desta tese foi realizado no LEC-UFMG, disponibilizando o acesso a todos os equipamentos e vidrarias necessários para a realização dos ensaios.

### 3.2.1. Destilação

#### 3.2.1.1. Materiais e equipamentos

As amostras de gasolina foram destiladas em destiladores automáticos da marca Herzog, modelos HDA 627, de acordo com a norma ASTM D86 [55]. O destilador automático é composto de: condensador, banho de resfriamento, fonte de aquecimento, sistema para medida e registro automático da temperatura e dos volumes recuperados associados ao cilindro coletor;

- Proveta de vidro com capacidade para 100,0 mL para coletar o destilado;
- Balão de destilação com capacidade para 125 mL (de acordo com a ASTM D86);
- Dispositivo centralizador PT100;
- Placas de suporte do balão de destilação em cerâmica de 38 mm de diâmetro;
- Termopar tipo PT100 calibrado;
- Provetas de 5,0 mL para medir o resíduo, pérolas de vidro e porta gotas;
- Medidor de pressão com precisão 0,1 kPa e
- Sonda para limpeza do tubo condensador do destilador.

O sistema foi montado conforme mostrado na Figura 3.1.

Inicialmente, foram medidos 100,0 mL da amostra de gasolina em uma proveta de vidro (1) e o conteúdo transferido quantitativamente para o balão de destilação contendo pérolas de vidro (2), como indicado na Figura 3.2.

O porta gotas foi encaixado na proveta (sem lavá-la) e colocado no compartimento de recolhimento do volume destilado, refrigerado a 15 °C. O balão de destilação foi tampado com o centralizador TP 100, adaptando-se o tubo de condensação do balão ao tubo condensador do equipamento, com o auxílio de uma rolha de silicone firmemente ajustada. O termopar foi montado de maneira a ficar centralizado e encaixado para evitar vazamento de vapores e na posição vertical. O tubo de condensação se estendeu dentro do tubo condensador por uma distância de 25 a 50 mm (3).

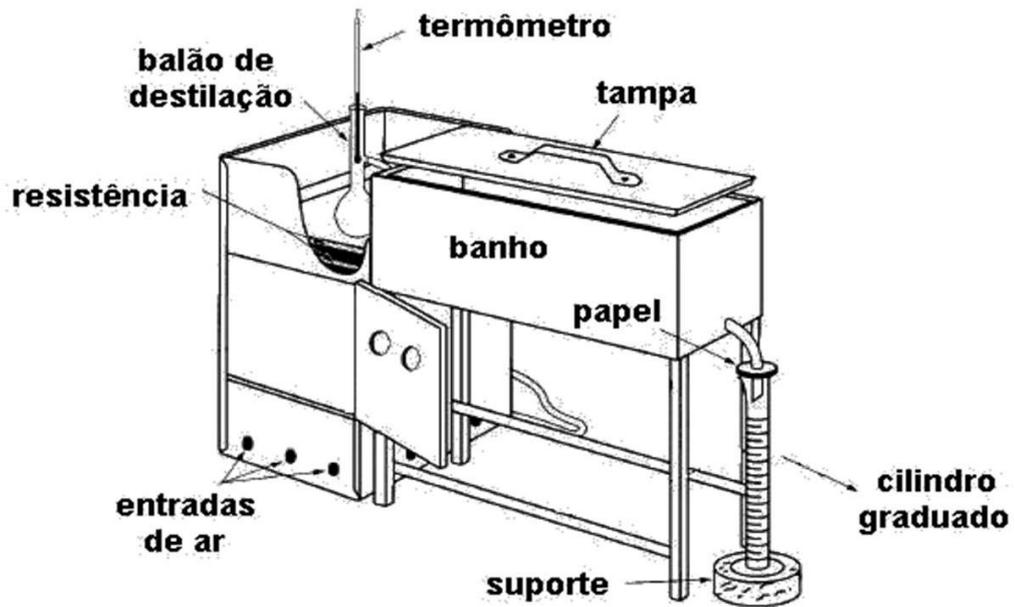


Figura 3.1: Componentes do destilador segundo a ASTM D86 [55].

3.2.1.1.1. Procedimento Experimental

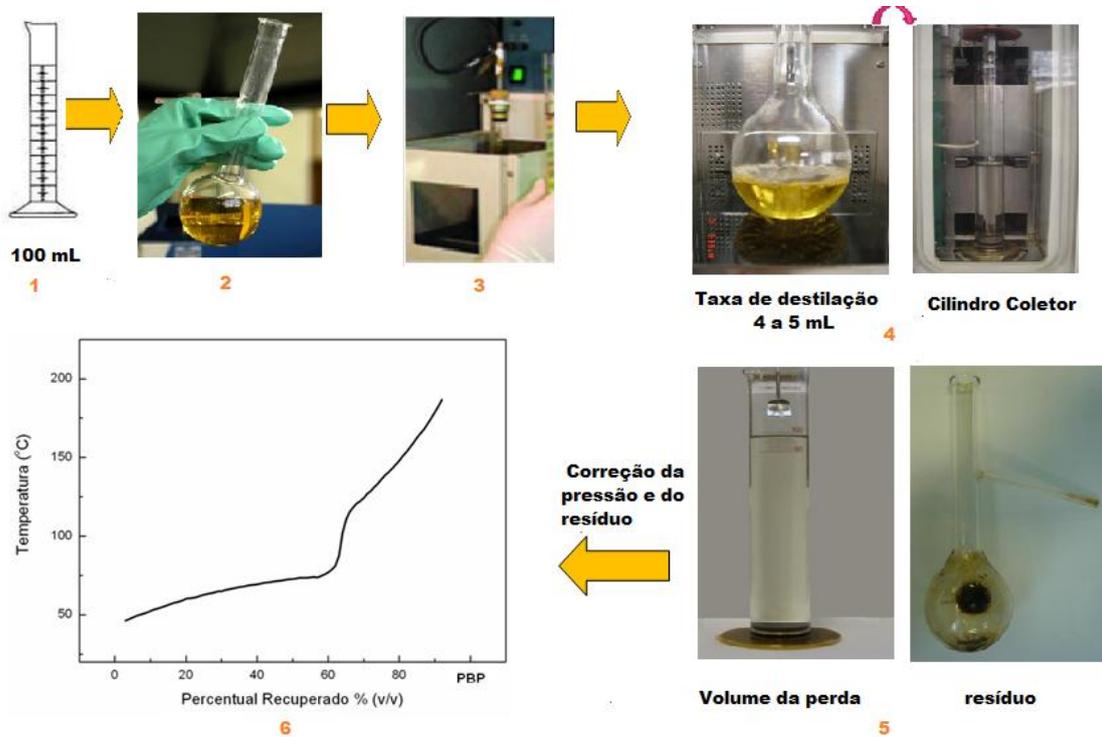


Figura 3.2: Etapas do ensaio de destilação da gasolina automotiva de acordo com a norma ASTM D86.

A destilação teve início após os ajustes e o comando do operador no programa de destilação. Após o início do aquecimento, a destilação teve início entre 5 e 15 minutos, sob uma taxa de destilação de 4 a 5 mL min<sup>-1</sup> (4). O vapor destilado é condensado na proveta refrigerada onde o volume é medido automaticamente por um sensor infravermelho.

O tempo de recuperação dos 5 mL restantes até o ponto final de ebulição foi de no máximo cinco minutos. Terminada a destilação e o processo de resfriamento, o destilador foi desligado e o volume do resíduo contido no balão medido com o auxílio de uma proveta de 5,0 mL. O valor do resíduo, em mL, foi inserido no programa de destilação para que o mesmo fizesse as correções da pressão atmosférica e do volume do resíduo (5), Equações 3.2 e 3.3, obtendo-se a curva de destilação corrigida (6). Da curva de destilação os pontos 10%, 50%, 90% do volume recuperado e o ponto final de ebulição são requeridos no controle de qualidade da ANP.

$$C_c = 0,0009 (101,3 - P_k)(273 + t_c) \quad \text{(Equação 3.2)}$$

$C_c$  é a temperatura corrigida a pressão de 1 atm,

$P_k$  é a pressão barométrica prevalecente no momento e local do ensaio em kPa,

$t_c$  é a temperatura observada.

$$T = T_L + \frac{(T_H - T_L)(R - R_L)}{(R_H - R_L)} \quad \text{Equação (3.3)}$$

$R$  é o percentual recuperado correspondente ao percentual evaporado prescrito,

$R_H$  é o percentual recuperado adjacente ao, e maior que  $R$ ,

$R_L$  é o percentual recuperado adjacente ao, e menor que  $R$ ,

$T$  é a temperatura lida no percentual evaporado prescrito,

$T_H$  é a temperatura lida correspondente a  $R_H$  e

$T_L$  é a temperatura lida correspondente a  $R_L$ .

A verificação da calibração de instrumentos de medição de temperatura deve ser realizada pela destilação de tolueno. Os resultados obtidos para a temperatura de 50% do volume recuperado devem estar entre o intervalo de 108,5 a 109,7 °C.

### **3.2.2. Octanagem (MON e RON)**

#### **3.2.2.1. Materiais e equipamentos**

O espectrômetro comercial foi utilizado para obtenção dos valores de MON e RON, além do teor de componentes olefínicos, parafínicos e aromáticos, bem como o etanol. Este instrumento é baseado na espectrometria de infravermelho médio, (MID-IR) associada a métodos de calibração multivariada como PLS, PCR (Principal Components Regression) e MLR (Multiple Linear Regression), segundo a norma ASTM E1655 [56].

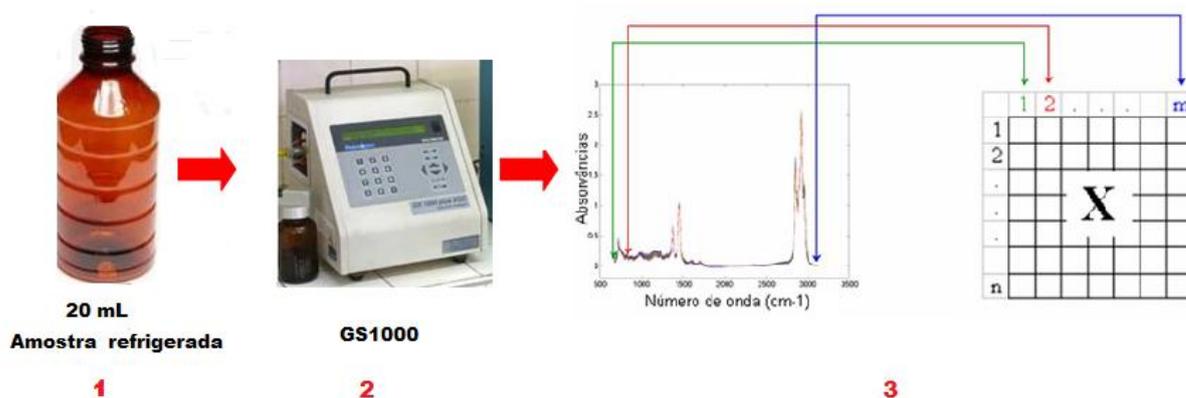
O equipamento usa a técnica de análise espectroscopia no infravermelho médio para identificar e quantificar os componentes individuais de uma amostra de combustível. As moléculas presentes no combustível pertencem a grupos que contém bandas características na região do infravermelho. Um conjunto de filtros ópticos selecionam as bandas espectrais de interesse e pela quantidade de luz absorvida por cada componente realiza as quantificações dentro do grupo (parafinas, olefinas, aromáticos, etanol) a que pertencem. A quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração do componente na amostra de combustível.

Para realização do ensaio foram utilizados ainda:

- Éter de petróleo;
- Filtros de combustível de teflon;
- Frascos apropriados para a amostra;
- Amostra de gasolina de referência da REGAP, para verificações;
- Impressora acoplada ao equipamento

### 3.2.2.1.1. Procedimento experimental

As amostras de gasolina foram mantidas em geladeira desde o recebimento até o momento das análises. Posteriormente, foram transferidos cerca de 20 mL da amostra para o frasco de amostragem do equipamento (1) e, em seguida, a amostra foi bombeada para dentro do aparelho com o auxílio de uma mangueira (2) da Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Etapas envolvidas na determinação da octanagem, teores de hidrocarbonetos e etanol pelo analisador portátil de gasolina.

O analisador de infravermelho possui um banco de dados contendo resultados de amostras de gasolinas de referência. A confiabilidade do método está na criação de bancos de dados com gasolinas, para as quais os parâmetros de interesse são conhecidos e foram determinados pelos métodos oficiais [57]. Estas quantificações são realizadas por correlação com os bancos de dados com os teores de hidrocarbonetos, etanol, bem como os valores de MON e RON na construção de um modelo de calibração multivariado (3).

O resultado do modelo de calibração multivariado construído foi aplicado para análise de espectros de amostras desconhecidas para estimar os valores da propriedade da amostra desconhecida. Regressão linear múltipla (MLR), PCR, e PLS são exemplos de técnicas matemáticas multivariadas que são comumente usadas para o desenvolvimento do modelo de calibração neste tipo de equipamento. O analisador de infravermelho utilizado

neste trabalho realiza os cálculos baseando-se na MLR.

Deve-se destacar ainda que os resultados obtidos pelo analisador dependem da calibração do equipamento, o que requer um banco de dados expressivo, compatível com a gasolina a ser analisada. Desta forma, este modelo necessita da introdução constante de novas amostras e se faz necessária devido às alterações nas legislações brasileiras e processos de refino do petróleo. Esta atualização dos dados é realizada periodicamente pela ANP por meio de calibrações com um grande número de gasolinas comerciais brasileiras, por meio de um programa interlaboratorial de ensaios desenvolvidos pela agência. Assim, o equipamento dispõe além da matriz do fabricante, o banco de dados com várias amostras de espectros de infravermelho de gasolinas comerciais e suas respectivas propriedades (valores de MON, RON, teores de hidrocarbonetos e etanol).

O equipamento foi verificado antes e depois dos ensaios com uma amostra de gasolina da REGAP, dos Programas Interlaboratoriais ou equivalente. Os valores, para os diferentes parâmetros da amostra de verificação, obtidos na primeira análise foram tomados como referência para os demais dias de leitura.

### **3.2.3. Pressão de Vapor Reid (ASTM D5191)**

#### **3.2.3.1. Materiais e equipamentos**

Analisador de pressão de vapor HVP 970 – Herzog foi utilizado nos ensaios para determinação da pressão de vapor da gasolina segundo a norma ASTM D5191-07 [58]. O equipamento é composto basicamente por: válvula de entrada de amostras, válvula de saída, câmara de medição onde fica armazenado o líquido que será analisado; pistão com transdutor de pressão e sensor de temperatura.

Para realização dos ensaios foram necessários ainda:

- Bomba de vácuo;
- Termômetro;
- Seringa;

- Banho de gelo;
- Pentano P.A.;
- Tolueno P.A.

### **3.2.3.1.1. Procedimento experimental**

#### **3.2.3.1.1.1. Preparo da amostra**

Antes de dar início aos ensaios, as amostras de gasolina foram transferidas para frascos de 50 mL de capacidade, entre 70 a 80% da sua capacidade e depois lacrados. A pressão de vapor foi realizada com a primeira alíquota de teste a ser retirada do recipiente da amostra, não sendo reutilizada para uma eventual segunda determinação. Os ensaios foram realizados em triplicata.

As amostras foram submetidas ao resfriamento em banho de gelo a uma temperatura entre -5 e -7 °C. Uma amostra teste com o mesmo volume de amostra e frasco foi utilizada somente para medir a temperatura e colocada no mesmo banho de gelo das amostras que foram submetidas ao ensaio. Após atingir a temperatura adequada, os frascos foram agitados e abertos momentaneamente, um de cada vez. Cada amostra foi agitada e aberta por três vezes. A partir deste ponto, as amostras estavam prontas para dar início às leituras.

#### **3.2.3.1.1.1.1. Limpeza e secagem da câmara de medição**

Após a leitura de cada amostra, o equipamento foi limpo primeiramente com 2,5 mL de tolueno e, posteriormente, com 2,5 mL de n-pentano. Estes solventes foram injetados na válvula de entrada sendo retirados na válvula de saída com o auxílio de uma bomba de vácuo. A injeção de n-pentano foi repetida por mais duas vezes. Uma bomba de vácuo foi utilizada também para efetuar a secagem da câmara de medição após a limpeza. Após garantir que a câmara de medição estivesse seca, uma das válvulas foi fechada e,

posteriormente, foi sugado um volume de 2,55 mL de ar com a seringa, sendo a outra válvula fechada rapidamente de modo a atingir uma pressão entre -19,0 e -21,0 kPa. Após estabilização de 1 minuto, a amostra foi então injetada na câmara de medição.

#### **3.2.3.1.1.1.1.1. Leitura**

Antes da introdução da amostra, foi também observado se a temperatura da câmara estava entre a faixa requerida de  $37,8 \pm 0,1$  °C. Com o auxílio de uma seringa, utilizada especialmente para este ensaio, foram coletados 2,05 mL de amostra e introduzida dentro da câmara de medição do equipamento. Os resultados foram exibidos no *display* em aproximadamente três minutos e foram fornecidos em unidade de kPa.

Foi utilizado solvente n-pentano que apresenta volatilidade conhecida para verificação da calibração do instrumento ( $112,8 \pm 1,2$  kPa). O solvente foi submetido às mesmas condições de ensaio consideradas para as amostras.

### **3.2.4 Destilação Manual**

#### **3.2.4.1. Materiais e equipamentos**

Para as destilações manuais foram utilizados condensador de vidro reto marca Laborglass, manta aquecedora marca Fisaton, proveta de 10,0 mL marca Pyrex e banho de gelo. No preparo das amostras de gasolina A adicionadas com etanol foi utilizada proveta de 1000,0 mL, banho de gelo e frasco de 1000,0 mL de teflon para armazenamento.

##### **3.2.4.1.1 Procedimento experimental**

Para a análise das frações da destilação da gasolina automotiva foi empregado um sistema de destilação (Figura 3.4) manual adaptado às condições estabelecidas pela norma [55].

As amostras de gasolina foram preparadas adicionando-se 25% (v/v) de etanol

em uma gasolina proveniente da refinaria REGAP, que é a origem declarada da maior parte das amostras do conjunto. As condições utilizadas no método manual foram idênticas ao método automático, armazenando-se as frações destiladas a cada 10 mL. Foram realizadas cinco destilações da gasolina adicionada com solvente, sendo os 10 mL recolhidos para cada fração de destilação, misturados de modo a aumentar a representatividade dos resultados. As soluções correspondentes aos diferentes percentuais de volume recuperado foram refrigeradas (entre 8 e 15 °C) e posteriormente submetidas à análise por espectrometria no infravermelho utilizando o analisador portátil e cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas, para a determinação da composição das frações destiladas.



**Figura 3.4:** Sistema para a destilação manual utilizado para determinação da composição das frações destiladas.

### **3.2.5. Amostras de gasolina adicionadas de solventes**

#### **3.2.5.1. Materiais e equipamentos**

Para o preparo das misturas em % (v/v) foram utilizados balões volumétricos de (100,00 ± 0,08) mL e buretas de (50,000 ± 0,008) mL, calibrados pelo Laboratório Metrocom.

##### **3.2.5.1.1. Procedimento Experimental**

Quatro grupos de amostras de gasolina adicionadas de solventes foram preparados usando uma gasolina A proveniente da refinaria REGAP. As misturas foram preparadas nas concentrações de 5 a 40% (v/v) de cada um dos solventes orgânicos, aguarrás, thinner, solvente de borracha e querosene, variando de 1 em 1% (v/v), e a partir de 40%, variando de 5 em 5% (v/v). Tais amostras foram usadas nos estudos relacionados à adulteração de gasolina com solventes sendo utilizadas as ferramentas estatísticas PCA e PLS-DA além da construção de modelos PLS.

### **3.2.6. Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massas (GC-MS)**

A composição das frações destiladas das amostras de gasolina foi obtida usando um analisador por impacto de elétrons EI/MS.

As análises foram realizadas em um equipamento GC-MS Shimadzu, modelo GC-17A/QP-5050, sob as condições especificadas na Tabela 3.1. A presença das diferentes classes de compostos nas amostras foi determinada usando o cromatograma de íon total (TIC) juntamente com informações da biblioteca (Wiley Class 5000, 6th editon). Compostos com espectros de massas menores que 90% de similaridade foram descartados.

**Tabela 3.1:** Condições utilizadas na Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massas (GC-MS)

<b>Parâmetros GC-MS</b>	
<b>Coluna</b>	Capilar de sílica fundida
<b>Tamanho da coluna</b>	(50 m x 0,2 mm x 0,5 µm, PONA50, HP)
<b>Fase estacionária</b>	Polimetilsiloxano
<b>Gás de arraste</b>	Hélio
<b>Fluxo do gás de arraste</b>	0,1 mL.min <sup>-1</sup>
<b>Temperatura do injetor</b>	230 °C,
<b>Volume injetado</b>	1,0 µL
<b>Modo de injeção</b>	Modo splite (1:16)
<b>Rampa de temperatura do forno</b>	Temperatura inicial 34 °C por 8 minutos com uma taxa de 2 °C por minuto até 60 °C, razão de 3 °C por minuto até 185 °C e 10
<b>Temperatura do detector</b>	250 °C
<b>Analizador</b>	Impacto de elétrons EI/MS
<b>Modo de ionização</b>	70 ev
<b>Modo scan</b>	m/z 45 a 350

### 3.3. Qualidade dos resultados dos ensaios

Frequentemente foram realizados testes para verificação da precisão dos ensaios realizados, como repetitividade e reprodutibilidade, segundo a norma ISO 5725 Parte 2 [59]. Todos os ensaios são realizados de acordo com as normas, seguindo todas as instruções no que se refere ao uso dos equipamentos além da realização de calibrações periódicas. Atualmente, dos ensaios citados, somente os ensaios de destilação, teor alcoólico, densidade e aspecto fazem parte do escopo de acreditação do INMETRO.

### 3.4. Tratamento quimiométrico dos dados

A partir dos dados obtidos das curvas de destilação foram construídos diferentes modelos de previsão baseados na regressão dos quadrados mínimos parciais, para os parâmetros MON, RON, pressão de vapor e teor de solventes nas gasolinas C. Além disso,

os métodos de análise exploratória como a análise das componentes principais e análise a discriminante com método dos quadrados mínimos parciais foram utilizados nos estudos de classificação.

Para tanto, os dados, inicialmente, foram dispostos em uma matriz onde as linhas correspondem às amostras e as colunas às temperaturas equivalentes aos percentuais recuperados na faixa de 4 a 93 % do volume recuperado (Figura 1.5). Na construção dos modelos foram utilizados os intervalos de 4 a 93% (v/v), devido à baixa reprodutibilidade causada pelos intervalos de 0 a 3 % (v/v) e 94 a 98% (v/v). A ASTM D86 [55] estabelece que a taxa de destilação deva ocorrer a uma taxa entre 4 e 5 mL min<sup>-1</sup> e, para isto, ajustes iniciais de aquecimento da resistência são necessários. No início da curva de destilação ocorre uma ebulição vigorosa - causando oscilações nos valores de temperatura – entre o ponto inicial e 4% (v/v), produzindo baixa reprodutibilidade das medidas. Já no final da curva de destilação de 94 a 98% (v/v) observa-se a ocorrência do fenômeno de pirólise, em que moléculas maiores são quebradas, causando diminuição da temperatura de ebulição [55], fazendo com que diferentes amostras terminem sua destilação em percentuais diferentes.

Para verificar uma melhora na eficiência dos modelos multivariados envolvendo curvas de destilação, alguns procedimentos de pré-processamento foram utilizados como a centralização dos dados na média e o autoescalamento.

Para verificar a qualidade dos modelos (PLS e PLS-DA) construídos foram utilizadas amostras de um conjunto externo ao modelo, para isso as amostras de gasolina foram separadas em dois grupos: um conjunto de calibração com aproximadamente dois terços das amostras e outro de validação contendo cerca de um terço das amostras. Esta separação em dois subconjuntos foi realizada utilizando-se o algoritmo *Kennard-Stone* [49]. E, o método de validação interna utilizado foi a validação cruzada “*leave-one-out*” nos modelos PLS e PLS-DA [60].

Para a realização dos cálculos necessários na construção dos modelos foram empregados os programas Minitab Release (versão 14 para Windows) e SOLO (versão

2007-2008 para Windows).

### 3.5. Testes Estatísticos *F* e *t*

O teste *F* foi utilizado para verificar se as variâncias de dois conjuntos de dados de uma mesma população podem ser consideradas iguais ou diferentes, calculando-se:

$$F_{cal} = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad (\text{Equação 3.3})$$

em que  $s_A^2$  e  $s_B^2$  são as variâncias de cada amostra, com a maior variância no numerador.

Ao mesmo tempo, obtém-se o valor de *F* tabelado ( $F_{tab}$ ) com  $(n_A-1)$  graus de liberdade no numerador e  $(n_B-1)$  graus de liberdade no denominador, adotando-se um nível de confiança de 95% [61].

Para os diferentes modelos utilizados nas determinações de MON, RON e pressão de vapor da gasolina automotiva o teste *F* foi empregado para fazer comparações utilizando os valores de *RMSEC* e *RMSEP*, uma vez que os cálculos para suas obtenções são semelhantes ao do desvio padrão.

O teste *t* foi utilizado para expressar o grau de concordância entre o valor estimado ou medido e o valor tido como verdadeiro ou de referência (exatidão). Neste trabalho, os valores de referência estão relacionados aos métodos normatizados que são comparados com os métodos propostos.

O valor de *t* calculado ( $t_{cal}$ ) foi obtido segundo a Equação 3.4 [62] apropriada para comparações de dois métodos distintos em várias amostras diferentes e sem duplicatas.

$$t_{cal} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}} \sqrt{n} \quad (\text{Equação 3.4})$$

em que  $\bar{d}$  é a diferença média entre os métodos,  $d_i$  a diferença entre os métodos para cada

amostra e  $n$  o número de pares de dados. O valor de  $t$  tabelado ( $t_{tab}$ ) foi calculado de acordo com o nível de significância de 95% e o número de graus de liberdade. Se o valor de  $t$  calculado for maior que o tabelado significa que os dois grupos de medidas apresentam resultados diferentes estatisticamente [62].

### 3.6. Cálculo da Repetitividade e Reprodutibilidade

Neste trabalho duas medidas de precisão chamadas repetitividade e reprodutibilidade foram usadas para descrever a variabilidade dos métodos. A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; e repetições em um curto intervalo de tempo. Já a reprodutibilidade de um ensaio é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.) [63].

A variância de repetitividade foi calculada entre os resultados obtidos pelo mesmo analista utilizando o mesmo equipamento, no mesmo dia, na análise da mesma amostra. Já a variância da reprodutibilidade foi calculada entre os resultados obtidos por diferentes equipamentos e analistas, para uma mesma amostra, em dias diferentes.

Para o cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade foram utilizadas dez amostras de gasolina. Para cada amostra foram realizados os ensaios físico-químicos por três diferentes analistas, com sete replicadas para cada, resultando em um total de 21 resultados [59].

Os cálculos da repetitividade e da reprodutibilidade foram realizados segundo a norma ISO /IEC 5725-2 [59] em duas etapas. Na primeira, foi realizada a verificação de “*outliers*” utilizando os testes de Grubbs, teste de Cochran e teste Q. Na segunda, após a realização destes testes, foram feitos os cálculos dos desvios padrão de repetitividade e

reprodutibilidade apenas dos resultados válidos.

O teste de Grubbs detecta valores anômalos dispersos, maiores ou menores, que parecem em um conjunto de resultados, com base na amplitude dos valores em relação à média. A diferença entre o valor julgado suspeito e o valor da média é relacionada com o desvio padrão do mesmo conjunto. Após os cálculos, o valor resultante da divisão é comparado com os valores críticos de uma tabela estatística apropriada a 99 e 95% para decidir se o valor pode ser suspeito, não suspeito ou anômalo, devendo assim ser retirado do conjunto.

A segunda análise a ser feita no conjunto de resultados é o teste de Cochran. Este teste é usado para comparar a maior variância com as outras variâncias de um grupo, ou seja, verificar se a variância dos resultados obtidos por um laboratório é diferente da variância dos demais laboratórios. Consiste em calcular todas as variâncias envolvidas no experimento e dividir a maior delas pela soma de todas obtendo-se assim o coeficiente de Cochran. Através da comparação do valor calculado com valores de tabela em nível de confiança pré-estabelecido, (que leva em conta o número de variâncias envolvidas, o número de equipamentos, e o número de resultados obtidos por técnico, ou equipamento), o valor é considerado correto, suspeito ou um “*outlier*”.

A terceira análise feita com os resultados é o teste Q, um teste estatístico simples, amplamente utilizado para se decidir se o dado questionado deve ser mantido ou descartado. Nesse teste, o valor absoluto da diferença entre o resultado questionável e seu vizinho mais próximo é dividido pela faixa do conjunto inteiro para gerar o valor a ser comparado com o valor crítico  $Q_{tab}$ .

Após a realização dos testes anteriores, o valor médio dos resultados entre diferentes analistas, ou equipamentos, será calculado com os resultados válidos.

São calculadas variâncias em diferentes níveis: variância de repetitividade, variância entre os analistas ou equipamentos, e a variância de reprodutibilidade. A variância de repetitividade será calculada para realização de verificações periódicas dos equipamentos e para comparação com os valores previstos nas normas.

Como são diferentes analistas ou equipamentos existentes para a realização dos ensaios, serão utilizados a variância de reprodutibilidade nas planilhas de cálculo da incerteza de medição, ao invés da repetitividade, além de ser utilizada para a comparação com os valores previstos nas normas. O valor da reprodutibilidade inclui, em seu cálculo, o valor da repetitividade (calculada anteriormente) somada à variância de repetitividade entre os analistas ou equipamentos.

## *Capítulo IV*

# *Detecção e Quantificação de Adulterações na Gasolina*

#### 4.1. Introdução

O fim do monopólio estatal tem trazido mudanças bruscas na distribuição e revenda de combustíveis no Brasil [64]. Uma delas é a adulteração planejada com a adição controlada de solventes, que tem o objetivo de manter o produto dentro das especificações vigentes [1]. Esta prática tem ocorrido frequentemente, apesar da atuação das autoridades brasileiras por meio de das ações da ANP que estabelece, por meio de especificações técnicas estabelecidas por legislação específica, a qualidade mínima dos combustíveis, assegurando-lhes, em princípio, uniformidade da produção à revenda [65].

Segundo a ANP [5], são considerados solventes os produtos líquidos derivados de frações resultantes do processamento de petróleo, frações de refinaria e de indústria petroquímica, bem como frações resultantes do processamento de carvão, utilizados como dissolventes de substâncias sólidas e líquidas sem que ocorra reação química que altere a constituição molecular dessas substâncias, resultando em solução dispersa e uniforme ou solução verdadeira.

Os solventes são utilizados em indústria de tintas, extração de óleos e gorduras (fabricação de óleo de soja) e adesivos, e são classificados como alifáticos ou aromáticos. Esta classificação se deve ao tipo de hidrocarboneto que os constituem e pelo método usado para a sua manufatura. Alguns exemplos de solventes alifáticos: hexano, querosene, aguarrás e solvente de borracha. Exemplo de solventes aromáticos: benzeno, tolueno, xileno, thinner, entre outros [4,71].

A adição de solventes é uma das mais comuns práticas de adulteração devido à grande diferença na tributação da gasolina e os solventes [1]. A adulteração da gasolina pode acontecer em praticamente qualquer uma das etapas de armazenamento e transporte pelas quais o produto passa antes de chegar ao consumidor final.

A adição de compostos ilegais aos combustíveis pode trazer prejuízos diretos e desagradáveis à população, como: risco ambiental devido aos aumentos na emissão de vapores e gases tóxicos, como CO e NO<sub>x</sub> menor durabilidade do motor do veículo

(entupimento da bomba de gasolina, corrosão do sistema de injeção eletrônica e acúmulo de resíduos na parte interna do motor); além da concorrência desleal do preço dos combustíveis, fazendo com que o estado perca em arrecadação fiscal [29, 66, 67].

Outro problema que merece destaque dentro do contexto de adultrações é a sonegação das cargas tributárias ICMS (Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços, e pela União), CIDE (Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico – Tributo Federal) e PIS (Programa de Integração Social e Cofins -Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social) [68] incidentes sobre o preço da gasolina. Estes impostos são quantias que deveriam ser pagas obrigatoriamente por pessoas ou organizações para o governo, a partir de uma base de cálculo, valores estes que seriam revertidos em benefício público. As diferentes alíquotas de ICMS cobradas por alguns estados [69] induzem alguns empresários a não recolherem o ICMS do combustível na origem deixando para fazer o pagamento no destino [70]. A sonegação desses impostos barateia o produto aumentando os lucros para quem o distribui e comercializa, gerando um prejuízo anual de R\$ 1,5 bilhão aos cofres públicos por ano [70], além dos já citados.

Várias propriedades físico-químicas são monitoradas para o controle de qualidade da gasolina brasileira pela ANP [9], e estes testes incluem medidas de massa específica, temperaturas equivalentes a 10, 50 e 90% do volume destilado, ponto final de ebulição, octanagem (MON e RON), índice antidetonante (IAD), dentre outros [65]. Entretanto, as especificações existentes foram adotadas, em sua maioria, com base em um bom funcionamento do motor, e não visando identificar uma adição criminosa de solvente. Mesmo sendo capaz de indiretamente identificar combustíveis adultraados, as especificações não são capazes de detectar uma fraude com quaisquer solventes e em todas as proporções de adição, o que pode levar a uma gasolina adultraada a passar como conforme pelos ensaios físico-químicos [72].

Nos últimos anos, depois de inúmeros casos noticiados na mídia, a ANP criou mecanismos na defesa do consumidor diante das ações lesivas causadas pelas adultrações. A agência investiu no Programa de Marcação de Solventes, onde todo

solvente vendido no país deve receber a adição de uma substância química que é projetada para não ter nenhum impacto na aplicabilidade dos solventes quando utilizados individualmente. A presença do marcador adicionado à gasolina denuncia a adultração com o solvente, mas trata-se de um processo trabalhoso, que também exige análises de laboratório e toda uma logística para a marcação e a fiscalização, somando-se ao elevado custo [73]. É comum encontrar gasolinas no mercado brasileiro com todas as propriedades físico-químicas em conformidade com as especificações da ANP, mas com a presença de traços de solventes [30].

Um estudo realizado no LEC-UFMG mostrou que em 2011 aproximadamente 40% das amostras de gasolina analisadas foram consideradas atípicas [5]. Amostras atípicas são aquelas que possuem um perfil diferente da maioria das amostras, embora estejam dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP. Este fato pode ser atribuído à origem diferente da declarada pelo posto revendedor ou à adultração cuidadosa do combustível com adição de solventes, de modo que o produto final fique dentro das especificações legais [70]. Assim, novos métodos analíticos alternativos devem ser desenvolvidos para acompanhar tais adultrações. São desejáveis métodos simples, rápidos e eficientes para certificar a qualidade e autenticidade dos combustíveis comerciais e, portanto, recomendados para aplicações de rotina no controle da qualidade de programas de monitoramento.

Atualmente, a literatura científica tem reportado metodologias alternativas na detecção de adultrações na gasolina automotiva. Estas metodologias envolvem a aplicação de ferramentas quimiométricas em conjunto com diversas técnicas convencionais em análise de gasolina [1,22,28,32,71,73]. A grande maioria refere-se a estudos utilizando métodos cromatográficos [29,64,74] e espectrométricos[75-77].

Wiedemann *et al.* [29] realizaram um estudo para detecção de adultrações em amostras de gasolina utilizando os resultados obtidos a partir das propriedades físico-químicas como fator para a análise estatística hierárquica multivariada (*Cluster Analysis*).Entretanto, estes parâmetros não foram eficientes para detectar todos os tipos de

adulteração, em particular a adulteração por hidrocarbonetos alifáticos leves e mistura dos mesmos com hidrocarbonetos aromáticos. Este tipo de adulteração foi melhor detectada por meio da análise do perfil cromatográfico destas amostras. Os autores concluíram que o uso das propriedades físico-químicas de amostras de gasolina na análise estatística multivariada juntamente com os perfis cromatográficos é um método eficiente e viável à detecção da adulteração.

Em outro estudo, Monteiro *et al.* [77] utilizaram ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) de amostras de gasolina comerciais juntamente com a análise das componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) na distinção entre amostras conformes e não conformes. A qualidade dos modelos foi avaliada por meio da análise de  $^1\text{H}$  RMN utilizando PCA e LDA de amostras intencionalmente adulteradas. Os resultados mostraram que existe uma tendência de agrupamento de amostras não conformes com o aumento do teor de solvente adicionado.

O uso de curvas de destilação associadas a técnicas quimiométricas também vem sendo empregado com sucesso em estudos de detecção e avaliação de adulterações em gasolinas [1,32,73], na previsão do teor alcoólico e massa específica [29], além da previsão da refinaria de origem [53]. A grande vantagem dessa ferramenta é o aproveitamento dos resultados das análises de rotina bem como a ausência de pré-tratamento químico das amostras. Assim, as curvas de destilação têm se tornado uma ferramenta de grande utilidade no controle de qualidade da gasolina automotiva.

A gasolina é o segundo combustível mais consumido no Brasil, superado apenas pelo óleo diesel [5]. Existe, portanto, uma grande demanda da sociedade por uma gasolina de alta qualidade, tornando necessário o desenvolvimento de métodos para a detecção de possíveis adulterantes no combustível para auxiliar ações de monitoramento e de fiscalização.

Nesta etapa do trabalho, as curvas de destilação em associação às técnicas quimiométricas PCA e PLS-DA foram empregadas para identificar adulterações por solventes na gasolina comercializada nos postos combustíveis. Além disso, foram

construídos modelos de calibração multivariada utilizando-se PLS para a previsão dos teores de solventes adicionados na gasolina automotiva.

#### **4.2. Parte experimental**

As curvas de destilação de 150 amostras de gasolina C comum, adulteradas e não adulteradas, coletadas de postos revendedores de combustíveis (de diferentes origens) foram tratadas por PCA e PLS-DA. A PLS-DA foi aplicada após a utilização da PCA confirmando a separação dos grupos de amostras adulteradas e não adulteradas. Para a aplicação da PLS-DA, este conjunto de 150 amostras foi dividido, utilizando-se o algoritmo *Kennard-Stone* com 100 amostras para o conjunto de treinamento e as 50 restantes, para o conjunto de validação.

Após a realização dos ensaios estabelecidos pela ANP [5], estas amostras foram classificadas em conformes (estão de acordo com as especificações da ANP) e não conformes (não atendem a todas as especificações da ANP).

Além dos ensaios citados, foi realizada também a análise de marcadores de solventes. O marcador é um produto desenvolvido exclusivamente para a detecção de adulterações e, por questões contratuais, não é possível divulgar informações sobre o produto, padrões necessários ao desenvolvimento da análise e nem mesmo a metodologia utilizada. A detecção de marcadores de solventes é realizada pela ANP submetendo-se as amostras a uma análise cromatográfica, que dura pelo menos 20 minutos. Além de ter um custo elevado, esta análise somente pode ser executada por laboratórios autorizados pela ANP.

Após os resultados obtidos utilizando a análise de marcadores citada anteriormente, as amostras foram classificadas em adulteradas (apresentam resultado positivo quanto à presença de marcador de solvente) e não adulteradas (apresentam resultado negativo quanto à presença de marcador de solvente).

Outro conjunto de 152 amostras foi obtido a partir de adições dos solventes aguarrás, thinner, solvente de borracha e querosene em gasolinas, de modo a obter concentrações de 5 a 50% (v/v).

Para aplicação do PCA foram utilizadas 40 amostras adulteradas e 40 amostras não adulteradas (originárias da refinaria REGAP – Refinaria Gabriel Passos provenientes do conjunto amostral anterior). Na PLS-DA foram utilizadas as 40 amostras não adulteradas, também utilizadas anteriormente na PCA, e 152 amostras adicionadas com solventes. Destas, 137 amostras no conjunto de calibração e 55 no conjunto de validação. A origem do combustível foi um fator importante nesta fase, uma vez que, amostras provenientes de diferentes refinarias apresentam composição distinta. Assim, uma amostra da REGAP adicionada com solvente poderia apresentar semelhança com outra amostra de outra origem, o que provocaria uma classificação errônea.

Quatro modelos de calibração, um para cada solvente, foram construídos utilizando-se PLS na previsão dos teores de solventes adicionados em amostras de gasolina nas concentrações de 5 a 50% (v/v). Em cada caso foram utilizadas 1/3 das amostras no conjunto de validação. A seleção destas amostras também foi feita utilizando-se da rotina *Kennard-Stone*. O número de variáveis latentes necessárias na construção de cada modelo foi determinado por validação cruzada do tipo *leave-one-out*.

Nos quatro modelos PLS, o pré-processamento utilizado foi o autoescalamento. Os modelos foram avaliados analisando-se os valores de *RMSEC* (Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração), correlações entre os valores reais e previstos para as concentrações (*R*), *RMSEP* (Raiz Quadrada o Erro Médio de Validação), *NVL* (Número de Variáveis Latentes) e percentual de variância explicada (% VE).

Os cálculos foram realizados empregando-se os softwares Minitab (Release version 14 for Windows).

### **4.3. Resultados e Discussão**

#### **4.3.1. Segregação de amostras adulteradas e não adulteradas do PMQC**

As curvas de destilação de amostras adulteradas e não adulteradas podem apresentar grandes similaridades de maneira que uma simples comparação visual não é suficiente para distingui-las. Portanto, a utilização de uma ferramenta quimiométrica é muito útil e bastante empregada na resolução de problemas envolvendo adulterações de gasolina.

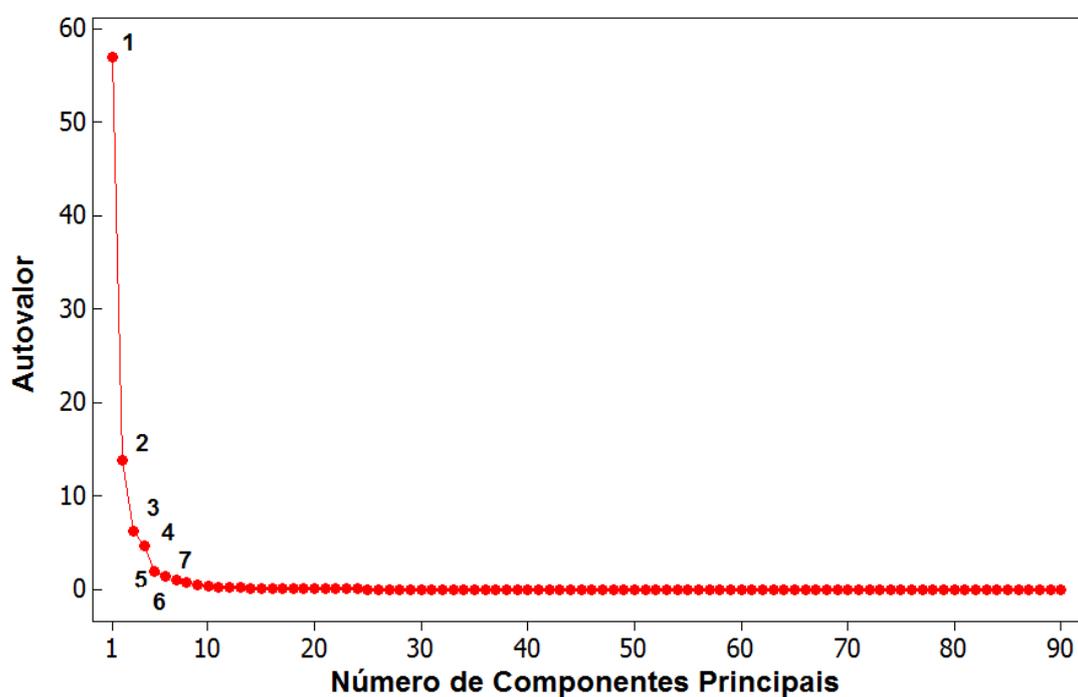
As curvas de destilação de 150 amostras de gasolina (75 adulteradas e 75 não adulteradas) foram obtidas e dispostas em uma matriz **X** de dados com as amostras dispostas nas linhas e as temperaturas equivalentes aos percentuais recuperados nas colunas. As curvas de destilação dessas amostras foram utilizadas para o tratamento quimiométrico PCA e o pré-processamento utilizado no tratamento dos dados foi o autoescalamento. Este pré-processamento foi escolhido por ter promovido uma melhor evidência nas segregações estudadas.

Sete componentes principais foram selecionadas (Figura 4.1) e explicaram 96% da informação original. A Tabela 4.1 apresenta os percentuais de variância explicada e acumulada das sete primeiras componentes do modelo PCA.

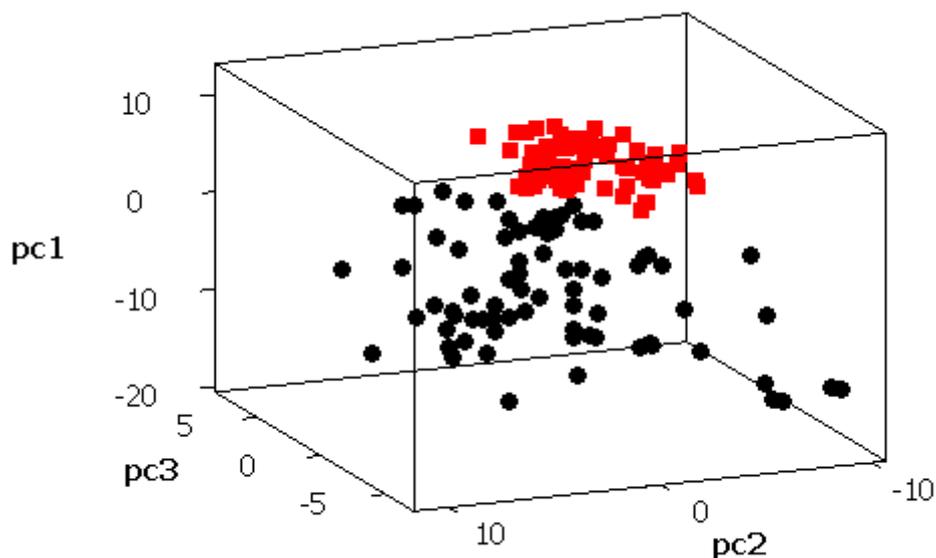
A Figura 4.2 mostra o gráfico dos *scores* obtido para as duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2). Pode-se notar a tendência de formação de dois agrupamentos, um formado por um grupo mais denso de amostras não adulteradas (vermelho) e um segundo grupo mais disperso com amostras de comportamentos diversos (preto), classificadas como adulteradas pelo ensaio de marcador de solventes. As amostras adulteradas apresentam um maior espalhamento em relação às amostras não adulteradas, possivelmente, devido aos diferentes tipos de solventes ou misturas de solventes a elas adicionadas, ocasionando alterações particulares nas curvas de destilação, e assim, promovendo um comportamento distinto entre elas.

**Tabela 4.1:** Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância explicada acumulada (% $VE_{acum}$ ).

Componente	%VE	% $VE_{acum}$
1	63,6	63,0
2	15,7	78,7
3	7,0	85,8
4	5,2	91,0
5	2,1	93,1
6	1,5	94,6
7	1,0	95,7



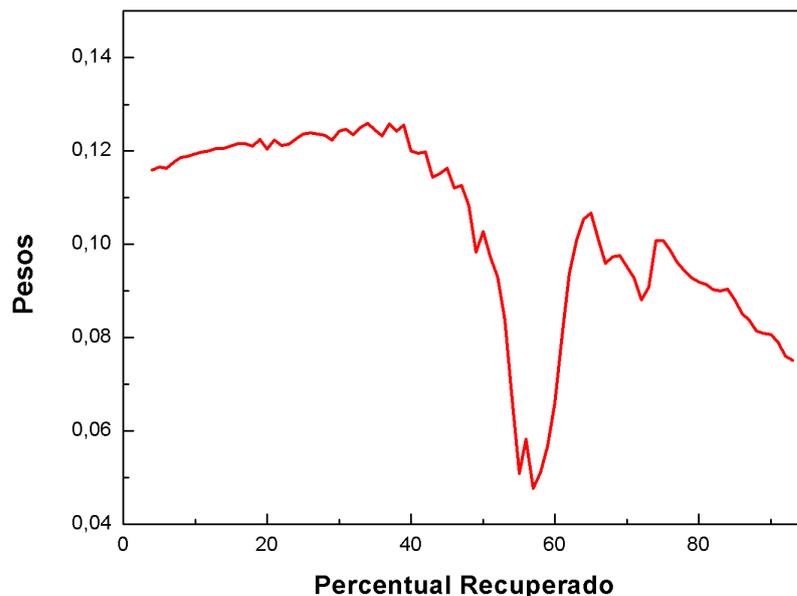
**Figura 4.1:** Autovalores *versus* número de componentes principais obtidos para a classificação de amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas.



**Figura 4.2:** Gráfico de escores para as duas primeiras componentes PC1 e PC2. (■) amostras de gasolina não adulteradas; (●) amostras de gasolinas adulteradas.

Após a realização da PCA, realizou-se um estudo das variáveis mais importantes na distinção entre amostras adulteradas e não adulteradas do PMQC a partir do gráfico dos pesos.

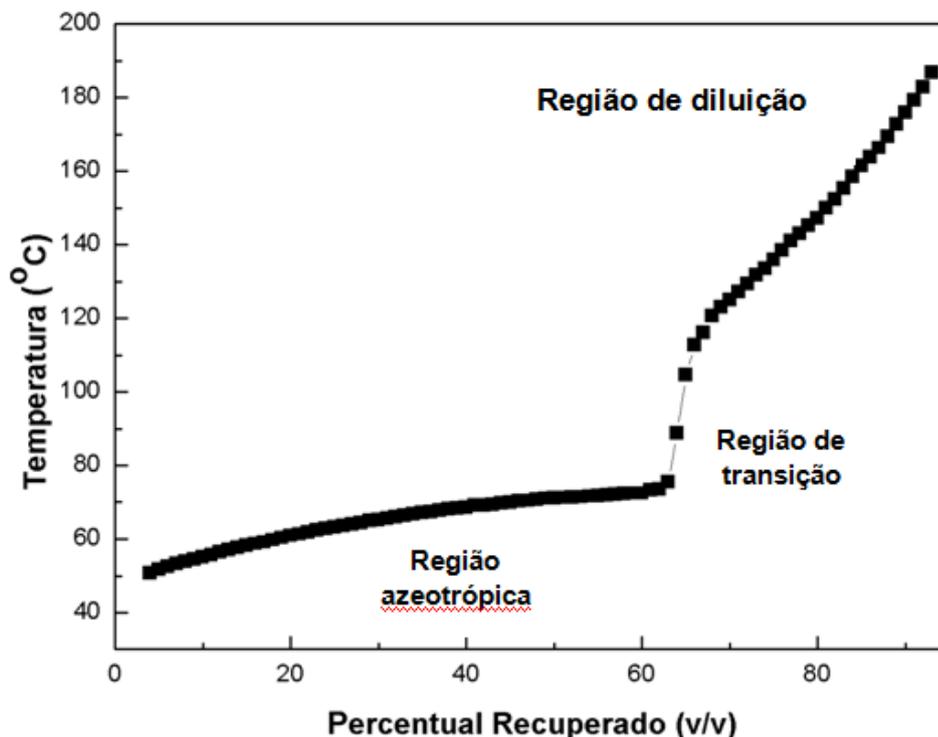
A Figura 4.3 mostra o gráfico dos pesos das variáveis (porcentagem de volume recuperado) associado à primeira componente principal. Na PC1, as frações mais importantes para a separação dos dois conjuntos de amostras correspondem às frações 4 a 40% (v/v). Uma explicação para tal fato está relacionada ao aumento dos teores de hidrocarbonetos (parafinas e isoparafinas) na gasolina adulterada, que formam azeótropos com o etanol nessa região da destilação, comparada à gasolina não adulterada, trazendo modificações na faixa inicial das curvas de destilação.



**Figura 4.3:** Gráfico de pesos obtidos na primeira componente principal para a discriminação entre gasolinas adulteradas e não adulteradas.

Na destilação de uma gasolina C ocorre a formação de azeótropos de mínimo com os hidrocarbonetos, os quais possuem temperatura de ebulição menor que a dos dois componentes isoladamente [78]. Estas misturas exibem altos desvios das misturas ideais definidas pela Lei de Raoult.

Durante a destilação de uma mistura de gasolina (hidrocarbonetos) e etanol, estes componentes “fervem” e destilam constantemente até que a composição e temperaturas azeotrópicas sejam alcançadas, variando de acordo com a composição química da mistura. Neste ponto, a temperatura permanece constante até que toda mistura azeotrópica seja destilada, quando a partir de então a mistura de hidrocarbonetos restantes livres do etanol “ferve” em seus respectivos pontos de ebulição individuais e continuamente. Este tipo de fenômeno cria uma região facilmente identificada por um súbito aumento de temperatura, região de transição, situada entre a região azeotrópica e a região de diluição, como mostra a Figura 4.4 [79].

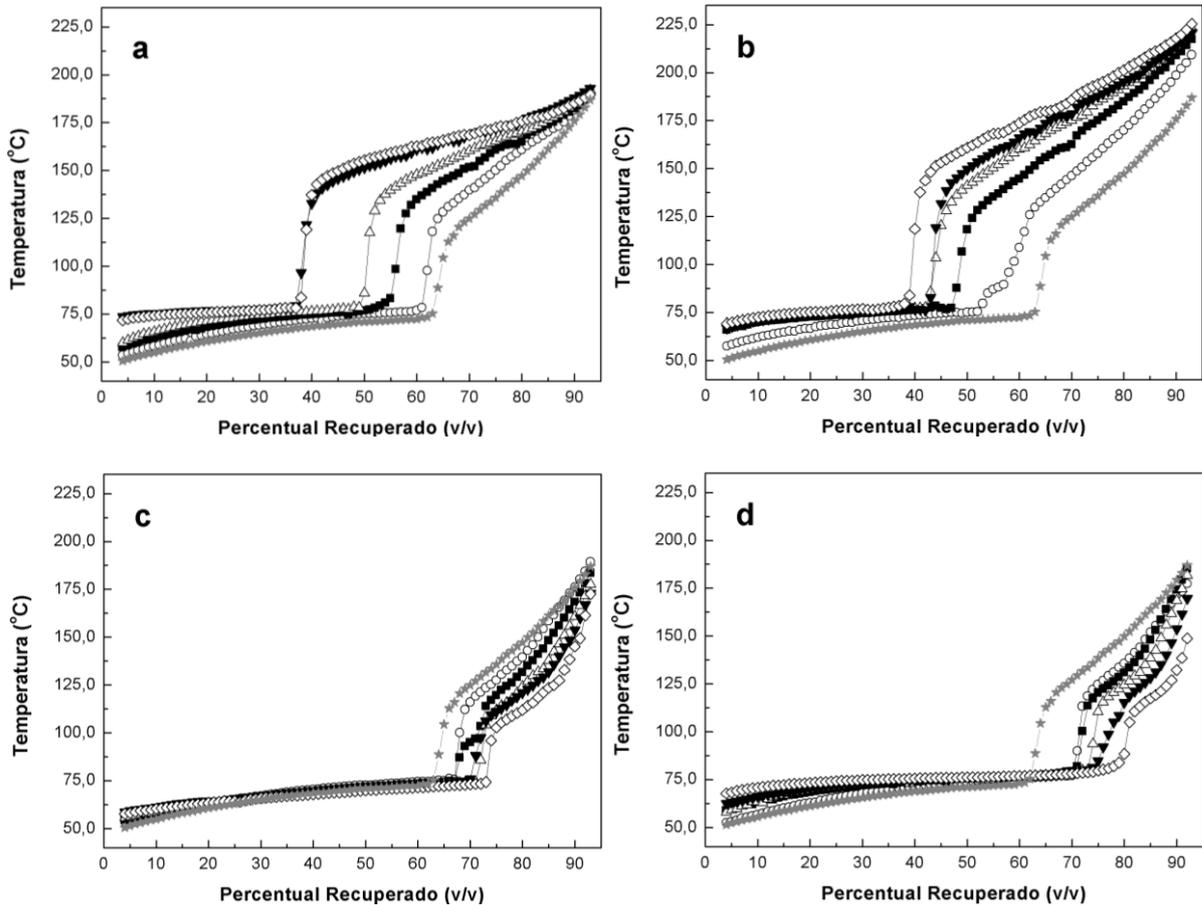


**Figura 4.4:** Regiões da curva de destilação: região azeotrópica, região de transição, e região de diluição.

Segundo Pasquini e Scafi [80], até a fração 40% (v/v) da destilação da gasolina C, tem-se um aumento dos teores de parafinas e isoparafinas com um máximo na fração 60% (v/v). Adições de solventes alifáticos (tipo de solvente mais utilizado nas adultrações no Brasil)[30] provocam diluições de olefinas e aromáticos devido ao aumento dos teores de parafinas e isoparafinas nas misturas [81]. Assim, as parafinas e isoparafinas são os principais hidrocarbonetos responsáveis pela segregação estudada. O aumento desses hidrocarbonetos nas amostras adultraadas, até a fração 40% (v/v), provoca a formação mais rápida de azeótropos entre os hidrocarbonetos e o etanol fazendo com que o último forme azeótropos em frações menores comparadas à gasolina não adultraada mudando, portanto, o perfil da destilação.

A Figura 4.5 (a, b, c e d) mostra as variações no comportamento das curvas de destilação de acordo com o tipo de solvente e a concentração do mesmo. Na maioria dos casos observados, as distorções nos perfis das curvas de destilação nas frações iniciais

ocorrem com mais intensidade até a fração 40% (v/v). Assim, adições de solventes que contém em sua composição parafinas e isoparafinas parecem provocar distorções nestas frações iniciais, o que explica, portanto, a importância das variáveis citadas.



**Figura 4.5:** Curvas de destilação obtidas para a adição de diferentes concentrações de solventes em gasolina automotiva. (★) 0%; (○) 10%; (■) 20%; (△) 30%; (▼) 40%; (◇) 50% (v/v). a) aguarrás; b) querosene; c) solvente de borracha; d) thinner.

Outro fator a ser considerado é a composição das amostras adulteradas comparada às amostras não adulteradas. Os resultados obtidos a partir das análises dos parâmetros físico-químicos, segundo a Portaria 309 da ANP [7] (Tabela 4.2) para as amostras adulteradas e não adulteradas mostraram que os teores médios de olefinas das amostras coletadas no PMQC-ANP são menores nas amostras adulteradas

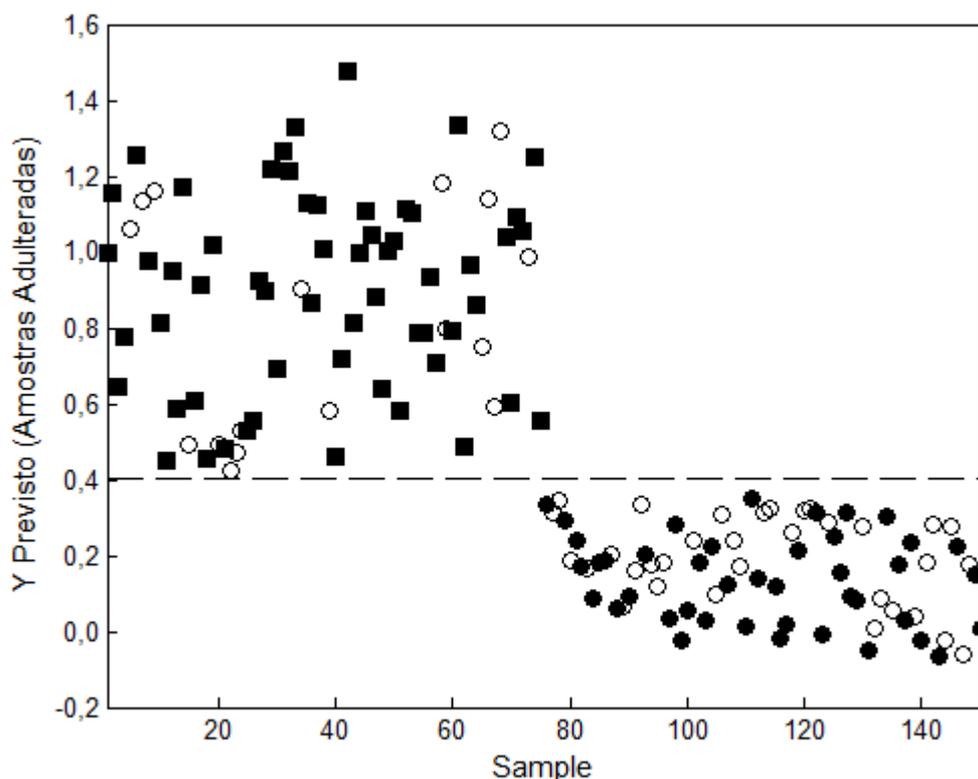
( $13,8 \pm 5,9\%$  (v/v)) que nas amostras não adulteradas ( $22,9 \pm 4,8\%$  (v/v)) indicando uma possível diluição da gasolina por solventes. Este pode ainda ser comprovado pelo fato de que no sudeste brasileiro, os teores de olefinas na gasolina são elevados, devido ao processo ao craqueamento catalítico que converte moléculas complexas em compostos mais simples (hidrocarbonetos leves) produzindo grandes quantidades desses hidrocarbonetos. Assim, a adição de solventes provoca modificações nas características da gasolina original [31].

**Tabela 4.2:** Valores médios e seus respectivos desvios padrão dos parâmetros físico-químicos e suas especificações segundo a Portaria nº 309 da ANP.

Método Padrão	Parâmetro	Especificação	Amostras adulteradas	Amostras não adulteradas
<b>ASTM D4052</b>	Massa específica	Não especificado	$0,7560 \pm 0,0040$	$0,7549 \pm 0,0035$
<b>ASTM D6277</b>	Benzeno (% v/v)	1,0 (máximo)	$0,5 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$
<b>NBR 13992</b>	Etanol (% v/v)	$25 \pm 1$	$24,6 \pm 1,6$	$24,0 \pm 2,3$
<b>ASTM D86</b>	10% recuperado (°C)	65,0 (máximo)	$59,3 \pm 3,9$	$53,6 \pm 1,5$
	50% recuperado (°C)	80,0 (máximo)	$72,8 \pm 0,8$	$72,3 \pm 0,6$
	90% recuperado (°C)	190,0 (máximo)	$170,0 \pm 10,2$	$166,8 \pm 4,8$
	Ponto Final de Ebulição (°C)	220,0 (máximo)	$211,3 \pm 8,6$	$209,3 \pm 5,9$
	Resíduo (mL)	2,0 (máximo)	$1,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$
<b>Infravermelho Comercial</b>	MON	82,0 (mínimo)	$81,6 \pm 1,1$	$82,5 \pm 1,2$
	RON	Não especificado	$95,2 \pm 2,6$	$97,2 \pm 1,0$
	IAD	87,0 (mínimo)	$88,4 \pm 1,5$	$89,8 \pm 0,7$
<b>Espectrômetro</b>	Saturados (% v/v)	Não especificado	$40,2 \pm 9,9$	$30,2 \pm 8,6$
	Olefinas (%v/v)	45,0 (máximo)	$13,8 \pm 5,9$	$22,9 \pm 4,8$
	Aromaticos (%v/v)	38,0 (máximo)	$15,5 \pm 4,9$	$17,6 \pm 4,4$

A análise da PCA foi realizada com o intuito de promover uma análise visual do comportamento das amostras adulteradas e não adulteradas do PMQC bem como realizar uma exploração das variáveis importantes na distinção destas amostras. Após a realização da PCA, resolveu-se então testar o PLS-DA pelo fato desta ferramenta proporcionar uma análise estatística dos dados. O modelo PLS-DA foi obtido a partir do mesmo conjunto amostral do modelo PCA.

Para a construção do modelo PLS-DA, utilizou-se três variáveis latentes e como pré-processamento o autoescalamento, o que permitiu uma variância acumulada de 85% em  $X$  e 76,6% em  $y$ . Além disso, o modelo não apresentou amostras anômalas, e os resultados obtidos para cada uma das duas classes (amostras adulteradas e amostras não adulteradas do PMQC-ANP) estão representadas na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Classificação das amostras adulteradas (■), não adulteradas (●) e das respectivas amostras de validação (○).

A linha tracejada do gráfico da Figura 4.6 indica o valor limite entre os valores previstos. Valores acima deste limite indicam que a amostra pertence à classe modelada e valores previstos abaixo deste limite indicam que a amostra não pertence à classe modelada. Esta linha é calculada pelo algoritmo e é estimada a partir das amostras de calibração e os valores de previsão pelo PLS. Caso uma amostra pertencente a uma determinada classe se apresente na parte inferior da linha, ela foi classificada incorretamente.

A Figura 4.6 indica que ambas as classes (amostras adulteradas e amostras não adulteradas) foram classificadas corretamente pelo PLS-DA, tanto as amostras do conjunto de calibração quanto de validação. Os parâmetros de sensibilidade e especificidade obtidas pelo modelo PLS-DA estão representados na Tabela 4.3. Os resultados indicam 100% de acerto na previsão de amostras adulteradas e não adulteradas do programa de monitoramento.

Estes resultados confirmam que o uso das curvas de destilação associadas ao PLS-DA foram capazes de discriminar amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas com 100% de classificação correta tanto na calibração quanto na validação.

**Tabela 4.3:** Sensibilidade, especificidade e os erros de classificação obtidos pelo modelo PLS-DA (3VL).

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostras adulteradas</b>	<b>Amostras não adulteradas</b>
Sensibilidade (Calibração)	1,000	1,000
Especificidade (Calibração)	1,000	1,000
Sensibilidade (Previsão)	1,000	1,000
Especificidade (Previsão)	1,000	1,000
Erro de Classificação (Calibração)	0	0
Erro de Classificação (Previsão)	0	0

A partir dos resultados obtidos, o modelo pode ser utilizado para a determinação de amostras adulteradas e não adulteradas após a classificação de uma amostra desconhecida utilizando o PLS-DA.

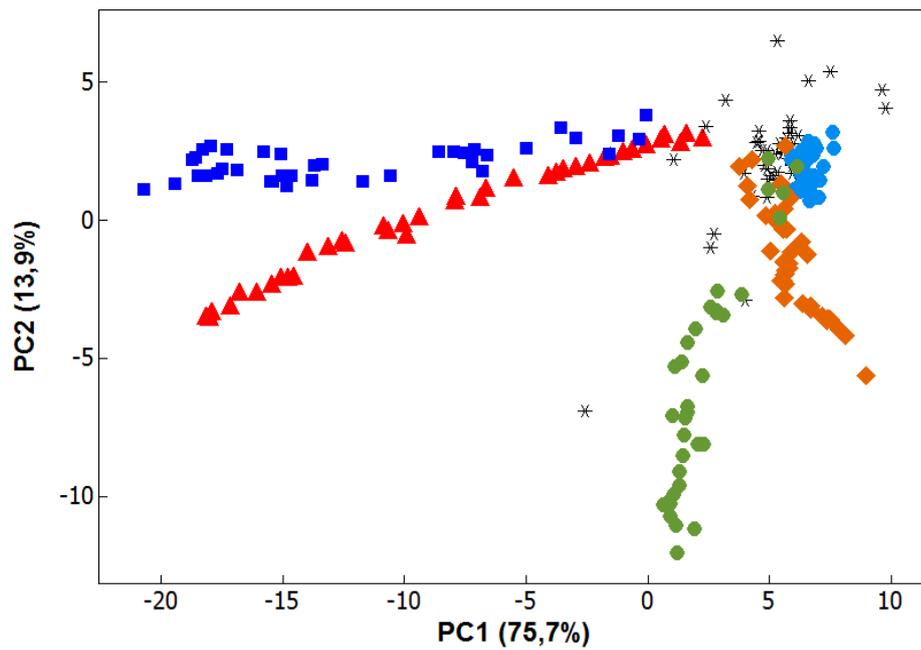
#### **4.3.2. Modelos utilizando amostras adulteradas, não adulteradas e adicionadas com diferentes solventes**

Neste modelo foram utilizadas 40 amostras adulteradas, 40 não adulteradas obtidas no PMQC juntamente com as 152 amostras adicionadas com diferentes solventes. Inicialmente, o conjunto de dados das curvas de destilação das amostras de gasolina não adulteradas e aquelas adulteradas com concentrações variando de 5 a 50% (v/v) foram submetidas à análise das componentes principais.

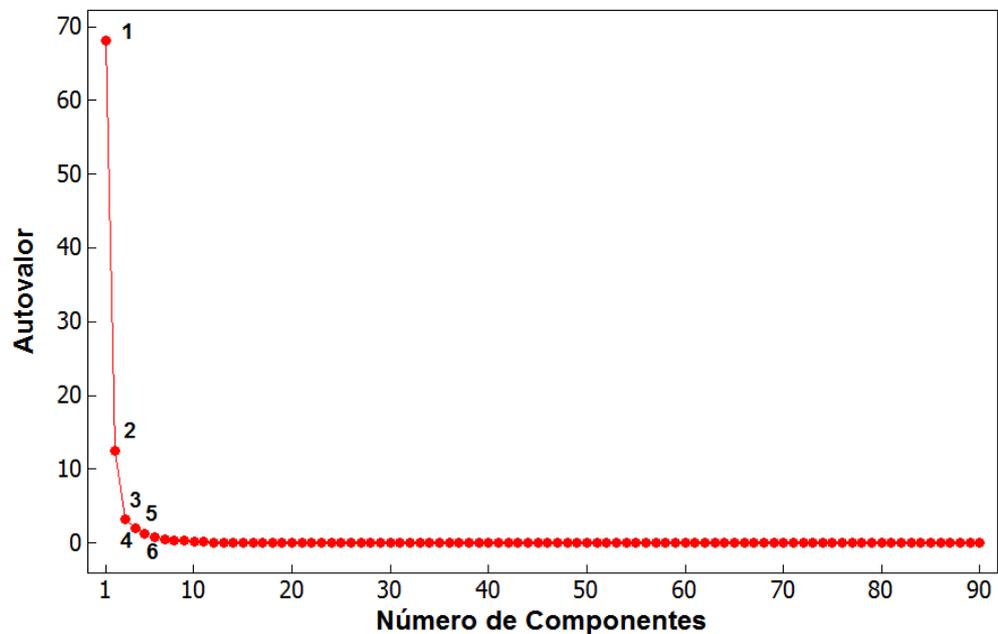
Os resultados obtidos a partir de análise da PCA mostraram a tendência de formação de quatro grupos de amostras adulteradas com querosene, aguarrás, thinner e solvente de borracha, além de outros dois conjuntos de amostras adulteradas e não adulteradas do PMQC (Figura 4.7). Algumas amostras adulteradas do PMQC se agruparam em direção a um ou mais conjuntos, devido à possíveis misturas com os solventes utilizados principalmente em relação as amostras com baixos teores de solventes.

Os solventes aguarrás e querosene apresentam em sua composição hidrocarbonetos alifáticos pesados (C13 a C15) e (C9 a C16), respectivamente, apresentando semelhança entre si, comparada aos outros dois grupos (thinner e solvente de borracha), uma vez que a aguarrás é uma fração do querosene. No solvente de borracha encontram-se hidrocarbonetos alifáticos leves (C6 a C8) com teores de saturados em quantidades superiores aos solventes anteriores, além da presença de olefinas. E, no thinner, encontram-se elevados teores de hidrocarbonetos aromáticos, além de outros componentes como acetatos e álcoois [30].

Seis componentes principais foram selecionadas (Figura 4.8) e explicaram 98% da informação original. A Tabela 4.4 apresenta os percentuais de variância explicada de cada componente principal e da variância acumulada das seis primeiras componentes do modelo PCA.



**Figura 4.7:** Amostras de gasolina A da REGAP adicionadas com diferentes solventes: (■) querosene; (▲) aguarrás; (●) thinner; (◆) solvente de borracha; (\*) amostras adulteradas; (●) amostras não adulteradas do PMQC-ANP.



**Figura 4.8:** Autovalores *versus* número de componentes principais obtidos para a classificação de amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas.

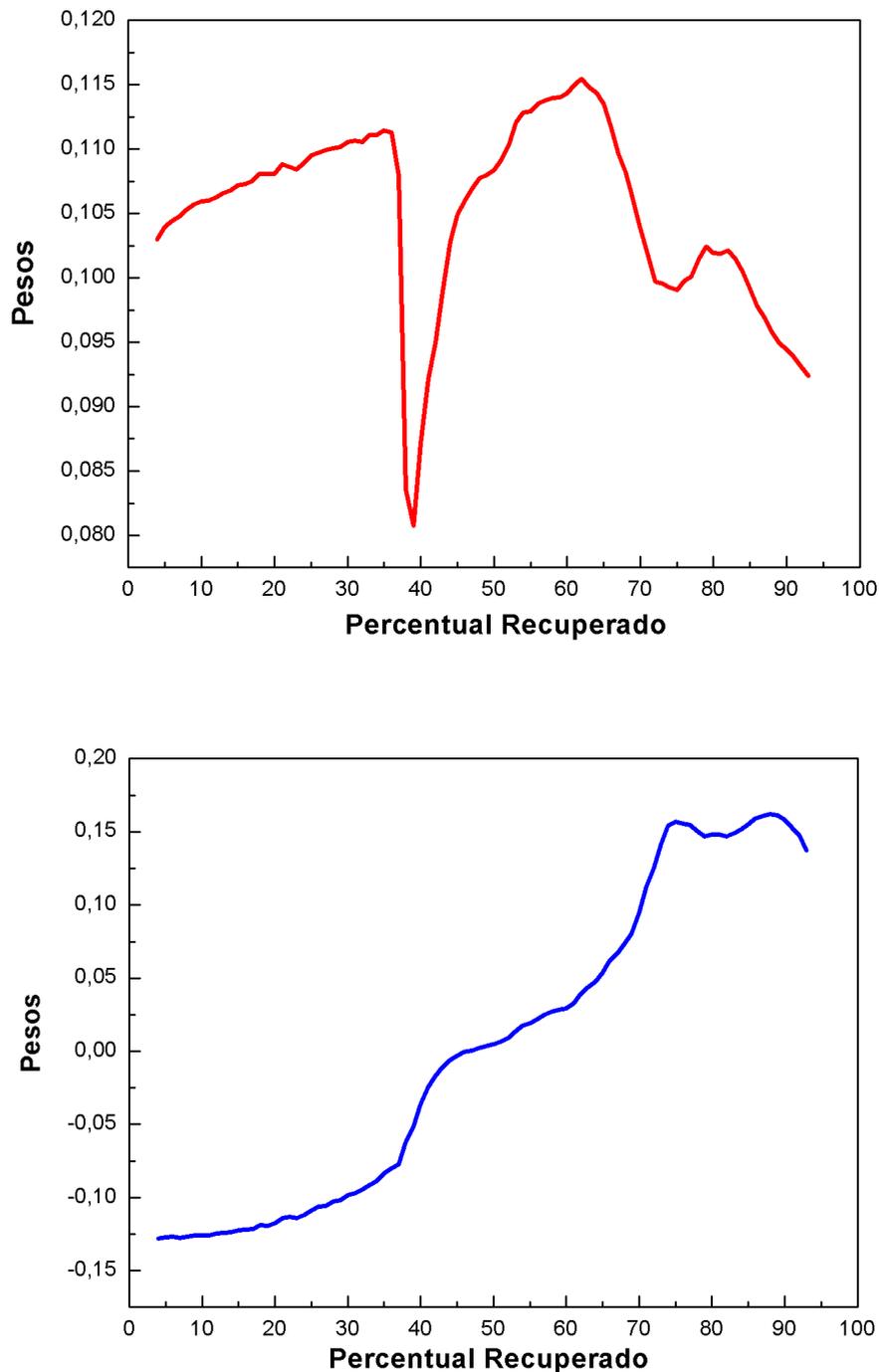
**Tabela 4.4:** Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância explicada acumulada (%VE<sub>acum</sub>).

Componente	%VE	%VE <sub>acum</sub>
1	75,7	75,7
2	13,9	89,6
3	3,5	93,1
4	2,2	95,4
5	1,4	96,8
6	0,8	97,6

A Figura 4.7 indica que a PC1 apresenta uma tendência de separação entre o conjunto de amostras adicionadas com aguarrás e querosene do conjunto de amostras adicionadas com solventes thinner, solvente de borracha e amostras não adulteradas. Outra tendência de separação na PC1 é entre amostras adicionadas com solventes de borracha de amostras não adulteradas. Já a PC2 distinguiu amostras adicionadas com querosene de amostras adicionadas com aguarrás.

Após a realização da PCA, construiu-se o gráfico dos pesos na avaliação das variáveis importantes na segregação. O gráfico dos pesos (Figura 4.9) indica que a região da curva de destilação mais importante na separação das amostras na PC1 compreende os intervalos 4 a 40% (v/v), como no modelo anterior, e de 45 a 60% (v/v). E na PC2 ao intervalo de 4 a 35% (v/v) e 70 a 90% (v/v).

A importância dessas variáveis está relacionada com as modificações nas temperaturas de ebulição provocadas pelas adições de diferentes solventes na gasolina, bem como, as alterações nas regiões em que são formados azeótropos [79]. A Figura 4.5 mostra as variações nos perfis das curvas de destilação geradas pelas adições dos diferentes solventes em uma amostra de gasolina C nas concentrações de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% (v/v), separadamente.



**Figura 4.9:** Gráfico de pesos obtidos na primeira (—) e segunda (—) componentes principais.

Observou-se que os solventes aguarrás e querosene, comparados aos demais, diminuem a temperatura de destilação da gasolina. Nestes casos, a redução das temperaturas de ebulição é intensificada pelo aumento da concentração dos solventes adicionados. A adição de querosene e aguarrás provoca variações bruscas na curva de

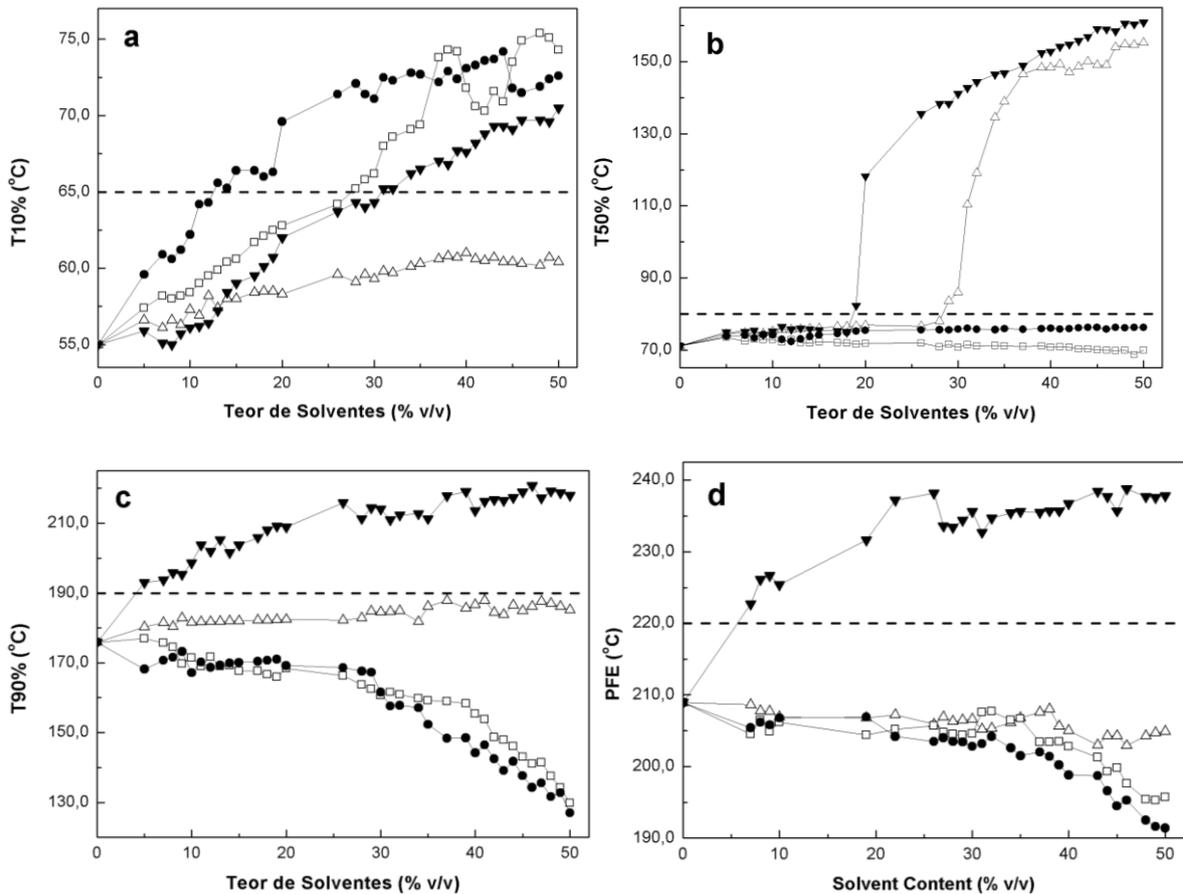
destilação entre as frações 4 e 40% (v/v), iniciando, a partir da fração 40% (v/v), o aparecimento das regiões de transição, primeiramente, nas curvas de destilação cujas concentrações de solventes são mais altas.

Observa-se que entre as frações 45 e 60% (v/v) ocorrem regiões de transição das curvas de destilação obtidas para os solventes aguarrás e querosene, diferentemente do solvente de borracha e aguarrás que apresentam regiões de transição em outros intervalos. Este fato é uma consequência das características similares de volatilidade do querosene e aguarrás. Esta similaridade pode ser mais bem compreendida a partir da Figura 4.10 (a,b,c,d), que mostra as variações das temperaturas de cada percentual recuperado. Pode verificar que a temperatura dos 50% (v/v) recuperados (entre 45 e 60% (v/v)) é mais influenciada pelas adições de aguarrás e querosene, o que explica a importância das variáveis no gráfico de *loadings* (Figura 4.9).

Na distinção entre a gasolina C e o solvente de borracha, as frações entre 4 e 40%(v/v) são responsáveis pela segregação devido às modificações que as adições desse solvente provocam na gasolina C nestas frações.

Entre os solventes querosene e aguarrás a distinção se faz na PC2, entre as frações 70 e 90%(v/v). Observando-se as curvas de destilação da Figura 4.5 (mostrada anteriormente), pode-se notar que as temperaturas de ebulição do querosene apresentam-se mais elevadas nas frações finais, possivelmente, devido à presença de hidrocarbonetos C13 a C16.

Para os solventes thinner e solvente de borracha, a faixa entre 4 e 40% (v/v) apresenta maior importância na distinção entre os mesmos. Neste intervalo, adições de thinner provocam diminuições das temperaturas de ebulição, que ao contrário do solvente de borracha, apresenta em sua constituição concentrações consideráveis de etanol, que forma azeótropos de mínimo justamente neste intervalo [53].



**Figura 4.10:** Comportamento das temperaturas de percentual recuperado após a adição de diferentes solventes em gasolina automotiva. a) T10%; b) T50%; c) T90%; d) TFE. (▼) querosene, (△) aguarrás; (□) solvente de borracha; (●) thinner; (---) limite máximo da legislação.

Os resultados indicaram que as amostras adulteradas com os solventes thinner e solvente de borracha apresentam uma tendência de agrupamento com as amostras não adulteradas em concentrações mais baixas do solvente.

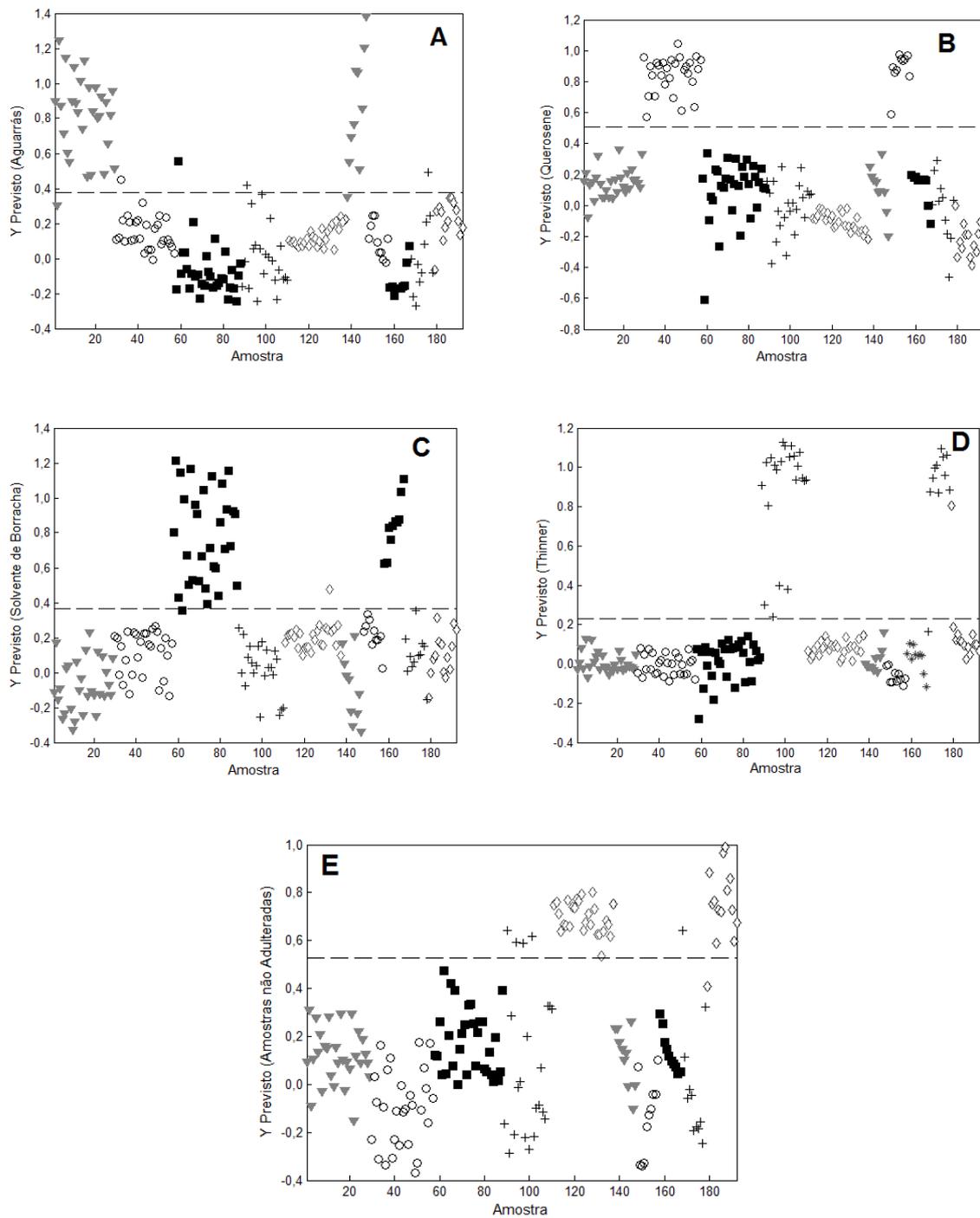
A Figura 4.7 mostra que a adultração por thinner (solvente aromático) e com solvente de borracha (solvente alifático leve) parece ser mais difícil de ser detectada que nos solventes querosene e aguarrás (solventes alifáticos pesados) utilizando as curvas de destilação. A dificuldade desta distinção pode ser explicada pela Figura 4.5. Pode-se notar que as curvas de destilação de gasolinas adicionadas com solventes com thinner e solvente de borracha na concentração de 10% (v/v), ao contrário dos outros dois solventes,

apresenta um comportamento muito mais próximo da gasolina não adulterada (0% de solvente).

Assim como realizado anteriormente, o PLS-DA também foi aplicado às mesmas amostras utilizadas na PCA, exceto as amostras adulteradas (do programa de monitoramento). Isto foi feito uma vez que as amostras adulteradas apresentaram características muito diversificadas dificultando a identificação dos tipos de solventes adicionados. Para a construção do modelo PLS-DA utilizou-se 6 variáveis latentes e como pré-processamento o autoescalamento, o que permitiu uma variância acumulada de 98% em **X** e 75% em **Y**, não apresentando amostras anômalas. Os gráficos das Figuras 4.11 (a, b, c, d, e) indicam as amostras pertencentes a cada uma das classes pelo PLS-DA.

A Tabela 4.5 mostra os parâmetros de sensibilidade e especificidade obtidos pelo modelo PLS-DA. Os resultados indicam 97% de acerto na previsão das amostras adicionadas com solventes com aguarrás e solvente de borracha e para as amostras adicionadas com solventes com os demais solventes e amostras não adulteradas, o percentual de acerto foi de 100%. Os erros de classificação e validação para todo o conjunto de amostras foram bem baixos, menores que 0,06%. Estes resultados foram melhores que os obtidos por Pereira et al. [30], utilizando LDA e espectros de infravermelho. Estes autores conseguiram uma eficiência de 93% na identificação do tipo de solvente adicionado à gasolina.

Diante dos resultados obtidos com a PCA e o PLS-DA, os modelos individuais para cada classe com diferentes concentrações e tipos de solventes foram desenvolvidos, obtendo-se bons resultados, podendo os mesmos ser utilizados para a classificação das amostras adulteradas, ou não, e pelo tipo de solvente utilizado.



**Figura 4.11:** Amostras de gasolina (REGAP) adicionadas com solventes com diferentes solventes. (▼) aguarrás (A); (○) querosene (B); (■) solvente de borracha (C); (+) thinner (D) e (◇) amostras não adulteradas do PQMC (E).

**Tabela 4.5:** Sensibilidade e especificidade obtidas pelo modelo PLS-DA (6VL).

Parâmetro	Ag	Q	SB	TH	ND
Sensibilidade (Calibração)	0,966	1,000	0,968	1,000	1,000
Especificidade (Calibração)	0,972	1,000	0,991	1,000	0,966
Sensibilidade (Previsão)	0,966	1,000	0,968	0,955	0,963
Especificidade (Previsão)	0,963	1,000	0,991	0,991	0,964
Erro de Classificação (Calibração)	0,031	0	0,020	0	0,018
Erro de Classificação (Previsão)	0,061	0	0	0,041	0,011

AG (aguarrás), Q (querosene), SB (solvente de borracha), TH (thinner) e ND (não adulteradas).

#### 4.3.3 Quantificação de solventes em amostras de gasolina

Para a quantificação dos adulterantes na gasolina, modelos de calibração multivariada foram construídos aplicando-se PLS às curvas de destilação das misturas.

A matriz  $\mathbf{X}$  (curvas de destilação) e o vetor  $\mathbf{y}$  (teores de solventes) foram utilizados em conjunto na construção do modelo de calibração multivariada. Foram testados o número de variáveis latentes adequadas por meio do menor valor de *PRESS* [82].

Os pré-processamentos testados foram autoescalamento (A) e dados centrados na média (CM). Além disso, também foi utilizado o método de validação interna “*leave-one-out*”. Os parâmetros obtidos pelos modelos na previsão dos teores de solventes estão dispostos na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6:** Parâmetros dos modelos PLS obtidos na previsão dos teores de solventes.

<b>Solventes</b>	<b>RMSEC (% v/v)</b>	<b>RMSEP (% v/v)</b>	<b>NVL</b>	<b>R</b>	<b>VE (%)</b>
Aguarrás (A)	1,3	1,3	3	0,9965	99,0
Aguarrás (CM)	1,0	1,7	3	0,9949	99,4
Querosene (A)	1,0	0,85	3	0,9974	99,4
Querosene (CM)	1,8	1,4	3	0,9924	98,0
Solvente de Borracha (A)	0,86	1,5	3	0,9964	99,0
Solvente de Borracha (CM)	1,5	2,0	3	0,9959	98,9
Thinner (A)	1,1	1,7	3	0,9954	99,8
Thinner (CM)	1,4	1,9	3	0,9934	99,2

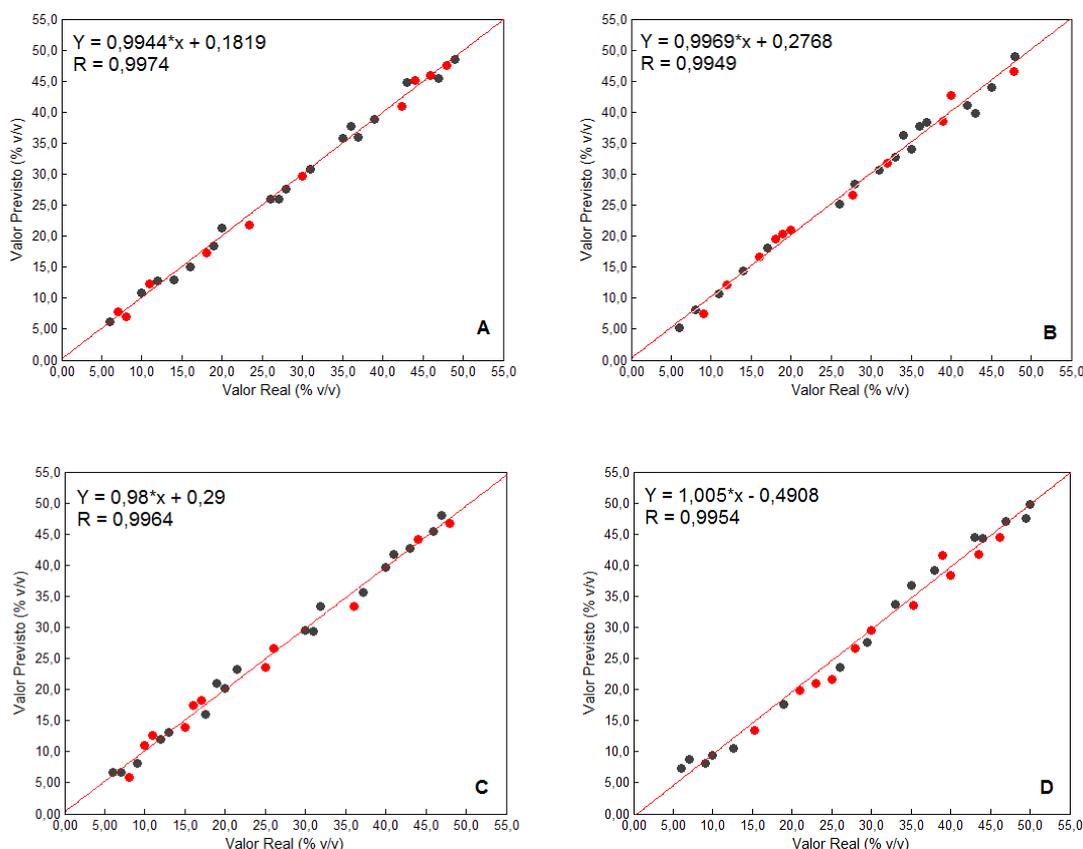
O autoescalamento foi o pré-processamento selecionado para a previsão dos teores dos solventes na gasolina. O teste *F* (Tabela 4.7) mostrou que existe diferença significativa entre os valores de *RMSEC* obtidos pelos dados centrados na média e autoescalados para os solventes querosene e solvente de borracha. O mesmo teste mostrou que não existe diferença significativa entre os pré-processamentos na previsão dos teores de aguarrás e thinner. Resolveu-se utilizar o autoescalamento nesta etapa do trabalho, pois os resultados obtidos utilizando-se curvas de destilação nas previsões de propriedades físico-químicas da gasolina automotiva indicaram que este é o melhor pré-processamento [28,54].

A avaliação da exatidão do método proposto foi realizada utilizando-se o *RMSEP*, cujos valores variaram de 0,85 a 1,7, menores que os obtidos por Teixeira *et al.* [23], o que demonstra a exatidão da metodologia proposta.

**Tabela 4.7:** Valores do parâmetro  $F$  para a comparação dos valores de ( $RMSEC$ ) dos modelos de calibração.

<b>Adulterante</b>	<b><math>F</math> calculado</b>
Aguarrás (A)/Aguarrás (CM)	1,69
Querosene (CM)/Querosene (A)	3,34
Solvente de Borracha (CM)/Solvente de Borracha (A)	3,04
Thinner (CM)/Thinner (A)	1,61
<b><math>F</math> Tabelado = 2,17</b>	

Coeficiente de correlação,  $R$ , foi utilizado para avaliar o ajuste dos dados. A Figura 4.12, mostra o ajuste entre esses valores para as amostras do conjunto de calibração e para as amostras do conjunto de validação. O ajuste obtido variou de 0,9949 a 0,9974. Os quatro modelos apresentaram alta correlação entre os valores reais e previstos, ou seja, obteve-se um elevado ajuste entre eles ( $R$  maior que 0,99), sendo a maior delas obtida na previsão dos teores de querosene.



**Figura 4.12:** Valor real *versus* valor previsto na previsão dos teores de solventes na gasolina. A) Querosene, B) Aguarrás, C) Solvente de Borracha e D) Thinner. Amostras do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

#### 4.4. Conclusões

Este estudo mostrou que o uso das curvas de destilação associadas com PCA e PLS-DA possibilitou a discriminação de amostras adulteradas e não adulteradas, bem como na distinção de amostras não adulteradas e adicionadas com solventes como thinner, solvente de borracha, aguarrás e querosene. De todos os modelos construídos, o menor percentual de acerto obtido pelo método PLS-DA foi de 97% na classificação de amostras

não adulteradas e adicionadas com diferentes solventes. Os resultados obtidos neste trabalho foram melhores que os obtidos por Pereira et al. [30], utilizando LDA e espectros de infravermelho.

A utilização do PLS possibilitou a previsão do teor de adulterantes na faixa de 5 a 50% (v/v) com baixos valores de *RMSEC* e *RMSEP* quando comparados a outros métodos. A grande vantagem deste trabalho em relação aos outros existentes na literatura [23], utilizando outras técnicas analíticas, é a possibilidade do aproveitamento dos resultados das curvas de destilação das análises de rotina, não havendo a necessidade de novos ensaios [23,30].

A avaliação da exatidão do método obtida na previsão dos teores de solventes foi maior que a encontrada utilizando outras técnicas analíticas reportadas na literatura [23]. Além disso, os modelos apresentaram bom ajuste com alta correlação entre os valores reais e previstos.

Pode-se concluir também que a metodologia proposta pode ser implementada para agilizar o processo analítico, já que é possível prever quais amostras apresentam adulteração, sendo necessária a realização do teste de marcador apenas para a comprovação. Este método trará grandes benefícios, uma vez que auxiliará em processos de fiscalização e monitoramento da qualidade da gasolina automotiva, somado ao seu baixo custo.

*Capítulo V*

*Previsão da Octanagem na*

*Gasolina*

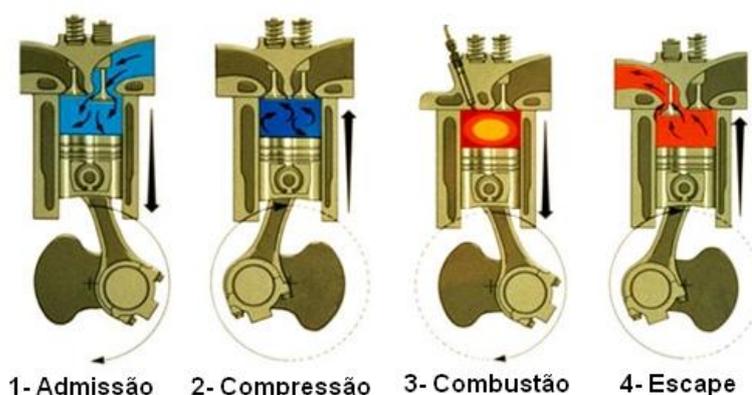
## 5.1. Introdução

A octanagem da gasolina em níveis abaixo da legislação tem sido uma das maiores causas de não conformidade, segundo o PMQC-ANP [5], chegando a 3,9% das amostras analisadas em 2011.

A octanagem constitui um dos principais parâmetros no controle de qualidade da gasolina, fornecendo uma indicação da resistência à auto-ignição, em comparação com uma mistura contendo iso-octano (ao qual é atribuído um número de octano igual a 100) presente em uma mistura com n-heptano (número de octano igual a zero) [3].

A avaliação da octanagem da gasolina é importante para garantir que o produto atenda às exigências dos motores no tempo de compressão e início da expansão (quando ocorrem aumentos de pressão e de temperatura) sem entrar em auto-ignição [3].

Os motores dos veículos que utilizam como combustível a gasolina são motores de explosão ou combustão interna, e seguem um ciclo denominado por Ciclo de Quatro Tempos ou Ciclo de Otto [83]. Nesses motores, a queima da mistura ar combustível é efetuada no interior de uma câmara de combustão (cilindro), cujo arranjo mais comum é a disposição dos cilindros em linha [84]. O ciclo Otto divide-se em fases distintas, que são denominadas tempos, e será descrito a seguir: 1 - Admissão, 2 - Compressão, 3 - Combustão e 4 - Escape (Figura 5.1).



**Figura 5.1:** Funcionamento do motor de quatro tempos [85].

No primeiro estágio, a admissão, o pistão desce, aspirando uma mistura de ar e combustível. No segundo tempo do ciclo, a compressão, o pistão sobe, comprimindo esta mistura, quando então, uma faísca elétrica é disparada, inflamando-a. A combustão que se segue produz uma força que empurra o pistão para baixo, completando o terceiro estágio. No quarto e último estágio, a válvula de descarga se abre, e os gases da combustão, que ainda estão a certa pressão começam espontaneamente a sair. Devido à inércia do pistão, ele é capaz de retornar, expulsando assim, o resto dos gases queimados [86]. A execução sincronizada dessas quatro etapas pelos cilindros, nos quatro tempos distintos, proporciona o movimento do veículo.

Para cada projeto de motor tem-se o momento ideal para a ocorrência do centelhamento da vela de ignição. Logo após o centelhamento, ocorre a formação de uma frente de chama que se propaga através da câmara de combustão, queimando o combustível e provocando um substancial aumento da pressão e da temperatura. Estes aumentos de pressão e temperatura devem ser absorvidos pela gasolina sem entrar em auto-ignição. Se a gasolina não corresponder a esta exigência, ela se inflamará espontaneamente, criando uma nova frente de chama que se propagará e se chocará com a frente de chama inicialmente gerada pela vela de ignição [3,87,88]. Este choque gera um ruído conhecido como “batida de pino”. Além de aumentar o ruído produzido pelo veículo, a auto-ignição pode vir a causar sérios danos aos motores como: desgastes, perda de potência, além do aumento do consumo de combustível [3]. Isto ocorre porque parte da energia liberada pela gasolina deixa de ser aproveitada para a geração de força no motor e se perde como ondas de choque descontroladas [3].

A octanagem é afetada principalmente pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, isoparafinas, olefinas e aditivos como etanol e ésteres [89]. A estrutura química dos hidrocarbonetos presentes na gasolina tem enorme influência na tendência à detonação. Parafinas muito ramificadas, olefinas e aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) são muito resistentes à auto-detonação e, inversamente, parafinas de cadeias longas com menos ramificações e olefinas, com mais de quatro átomos de carbono, são mais

suscetíveis aos fenômenos de auto-detonação [83].

Diferentes métodos são utilizados para determinar a octanagem da gasolina, que simulam necessidades específicas dos motores, sendo o Motor Octane Number (MON) [90], Research Octane Number (RON) [9] e o Índice Anti-Detonante (IAD) [91] os principais.

O método MON [90] avalia a resistência da gasolina à detonação quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas, como acontece nas subidas de ladeira com marcha reduzida e velocidade alta e nas ultrapassagens [3]. Para a gasolina automotiva brasileira, a ANP estabelece um valor mínimo de 82,0 para MON [7].

O método RON [5] avalia a resistência da gasolina à detonação sob condições mais suaves de trabalho e uma rotação menor do que aquela avaliada pelo MON como ocorre, por exemplo, ao sair com o veículo em um sinal. O parâmetro RON não faz parte da especificação brasileira da gasolina automotiva destinada aos postos, constando apenas nas especificações da gasolina padrão usada para a homologação de motores [5].

Em se tratando de gasolina Premium é adotado ao invés da octanagem MON ou RON, o IAD como representativo do desempenho antidetonante do combustível. Dependendo do projeto do motor e das condições em que ele opera, o desempenho antidetonante do combustível pode ser melhor representada em alguns casos, pela octanagem MON, e em outros, pela octanagem RON. Com o IAD, estima-se o desempenho antidetonante para um universo mais amplo de veículos, o que o coloca em vantagem em relação à octanagem MON ou RON, separadamente. O IAD é calculado em conformidade com a norma ASTM D4814 [91], que o define como a média aritmética dos valores de RON e MON, sendo estabelecido um valor mínimo de 87,0 [3].

A medida da octanagem é feita em motores especiais (*CFR Cooperative Fuel Research*), monocilíndricos de razão de compressão variável, equipados com a instrumentação necessária e montados numa base estacionária [92]. Os testes realizados nesses motores são feitos utilizando os procedimentos das normas ASTM D2700 ou ASTM D2699, conforme o método a ser realizado: RON ou MON, respectivamente.

O procedimento usado na determinação de MON e RON é a razão de compressão. Os valores do índice de detonação são estabelecidos a partir de padrões analisados (utilizando um combustível padrão de tolueno misturado a heptano e iso-octano), conforme a faixa de octanagem próxima da amostra a ser analisada e os vários parâmetros do motor ajustados de acordo com as indicações do método em uso (Tabela 5.1).

**Tabela 5.1:** Condições de teste (MON e RON) para o motor CFR.

<b>Condições de teste do motor</b>	<b>MON</b>	<b>RON</b>
<b>Velocidade de rotação</b>	900 ± 9 rpm	600 ± 6 rpm
<b>Temperatura de admissão do ar</b>	38 ± 2,8 °C	52 ± 1 °C
<b>Temperatura de admissão da mistura</b>	149 ± 1 °C	sem pré-aquecimento do combustível
<b>Temperatura refrigerante (°C)</b>	100	100
<b>Temperatura do óleo (°C)</b>	57	57
<b>Volume de amostra</b>		500 mL
<b>Tempo de ensaio</b>		30 minutos

Após todas as condições serem estabelecidas, realiza-se a leitura da amostra e dos combustíveis de referência. Na última etapa, por interpolação dos valores médios de intensidade de detonação dos três combustíveis, calcula-se o valor da octanagem da amostra, que deverá se encontrar entre os valores de octanagem do primeiro combustível de referência e do segundo combustível de referência. [90,9].

Apesar da ampla utilização dos testes de motor, há um consenso geral relativo a alguns problemas intrínsecos a eles: os motores padrão utilizados são extremamente caros, grandes quantidades dos padrões de iso-octano e n-heptano e das amostras são gastas (aproximadamente 500 mL por ensaio), os motores são ruidosos, produzem gases de exaustão, requerem frequentes períodos de limpeza e manutenção, a análise é lenta (aproximadamente 30 minutos por amostra) e a automação é impossível [3]. Por estas

razões, várias metodologias alternativas como espectroscopia dielétrica, espectros de FT-NIR combinados a técnicas quimiométricas, vêm sendo testadas para a determinação de MON e RON [19,20,93]. Uma alternativa comercialmente disponível são os analisadores automáticos de gasolina, baseados na espectrometria no infravermelho médio em conjunto com a calibração multivariada [57].

A calibração multivariada associada à análise por infravermelho pode ser utilizada para determinar características físicas ou químicas de diferentes materiais. Os espectros obtidos para um conjunto de amostras de calibração de referência e os seus valores de concentração ou da propriedade de interesse são correlacionados para a obtenção de um modelo de calibração multivariada. O resultado deste modelo é aplicado para análise de espectros de amostras não conhecidas para fornecer uma estimativa da concentração do componente ou os valores da propriedade da amostra desconhecida. Regressão Linear múltipla (MLR), regressão por componentes principais (PCR), e por quadrados mínimos parciais (PLS) são exemplos de técnicas matemáticas multivariadas que são comumente usadas para o desenvolvimento do modelo de calibração. Além disto, testes estatísticos são aplicados para detectar “*outliers*” durante o desenvolvimento do modelo de calibração [56].

A literatura descreve vários métodos que utilizam a calibração multivariada associada a diferentes técnicas, como o infravermelho e a cromatografia gasosa, para previsão de várias propriedades dos combustíveis automotivos como massa específica [94,95], frações de destilação [94], octanagem [96], aromáticos [15], MON e RON [15,97]. A Tabela 5.2 mostra os valores de *RMSEC* e *RMSEP* obtidos na literatura nas previsões de MON e RON.

Tendo como objetivo a simplificação do processo analítico, reduzindo-se o número de ensaios para a avaliação de sua qualidade, além dos custos, esta etapa do trabalho descreve a utilização das curvas de destilação, obtidas segundo a ASTM D86 [55], um ensaio rotineiro em laboratórios de análise de combustíveis, em conjunto com a calibração multivariada PLS na determinação dos parâmetros MON e RON,

comparando os resultados aos obtidos por um analisador automático comercial baseado na espectrometria no infravermelho médio. O uso das destilações manuais e a posterior identificação dos componentes presentes em cada fração da destilação, por espectrometria no infravermelho e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, têm como intuito compreender as relações existentes entre os hidrocarbonetos e as frações mais importantes para a determinação de MON e RON.

**Tabela 5.2:** Valores de *RMSEC* e *RMSEP* obtidos na literatura nas previsões de MON e RON por diferentes técnicas analíticas.

<i>Técnica Analítica</i>	<i>RMSEC</i>		<i>RMSEP</i>		REF
	MON	RON	MON	RON	
Cromatografia Gasosa	0,6	0,8	0,7	1,0	[15]
FT-Raman	-	-	0,415	0,535	[22]
FT-NIR	-	0,33	-	-	[27]
FT-NIR	0,383	0,355	-	-	[98]

## 5.2. Parte experimental

Um total de 300 amostras de gasolina C aditivada e comum foram utilizadas para a construção dos modelos PLS. Estas amostras são oriundas de cinco refinarias, proporcionando gasolinas com características distintas, com teores alcoólicos na faixa de 19 a 33% (v/v) e valores de MON de 81,6 a 83,2 e os valores de RON de 97,4 a 101,4. Destas amostras, 150 foram utilizadas na previsão de MON e outras 150 para previsão de RON. Cada um desses conjuntos foi dividido em outros dois subconjuntos com 100 amostras para a calibração e 50 para a validação. Esta separação foi realizada para cada uma das propriedades separadamente, utilizando-se o algoritmo *Kennard-Stone* [49].

### 5.3. Resultados e discussão

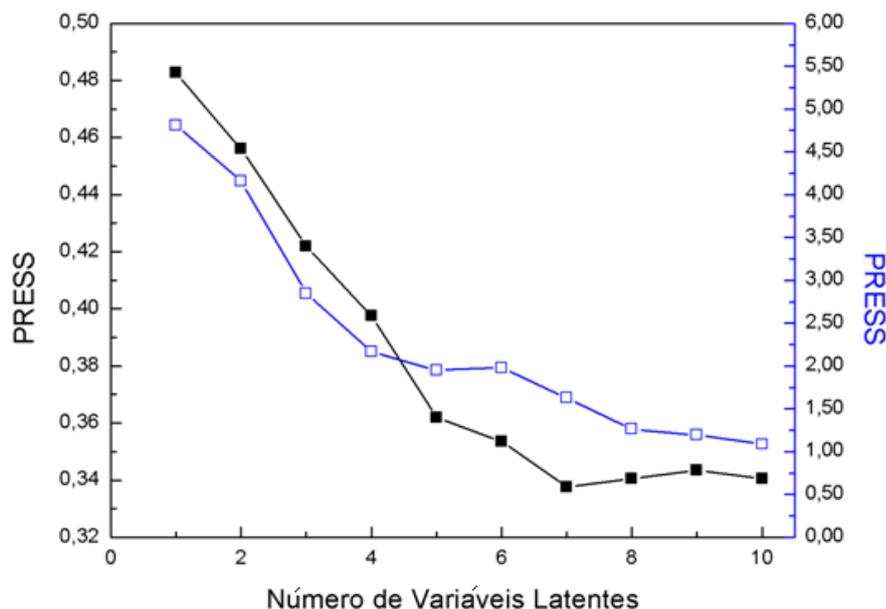
#### 5.3.1. Previsão de MON

Na previsão de MON aplicou-se o pré-processamento na matriz  $\mathbf{X}$  e o vetor  $\mathbf{y}$  de calibração através de autoescalamento e centralização dos dados na média e posteriormente os dados foram tratados por PLS. Em seguida, foi avaliado o número de variáveis latentes a serem utilizadas em cada modelo PLS a partir do *PRESS* (exibido no conjunto de calibração). O número de variáveis latentes selecionadas na construção dos modelos foi a que obteve o menor valor de *PRESS* [45].

A Figura 5.2 mostra o comportamento do *PRESS* para o conjunto de calibração em função do número de variáveis latentes utilizadas nos modelos em que os dados foram autoescalados e centrados na média. Para o modelo cujos dados foram centrados na média, sete variáveis latentes foram selecionadas, e para o modelo em que os dados foram autoescalados, oito variáveis latentes foram utilizadas. Para cada caso, a partir do teste *F*, verificou-se que não existe diferença significativa a 95% entre os valores de *PRESS* utilizando-se mais variáveis.

O número de variáveis latentes selecionado neste trabalho foi maior que o utilizado em outros estudos na previsão de MON. O comportamento das curvas de destilação é muito distinto do comportamento de espectros de infravermelho e cromatogramas (muito utilizados em previsões de propriedades da gasolina). As temperaturas das frações destiladas obtidas a partir da destilação ASTM D86 são uma consequência das misturas de hidrocarbonetos de cada fração contendo vários hidrocarbonetos que não são totalmente separados de uma fração para outra, fazendo com que mais variáveis sejam necessárias para a explicação da propriedade estudada.

Sete variáveis explicaram 98,0% da variância em  $\mathbf{X}$  e 94,5% da variância em  $\mathbf{y}$  para dos dados centrados na média. Oito variáveis explicaram 98,2% nos dados autoescalados da variância em  $\mathbf{y}$  e 99,0% da variância em  $\mathbf{X}$ .



**Figura 5.2:** Valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão de MON para os dados autoescalados (□) e centrados na média (■).

Após a seleção do número de variáveis latentes a serem utilizadas, realizou-se o cálculo do *RMSEC* para os modelos centrados na média e autoescalados. O modelo mais adequado para previsão dos valores de MON da gasolina foi escolhido para o que alcançasse menor valor de *RMSEC*. A Tabela 5.3 mostra os valores de *RMSEC* obtidos a partir dos valores reais e previstos para os modelos de calibração.

A Tabela 5.3 mostra que após os dados serem autoescalados o valor de *RMSEC* resultante (0,051) foi menor que o valor obtido após os dados serem centrados na média (0,090). Tal fato foi confirmado pelo teste *F*, a 95% de confiança, para a previsão de MON, com  $F_{calc}(3,11)$  superior ao  $F_{tab}(1,40)$ .

O resultado anterior é uma consequência da modificação provocada pelos pré-processamentos nas curvas de destilação. O autoescalamento proporciona um maior nivelamento dos dados dando o mesmo peso às variáveis. Por outro lado, erros um pouco maiores foram encontrados centrando os dados na média. Isto porque após centrar os dados, a matriz terá valores positivos e negativos, e o novo valor da temperatura média para todas as amostras em cada percentual recuperado será igual a zero. Assim, as posições

relativas dos dados não alteram, havendo apenas o deslocamento da origem do novo sistema de coordenadas para a centróide dos dados e o peso das variáveis não é o mesmo.

**Tabela 5.3:** Valores de *RMSEC* obtidos para diferentes modelos construídos na determinação de MON da gasolina e dos valores de  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$ .

<b>Pré-processamento e normalização</b>	<b><i>RMSEC</i></b>
<b>Dados autoescalados</b>	0,051
<b>Dados centrados na média</b>	0,090
$F_{cal}$	3,11
$F_{tab}$	1,40

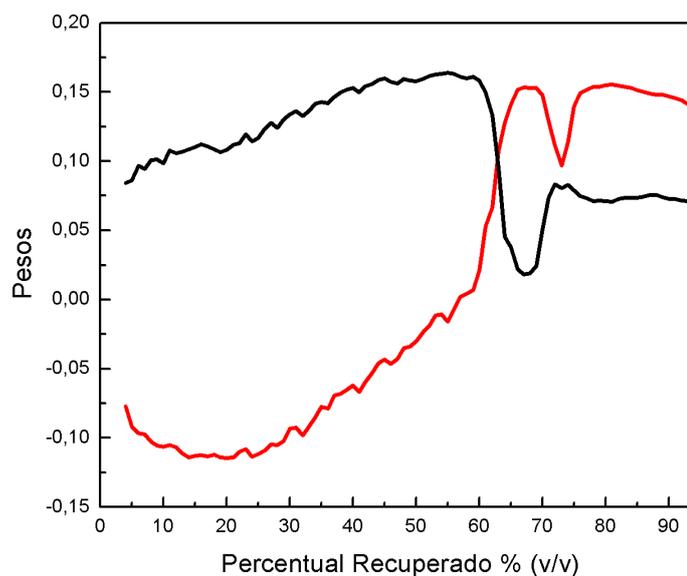
Testes realizados utilizando-se dados puros não se mostraram eficientes na previsão de MON provavelmente devido ao maior peso dado às variáveis nas frações finais da curva. Isto porque as frações finais apresentam as maiores temperaturas e percentuais recuperados, fazendo com que as variáveis realmente importantes no restante da curva fiquem ocultas.

Após a seleção das melhores condições para a previsão de MON (escolha do pré-processamento mais adequado e construção dos modelos), construiu-se o gráfico dos pesos para avaliação das variáveis mais importantes nas previsões desta propriedade.

A Figura 5.3 indica as variáveis mais importantes na previsão de MON. A primeira variável latente explicou 37 % da variância em  $\mathbf{X}$  e, a segunda explicou 47%.

Ao contrário de outros trabalhos [22,27,98], neste caso a variância explicada em  $\mathbf{X}$  na segunda variável latente foi maior que a primeira. Isto é possível, pois no PLS não necessariamente a primeira variável latente deve conter a maior variância explicada que a segunda, etc. Isto porque o que se busca no PLS é uma relação entre a matriz de dados  $\mathbf{X}$  e o vetor  $\mathbf{y}$ , ao contrário de outras, como a PCR, que decompõe somente a matriz  $\mathbf{X}$  sem levar em consideração informações do vetor  $\mathbf{y}$ .

A Figura 5.3 indica que na primeira variável latente as frações mais importantes para a determinação de MON compreendem o intervalo de 60 a 93% (v/v) e, para a segunda variável latente, o intervalo de 40 a 60% (v/v).



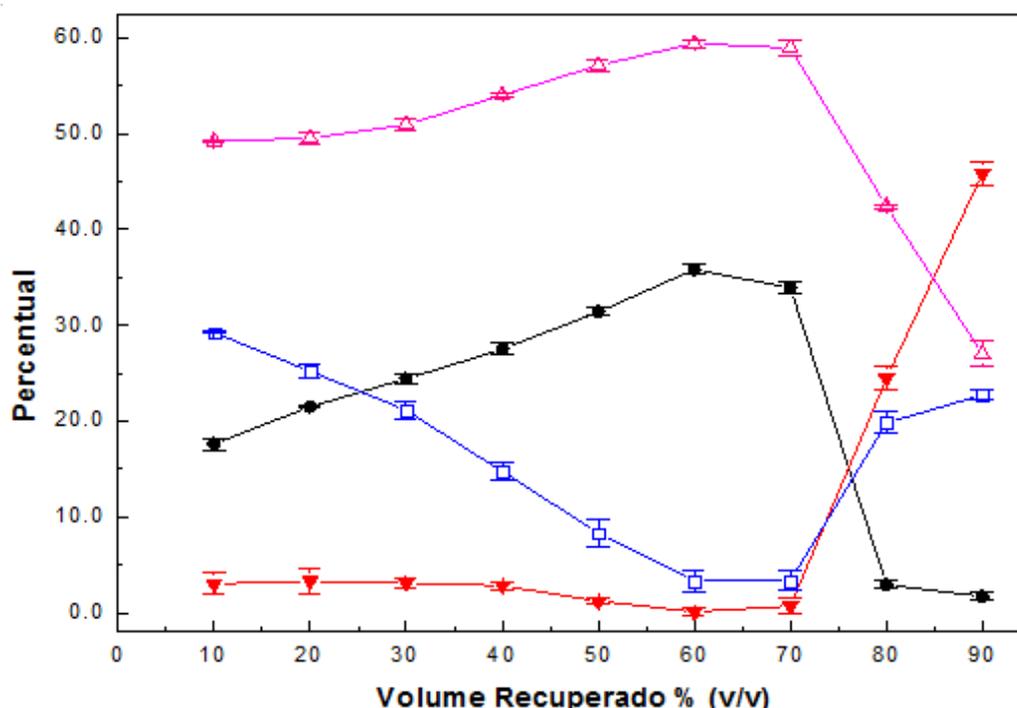
**Figura 5.3:** Gráfico dos pesos obtido na determinação de MON para a primeira e segunda variáveis latentes. (—) VL1 com 37,0 % de variância explicada; (—) VL2 com 47,0 % da variância explicada.

A discussão a seguir justifica a importância das variáveis nos intervalos 60 a 93% (v/v) e, para a segunda variável latente, o intervalo de 40 a 60% (v/v) na previsão de MON.

Estas observações podem ser explicadas com a análise das Figuras 5.4 e 5.5, que correspondem aos teores de hidrocarbonetos e valores de MON em cada fração da destilação obtidas pelo analisador portátil de gasolina, respectivamente, bem como resultados de dados cromatográficos que mostram a existência de hidrocarbonetos com maiores valores de MON (Figura 5.6 e Tabela 5.4).

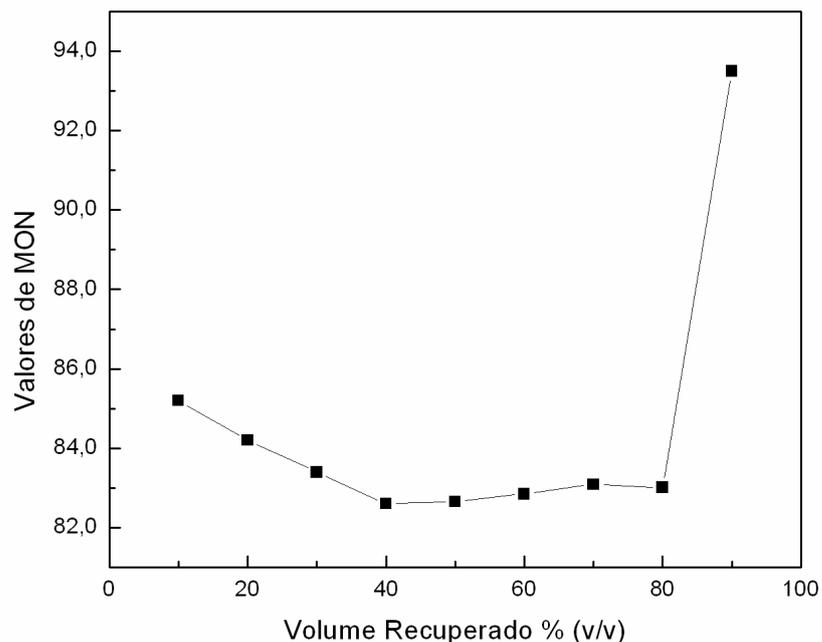
A Figura 5.4 mostra a composição das frações destiladas obtidas pelo espectrômetro comercial. No intervalo de 10 a 40% (v/v), os teores de parafinas (com baixos valores de MON) estão em quantidades mais elevadas que as olefinas e etanol (com valores

mais altos de MON) [99,100], indicando que as parafinas têm maior influência nos valores de MON neste intervalo.



**Figura 5.4:** Percentual dos diferentes hidrocarbonetos presentes nas frações destiladas de uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol. (□) olefinas, (▼) aromáticos, (●) etanol (△) parafinas.

A Figura 5.5 mostra os valores de MON obtidos pelo espectrômetro comercial para as diferentes frações de uma gasolina com 25% (v/v) de etanol. Observa-se que os valores de MON diminuem de maneira significativa entre as frações 10 a 40% (v/v), coincidindo com o intervalo correspondente aos maiores pesos negativos na primeira variável latente (Figura 5.3). No intervalo seguinte, de 40 a 80% (v/v) os valores de MON permanecem aproximadamente constantes e coincidem com os maiores pesos positivos na primeira e segunda variáveis latentes. Em seguida, ocorre um aumento dos valores de MON entre 80 e 90% (v/v), coincidente com os maiores pesos positivos na primeira variável latente.



**Figura 5.5:** Valores de MON para as diferentes frações da destilação de uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol.

A explicação do comportamento observado nas variações dos valores de MON foi investigada avaliando a composição das frações destiladas utilizando-se GC/MS. A Figura 5.6 e a Tabela 5.4 mostram os componentes presentes nas frações destiladas da gasolina C, bem como seus respectivos tempos de retenção. Em alguns picos só foi possível verificar a classe à qual o hidrocarboneto pertence, devido à grande similaridade existente entre os componentes sugeridos pela biblioteca.

A partir dos resultados obtidos por GC/MS, observou-se que até a fração 40% (v/v) existe a presença de parafinas ramificadas (como o 3-meti-1-pentano e 3,3,4-trimetilhexano) e também a presença de lineares (hexano), cujos valores de MON são muito baixos [99,100], o que explica os pesos negativos para essas variáveis (Figura 5.3).

**Tabela 5.4:** Compostos presentes nas frações da destilação da gasolina C e tempos de retenção.

	<b>Composto</b>	<b>t<sub>r</sub></b> <b>(min)</b>		<b>Composto</b>	<b>t<sub>r</sub></b> <b>(min)</b>
<b>1</b>	Etanol	14,3	<b>20</b>	1,3-dimetilciclopentano	31,2
<b>2</b>	3-etil-2,2-dimetilpentano	15,4	<b>21</b>	olefina	33,0
<b>3</b>	1,2-dimetilciclopropano	16,1	<b>22</b>	metilciclohexano	34,7
<b>4</b>	2-metil-1-buteno	16,4	<b>23</b>	Parafina	35,6
<b>5</b>	olefina	16,7	<b>24</b>	Parafina	36,4
<b>6</b>	2-penteno	17,1	<b>25</b>	1,3,5-cicloheptatrieno	37,5
<b>7</b>	olefina	17,6	<b>26</b>	2,5-dimetiloctano	38,3
<b>8</b>	olefina	17,9	<b>27</b>	Parafina	39,0
<b>9</b>	ciclopenteno	20,2	<b>28</b>	1,2-dimetilciclohexano	39,5
<b>10</b>	1,3-metilciclopentano	22,5	<b>29</b>	3-metilnonano	43,3
<b>11</b>	2-metil-1-penteno	22,9	<b>30</b>	etilbenzeno	45,0
<b>12</b>	hexano	23,9	<b>31</b>	1,3-dimetilbenzeno	46,0
<b>13</b>	olefina	24,8	<b>32</b>	2,4,6-trimetiloctano	48,2
<b>14</b>	3-metil-1-penteno	25,6	<b>33</b>	propilbenzeno	51,6
<b>15</b>	metilciclopentano	26,3	<b>34</b>	1-etil-3-metilbenzeno	52,0
<b>16</b>	4-metilciclopentano	28,3	<b>35</b>	1,2,4-trimetilbenzeno	52,5
<b>17</b>	benzeno	29,3	<b>36</b>	1,2,3- trimetilbenzeno	53,2
<b>18</b>	olefina	29,9	<b>37</b>	1,4-dietilbenzeno	57,9
<b>19</b>	3,3,4-trimetilhexano	30,5	<b>38</b>	1,3-ciclopentadieno	59,6

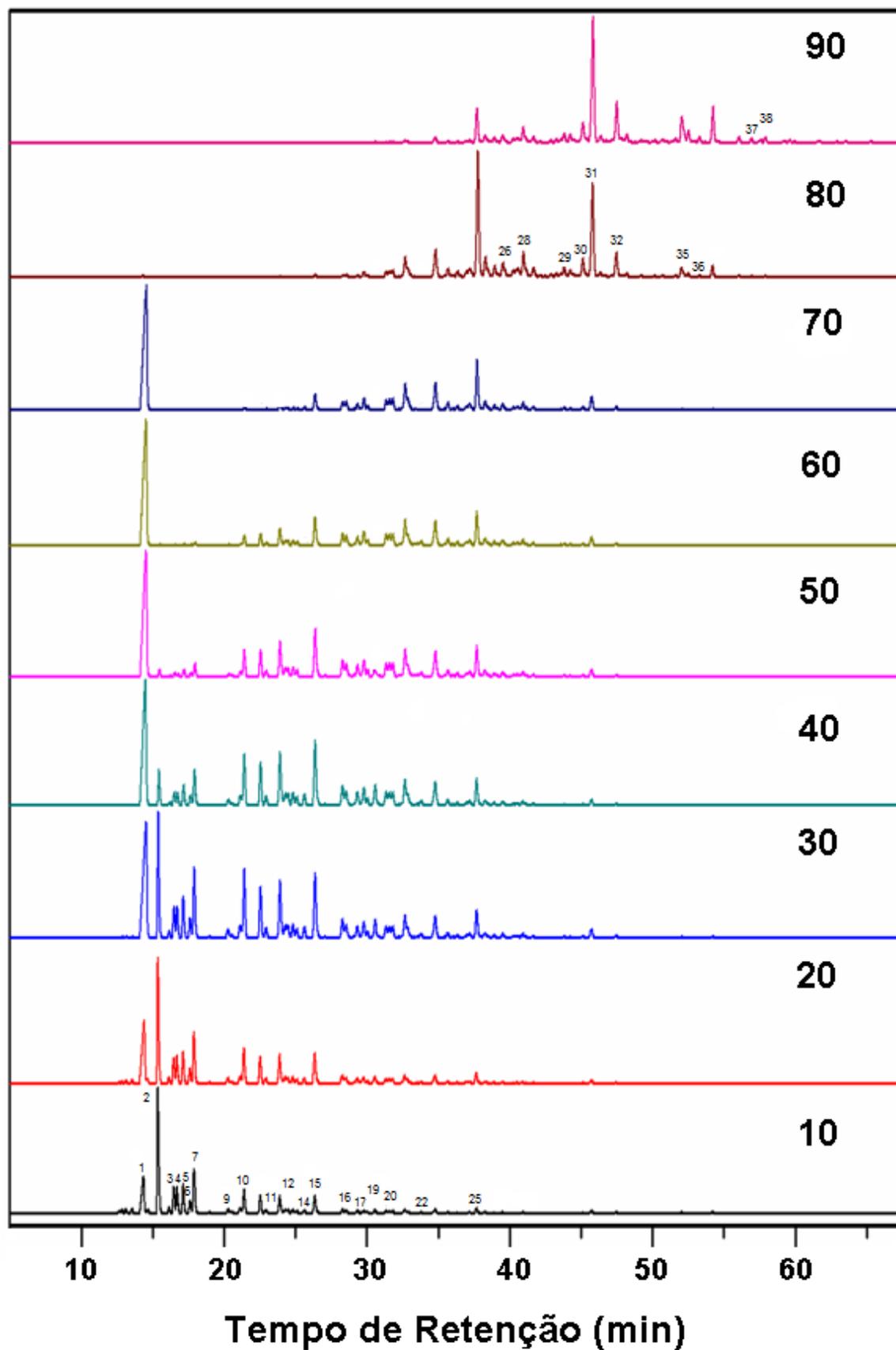


Figura 5.6: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) das frações destiladas da gasolina C.

A Figura 5.4 mostra que no intervalo de 40 a 60% (v/v) os teores de parafinas (obtidos pelo analisador portátil de gasolina) ainda são superiores aos demais componentes enquanto o etanol permanece constante. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa (Figura 5.6) mostraram que até a fração 60% (v/v) observou-se a presença de hexano e ao mesmo tempo parafinas cíclicas de cinco a seis átomos de carbono (como metilciclohexano e 1,3-metilciclopentano) que apresentam altos valores de MON [99,100]. Este intervalo apresenta altos pesos positivos devido à presença de parafinas cíclicas que compensam os baixos valores de MON das parafinas lineares.

No intervalo de 60 a 70% (v/v), a Figura 5.4 mostra que os teores de etanol e, principalmente, parafinas, ainda são elevados, porém, não apresentam variações significativas. Os altos pesos positivos desse intervalo se devem às parafinas cíclicas que persistem até a fração 80% (v/v).

Era de se esperar que o valor de MON na fração 80% (v/v) fosse mais elevado, devido à presença dos hidrocarbonetos aromáticos. Porém, nesta fração, existem também hidrocarbonetos saturados de oito a nove átomos de carbono (como o 2,5-dimetiloctano e 3-metilnonano), que possuem valores muito baixos de MON [89]. A partir dessa fração, os teores de parafinas diminuem, paralelamente ao aumento significativo dos teores de aromáticos. Nessa faixa aparecem hidrocarbonetos: 1,3 dimetilbenzeno, 1-etil-3-metilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e 1,3-dietilbenzeno) e olefinas cíclicas (como o cicloheptatrieno), que possuem valores de MON mais elevados que os demais hidrocarbonetos [83,100].

O regime de rotação do motor no ensaio para determinação de MON exige condições severas de operação, como a utilização de altas temperaturas e maior rotação do motor [3]. As regiões de maior contribuição positiva neste modelo apresentam componentes como parafinas cíclicas, etanol, aromáticos e olefinas que suportam essas condições por mais tempo devido a seus elevados valores de MON. Este fator está relacionado à maior estabilidade dos compostos existentes nestas frações [101], evitando que a gasolina se inflame espontaneamente.

Após a estimativa do tipo de pré-processamento, da escolha do número de variáveis latentes e do estudo das regiões da curva mais importantes na previsão de MON, realizou-se a validação do método proposto.

### 5.3.1.1. Avaliação do método proposto

O parâmetro utilizado para avaliar a exatidão do modelo foi verificado a partir do cálculo do *RMSEP*.

Observar-se pela Tabela 5.5 que o uso de curvas de destilação proporcionou um modelo para a previsão de MON da gasolina automotiva com menor valor de *RMSEP* (0,063) comparado aos valores encontrados na literatura [15,19,21] utilizando técnicas espectrométricas. Mesmo utilizando curvas de destilação de amostras de gasolinas de diferentes origens, o resultado apresentado indicou que a metodologia proposta para a previsão de MON é bastante eficiente.

**Tabela 5.5:** Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas obtidas na literatura e pelo método proposto na previsão de MON de gasolina utilizando calibração multivariada PLS.

Técnica Analítica	<i>RMSEP</i>	REF
Curvas de destilação	0,063	[54]
Cromatografia gasosa	0,80	[15]
MIR	0,31	[21]
Espectroscopia dielétrica	1,65	[19]

É provável que o valor de *RMSEP* tenha sido muito mais baixo que os obtidos na literatura devido à impossibilidade de se obter um conjunto de amostras que apresentasse uma ampla faixa para os valores de MON. Isto em decorrência das amostras utilizadas

neste trabalho serem provenientes do PMQC-ANP, gasolinas comercializadas em postos revendedores na região leste do Estado de Minas Gerais, que apesar de serem originárias de cinco refinarias diferentes, não possuem uma faixa muito ampla de valores de MON.

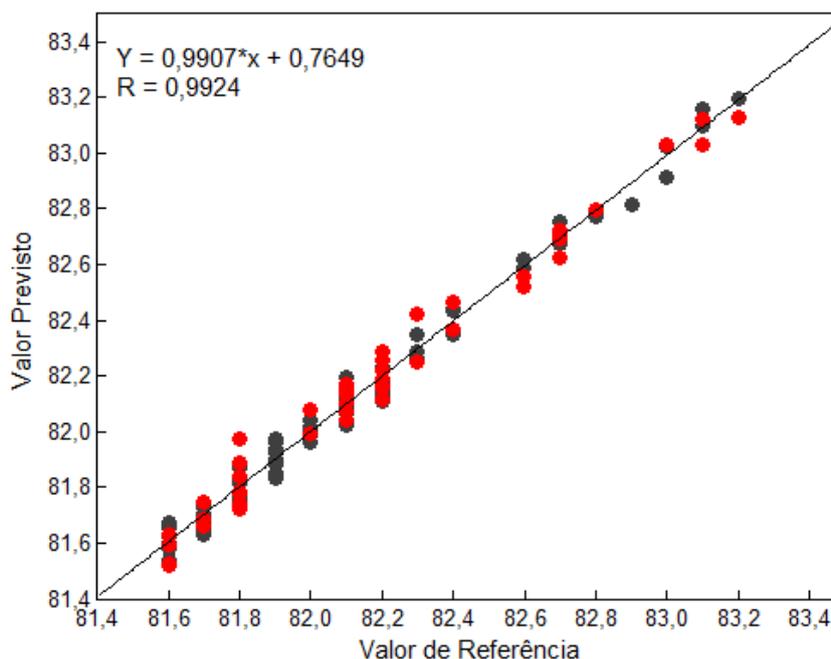
Para avaliar a exatidão do método foi realizada uma comparação entre os resultados obtidos pelo método proposto e o espectrômetro comercial, usando teste  $t$  [62]. O valor de  $t_{tab}$  foi 1,98, enquanto que o valor obtido de  $t_{cal}$  foi  $2,4 \times 10^{-4}$ , menor que o valor de  $t_{tab}$ , a um nível de 95% de confiança, mostrando que não existe diferença significativa entre o modelo PLS baseado nas curvas de destilação e o espectrômetro infravermelho comercial, comprovando a exatidão do método proposto.

A precisão do método proposto foi avaliada pelo cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade. Tabela 5.6 apresenta os valores de repetitividade e reprodutibilidade, obtidos pelo método proposto e os limites máximos determinados pela ASTM D2700. Os valores indicam que a repetitividade e a reprodutibilidade obtida pelo método proposto foram menores que os máximos permitidos pela norma, mostrando demonstrando precisão da metodologia proposta.

**Tabela 5.6:** Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação de MON.

Parâmetro	MON
Repetitividade (método proposto)	0,10
Reprodutibilidade (método proposto)	0,11
Repetitividade Máxima (método padrão)	0,20
Reprodutibilidade Máxima (método padrão)	0,90

O ajuste dos dados foi avaliado a partir da comparação entre valores de MON reais e previstos pelo método proposto. O modelo apresentou uma alta correlação ( $R = 0,9924$ ) entre os valores reais e previstos, como mostrado na Figura 5.7, tanto para o conjunto de calibração quanto para a validação.

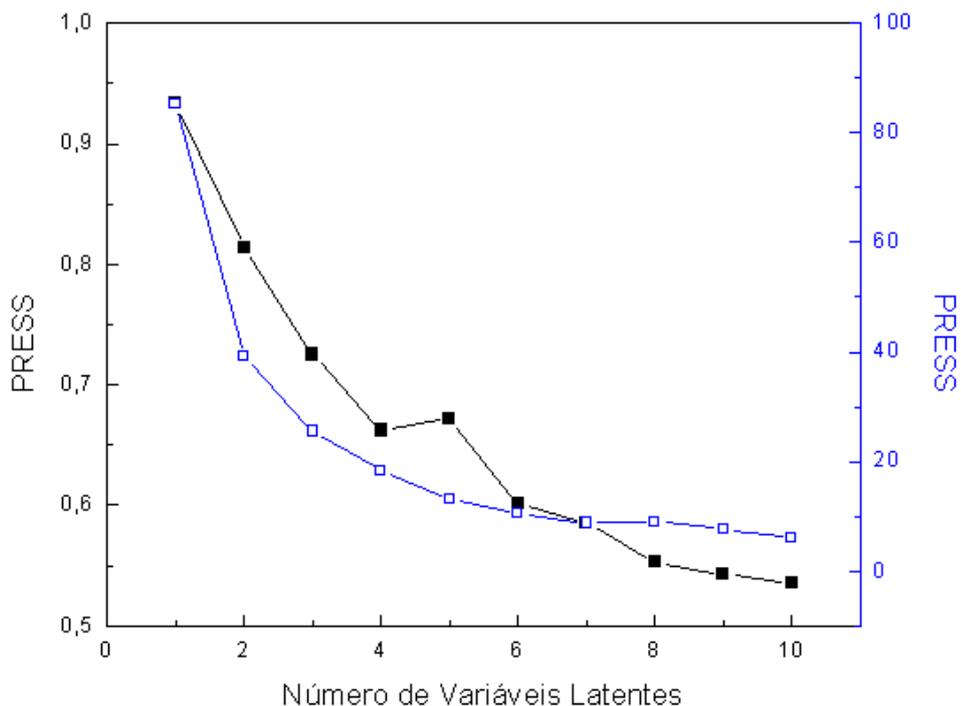


**Figura 5.7:** Valor de referência versus valor previsto na determinação de MON do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

### 5.3.2. Previsão de RON

De maneira análoga à previsão de MON, para o RON aplicou-se o pré-processamento na matriz  $X$  de calibração e o vetor  $y$  por meio de autoescalamento e centralização dos dados na média e tratados por PLS. O número de variáveis latentes utilizado no modelo PLS foi determinado a partir do *PRESS* exibido no conjunto de calibração, sendo selecionada a quantidade de variáveis latentes correspondente ao menor valor de *PRESS* na construção dos modelos [45].

A Figura 5.8 mostra o comportamento do *PRESS* para o conjunto de calibração em função do número de variáveis latentes utilizadas nos modelos em que os dados foram autoescalados e centrados na média. O teste *F* aplicado aos valores de *PRESS* indicou que ambos os modelos devem ser construídos utilizando dez variáveis latentes, uma vez que existe diferença significativa entre os valores de *PRESS* utilizando-se menos variáveis.



**Figura 5.8:** Valores de *PRESS* versus número de variáveis latentes na previsão de MON para os dados centrados na média (■) e autoescalados (□).

Dez variáveis latentes explicaram 96,0% da variância em **X** e 94,3% da variância em **y** para os dados centrados na média e 99,1% da variância em **X** e 99,5% da variância em **y** nos dados autoescalados.

Após a seleção do número de variáveis latentes a serem utilizadas o parâmetro *RMSEC* foi calculado para os modelos centrados na média e autoescalados. O modelo mais adequado para previsão dos valores de RON da gasolina foi escolhido para o que alcançasse menor valor de *RMSEC*. A Tabela 5.7 mostra os valores de *RMSEC* obtidos a partir dos valores reais e previstos para os modelos de calibração.

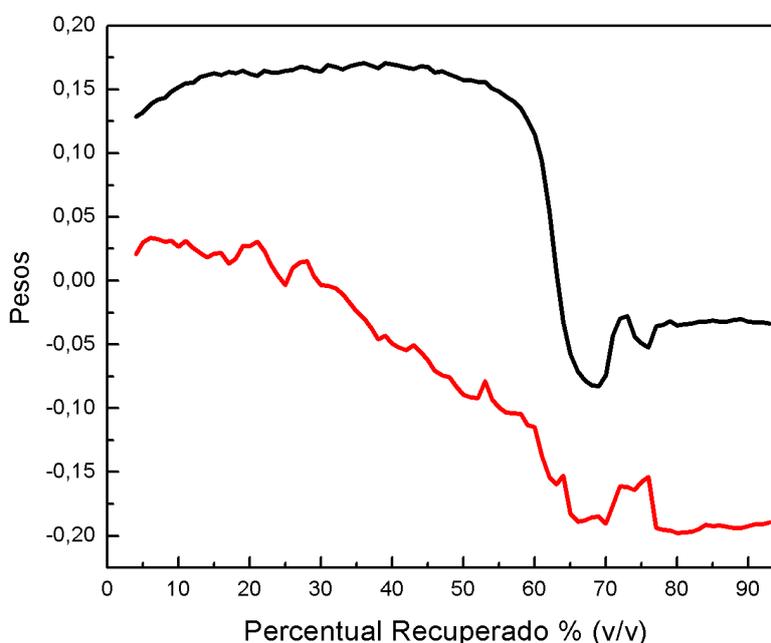
A Tabela 5.7 mostra que, após os dados serem autoescalados, o valor de *RMSEC* (0,063) foi menor que os centrados na média (0,080). Tal fato foi confirmado pelo teste *F*, a 95% de confiança, para a previsão de RON, com  $F_{calc}$  (1,63) inferior ao  $F_{tab}$ (1,40). Assim, para a construção do modelo quimiométrico para a previsão de MON escolheu-se o autoescalamamento, por ter fornecido o menor valor de *RMSEC*.

**Tabela 5.7:** Valores de  $RMSEC$ ,  $F_{cal}$ , e  $F_{tab}$  obtidos para diferentes modelos construídos na determinação de RON da gasolina.

Pré-processamento e normalização	$RMSEC$
Dados autoescalados	0,063
Centrado na média	0,080
$F_{cal}$	1,63
$F_{tab}$	1,40

Assim como na previsão de MON o resultado acima está relacionado às modificações que os pré-processamentos provocam nas curvas de destilação.

Após a escolha do melhor modelo a ser utilizado, realizou-se um estudo das variáveis mais importantes para a determinação de RON (Figura 5.9) da gasolina automotiva a partir da construção do gráfico dos pesos.



**Figura 5.9:** Gráfico de pesos obtido na determinação de RON para a primeira e terceira variáveis latentes. (—) LV1 com 51,0% da variância explicada e (—) LV3 com 28,2% da variância explicada.

A primeira variável latente explicou 50,8 % da variância em **X** e a terceira explicou 28,2 %. A Figura 5.9, mostra que na primeira variável latente as frações mais importantes para a determinação de RON são de 4 a 60% (v/v) e para a terceira variável latente, as frações de 77 a 83% (v/v).

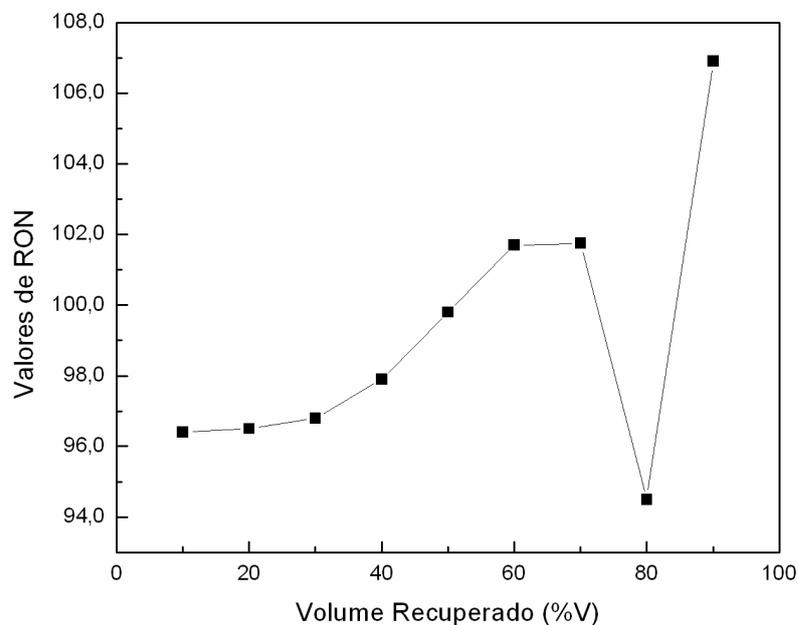
A composição das frações também foi analisada para explicar o comportamento das variáveis no gráfico dos pesos. A Figura 5.4 (mostrada anteriormente) mostra que no intervalo de 10 a 60% (v/v), os teores de parafinas aumentam gradativamente e apresentam teores mais elevados desses componentes que os demais, indicando sua maior influência nos valores de RON.

A Figura 5.10 mostra que os valores de RON aumentam até a fração 60% (v/v) e coincidem com o intervalo correspondente aos maiores pesos positivos na primeira variável latente (Figura 5.9). No intervalo seguinte, ocorrem três comportamentos distintos: de 60 a 70% (v/v) os valores de RON permanecem constantes, seguido de uma diminuição brusca entre 70 e 80% (v/v) e um aumento significativo nos valores de RON no intervalo de 80 a 90% (v/v). No intervalo de 60 a 80% (v/v), as variações dos valores de RON das frações coincidem com os maiores pesos negativos na primeira e terceira variáveis latentes (Figura 5.9).

Assim como na previsão de MON, os resultados obtidos a partir das análises das frações destiladas por GC/MS (Figura 5.6 e Tabela 5.4) mostram a presença de alguns hidrocarbonetos que explicam a importância das variáveis mais importantes na previsão de RON. Estes resultados mostraram que até a fração 60% (v/v) ocorrem parafinas cíclicas (como metilciclopentano) provocando o aumento gradativo dos valores de RON.

No ensaio para determinação de RON a mistura combustível não é aquecida, de modo que o teste se inicia em menores temperaturas, comparadas ao MON, e em um menor regime de rotação do motor. Os hidrocarbonetos mais leves resistem à detonação por mais tempo sob condições de operação suaves que sob condições severas de operação do motor. Na curva de destilação, os hidrocarbonetos presentes no intervalo de 4 a 60% (v/v) são os que apresentam essas características, o que explica a importância desse

intervalo para determinação de RON.



**Figura 5.10:** Valores de RON para as diferentes frações da destilação de uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol.

A Figura 5.4 mostra que no intervalo de 60 a 70% (v/v) a composição das frações é semelhante, não provocando variações nos valores de RON (Figura 5.10). Na fração 80% (v/v) verificou-se a presença de parafinas ramificadas de oito a nove átomos de carbono (como 2,5-dimetiloctano e 3-metilnonano), que possuem valores de RON ainda mais baixos que os valores de MON [102]. Esses hidrocarbonetos provocam a brusca redução dos valores de RON nessa fração que, mesmo com o aumento da quantidade de aromáticos e olefinas, parecem estar em quantidades suficientes para reduzir drasticamente os valores dessa propriedade.

No intervalo restante, de 80 a 90% (v/v) (Figura 5.4), ocorre um aumento da quantidade de compostos aromáticos e olefinas cujos valores de RON também são muito elevados [99,100] provocando um aumento dos valores de RON nesse intervalo

(Figura 5.10). O aumento de hidrocarbonetos aromáticos apresenta uma menor contribuição no modelo que as parafinas nas frações 4 a 60% (v/v) (Figura 5.10), como já explicado anteriormente.

Novamente, após a estimativa do tipo de pré-processamento, da escolha do número de variáveis latentes e dos gráficos dos pesos, realizou-se a validação do método proposto para a determinação de RON.

### 5.3.2.1. Avaliação do método proposto

A Tabela 5.8 mostra os valores de *RMSEP* obtidos na previsão de RON pelo método proposto e os encontrados na literatura. Observou-se que os valores de *RMSEP* para este modelo (0,085) foram menores que os obtidos por outros autores utilizando outras técnicas analíticas, o que demonstra a elevada precisão da metodologia proposta.

De maneira semelhante ao discutido na previsão de MON é provável que o valor que *RMSEP* tenha sido muito mais baixo que os obtidos na literatura devido à faixa de trabalho utilizada não ter sido muito ampla, um reflexo da variabilidade das gasolinas comercializadas na região leste do Estado de Minas Gerais.

**Tabela 5.8:** Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas obtidas na literatura e pelo método proposto na previsão de RON de gasolina utilizando calibração multivariada PLS.

Técnica Analítica	<i>RMSEP</i>	REF
Curvas de destilação	0,085	[54]
Cromatografia gasosa	1,00	[31]
Espectroscopia dielétrica	1,00	[19]
MIR	0,43	[21]

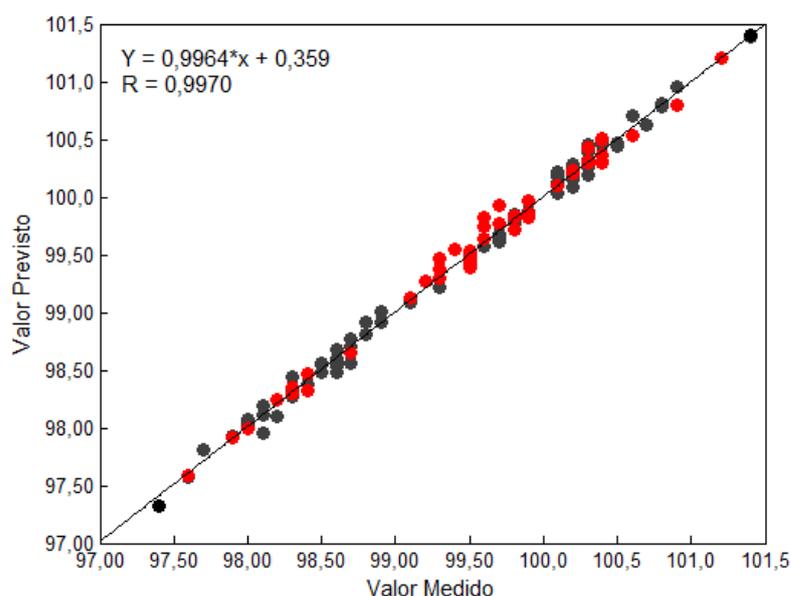
O teste  $t$  também foi realizado para verificar a exatidão do método proposto comparado ao espectrômetro comercial. O valor de  $t_{tab}$  foi 1,98, enquanto que o valor obtido de  $t_{cal}$  foi  $3 \times 10^{-3}$ , menor que o valor de  $t_{tab}$ , a um nível de 95% de confiança, mostrando que não existe diferença significativa entre o modelo PLS baseado nas curvas de destilação e o espectrômetro infravermelho comercial, comprovando a exatidão do método proposto.

De maneira análoga ao modelo para previsão de MON, a precisão do método proposto foi avaliada pelo cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade. Tabela 5.9 apresenta os valores de repetitividade e reprodutibilidade, obtidos pelo método proposto e os limites máximos determinados pela ASTM D2699. Os valores indicam que a repetitividade e a reprodutibilidade obtida pelo método proposto foram menores que os máximos permitidos pela norma, mostrando demonstrando precisão da metodologia proposta.

O ajuste dos dados também foi avaliado a partir da comparação entre valores de RON reais e previstos pelo método proposto. O modelo apresentou uma alta correlação ( $R = 0,9924$ ) entre estes valores tanto para o conjunto de calibração quanto para o de validação, como mostrado na Figura 5.11.

**Tabela 5.9:** Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação de RON.

Parâmetro	RON
Repetitividade (método proposto)	0,29
Reprodutibilidade (método proposto)	0,40
Repetitividade Máxima (método padrão)	0,20
Reprodutibilidade Máxima (método padrão)	0,70



**Figura 5.11:** Valor de referência versus valor previsto na determinação de RON do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

#### 5.4. Conclusão

O método multivariado PLS aplicado às curvas de destilação obtidas pela ASTM D86 possibilitou a previsão dos valores de MON na faixa de 81,6 a 83,4 e RON na faixa de 97,3 a 101,4 das amostras de gasolina de diferentes refinarias obtendo baixos valores de *RMSEC* e *RMSEP*.

As análises das frações da destilação da gasolina por GC/MS e infravermelho possibilitaram explicar as relações existentes entre os hidrocarbonetos presentes em cada fração e a importância das variáveis em cada modelo. Na determinação de MON, a presença de parafinas e etanol é responsável pela maior importância das variáveis na segunda variável latente e os aromáticos e olefinas na primeira variável latente. Já no modelo para previsão de RON, a presença de parafinas é responsável pela importância das variáveis na primeira variável latente apresentando maior influência no modelo que a terceira variável latente.

A utilização de curvas de destilação associadas a técnicas quimiométricas produziu resultados altamente precisos e demonstrou que o ensaio pode ser facilmente implementado em análises de rotina. Além dos parâmetros de qualidade estabelecidos pela ANP para o ensaio, outros parâmetros, como teor alcoólico, a massa específica [28] e pressão de vapor podem também ser previstos, demonstrando a versatilidade dos modelos quimiométricos com base em curvas de destilação.

*Capítulo VI*

*Previsão da Pressão de*

*Vapor Reid*

### **6.1. Introdução**

No mundo industrializado, a gasolina automotiva é um fluido de alta importância para a movimentação da economia, tendo seu consumo aumentado a cada ano [5]. Assim, cada vez mais surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias no seu controle de qualidade, visando garantir que o produto apresente condições de satisfazer as exigências dos motores e permitir que a emissão de compostos contaminantes seja mantida em níveis adequados, como manda a legislação [72].

Diversos parâmetros são utilizados no controle de qualidade da gasolina. A pressão de vapor é um dos parâmetros mais importantes, pois juntamente com a destilação, determina sua volatilidade [8], que tem influência no bom desempenho do motor. Este ensaio tem como objetivo avaliar a tendência da gasolina de evaporar-se, de modo que, quanto maior a pressão de vapor, mais facilmente a gasolina se evapora. Esse ensaio é utilizado, principalmente, para indicar as exigências que devem ser satisfeitas para o transporte e armazenamento do produto, de modo a evitar acidentes e minimizar as perdas por evaporação [3].

A pressão de vapor é influenciada pela quantidade de frações leves presentes no produto. Uma pressão de vapor muito alta pode levar à ocorrência de tamponamento do fluxo de combustível, provocado pelos vapores da gasolina que bloqueiam a linha, impedindo que o combustível seja bombeado até o carburador ou bicos injetores. Isso dificulta a partida dos veículos em dias quentes, quando a evaporação é acelerada pelo calor ambiente [3]. Por outro lado, combustíveis com baixas pressões de vapor apresentam dificuldade para vaporização completa no coletor de admissão, dificultando o processo de combustão e diminuindo o rendimento do motor [78].

A pressão de vapor pode ser medida pelo método ASTM D5191 [58]. Neste método, a câmara de líquido do equipamento medidor de pressão de vapor é preenchida com a amostra resfriada e conectada à câmara do vapor, que é aquecida a 37,8 °C. O resultado do aumento da pressão na câmara é medido usando um sensor transdutor e

indicador de pressão. A pressão medida por meio desse procedimento é definida como Pressão de Vapor Reid (PVR) em kPa [58]. Este método, normatizado para determinação da pressão de vapor, apresenta algumas desvantagens, como a demanda de tempo, consumo de grandes quantidades de solventes, custo de implementação, além da manutenção do equipamento. Portanto, ao invés da realização de medidas exaustivas, seria desejável dispor de ferramentas alternativas para determinar a pressão de vapor da gasolina automotiva. Essas ferramentas podem ser desenvolvidas com base na quimiometria, apresentando-se como uma alternativa rápida e de baixo custo.

Uma pesquisa da literatura atual demonstra o poder preditivo de modelos de regressão utilizando infravermelho na previsão da pressão de vapor da gasolina automotiva [22,24,103]. Pode-se destacar que, dentre os métodos de regressão disponíveis, os mais amplamente utilizados são PLS e PCR.

Cooper *et al.* [22] correlacionou os resultados de pressão de vapor obtidos experimentalmente juntamente com os espectros Raman de combustíveis para a construção de um modelo de regressão utilizando-se PLS. Os autores conseguiram valores de *RMSEP* de 0,568 psi (3,92 kPa). Utilizando a mesma técnica, Flecher *et al.* [24] determinaram a pressão de vapor de amostras de gasolina, com *RMSEP* de 0,868 psi (5,99 kPa).

Além do PLS, Côcco [103] associou a espectroscopia de infravermelho próximo à ferramenta quimiométrica PCR na determinação de diferentes parâmetros físico-químicos, inclusive a pressão de vapor. Para esta propriedade, o valor de *RMSEP* obtido foi 2,81 kPa.

Recentemente, alguns trabalhos têm demonstrado que as curvas de destilação apresentam um grande potencial nas previsões de parâmetros de qualidade [28] além de poderem ser aproveitadas das análises de rotina.

A destilação é um método de separação baseado no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor de misturas. Com este método é possível avaliar a complexidade de misturas líquidas, que estão diretamente relacionadas à volatilidade dos componentes da amostra [55]. Com o objetivo de simplificar o processo de análise da gasolina, a partir da utilização de um único ensaio, reduzindo custos, aumentando o número de amostras que podem ser

analisadas, esta etapa do trabalho descreve o uso das curvas de destilação dos testes regulares para avaliar a qualidade da gasolina, obtidos de acordo com ASTM D86 [55], em conjunto com a calibração multivariada PLS na determinação da pressão de vapor. O uso de destilações manuais e posterior identificação dos componentes por GC/MS em cada fração de destilação, recorrendo à espectrometria de infravermelho, têm como objetivo explicar a relação entre hidrocarbonetos e frações principais na determinação da pressão de vapor.

## **6.2. Parte experimental**

Um total de 85 amostras de gasolina aditivada e comum, coletadas na região leste do estado de Minas Gerais (Brasil), foram utilizadas para a construção dos modelos PLS. Estas amostras são oriundas de cinco refinarias, proporcionando gasolinas com características distintas, com teores alcoólicos na faixa de 20 a 27% (v/v). Destas amostras, 54 foram utilizadas no conjunto de calibração e 31 no conjunto de validação. A separação das amostras nos dois conjuntos foi realizada utilizando-se o algoritmo *Kennard-Stone* [49]. Os valores de pressão de vapor obtidos durante o estudo variaram de 43,4 a 69,3 kPa.

## **6.3. Resultados e Discussão**

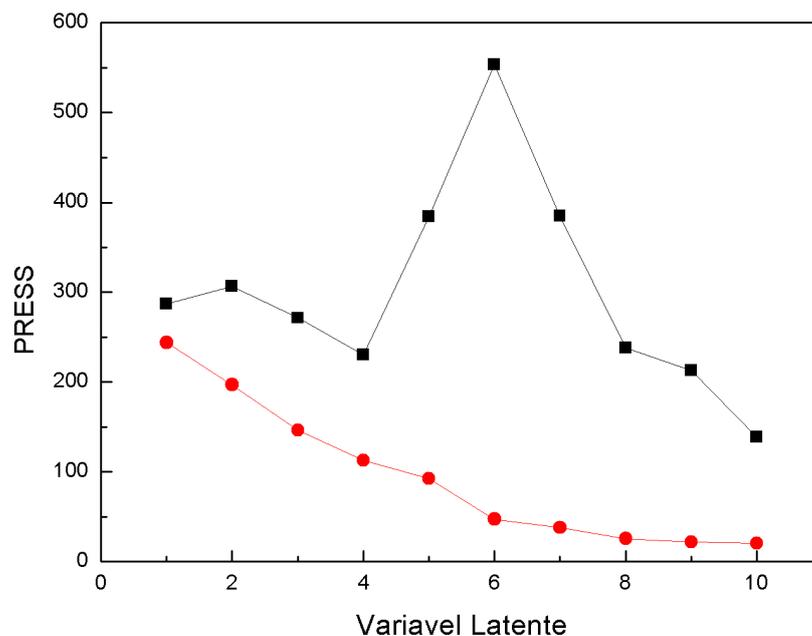
Na previsão da pressão de vapor aplicou-se o pré-processamento na matriz **X** de calibração por meio de autoescalamento e centralização dos dados na média e tratados por PLS. O número de variáveis latentes utilizado no modelo PLS foi determinado a partir do *PRESS* exibido no conjunto de calibração. O número de variáveis latentes que obteve o menor valor de *PRESS* foi o escolhido para a construção dos modelos [45].

A Figura 6.1 mostra o comportamento do *PRESS* para o conjunto de calibração em função do número de variáveis latentes utilizadas nos modelos em que os dados foram autoescalados e centrados na média. Para o modelo cujos dados foram centrados na média, dez variáveis latentes foram selecionadas e o modelo em que os dados foram

autoescalados oito variáveis latentes foram utilizadas. Neste caso, a partir do teste  $F$ , verificou-se que não existe diferença significativa a 95% entre os valores de  $PRESS$  utilizando-se mais variáveis. As oito variáveis latentes explicaram 98,1% da variância em  $X$  e 97,0% em  $y$  nos dados autoescalados e 10 variáveis latentes explicaram 98,7% de variância em  $X$  e 97,4% da variância em  $y$  nos dados centrados na média.

Os pré-processamentos foram testados nos dados originais (autoescalado e centrado na média) e os valores de  $RMSEC$  obtidos em cada caso foram dispostos na Tabela 6.1.

A Tabela 6.1 mostra que após os dados serem autoescalados o valor de  $RMSEC$  resultante foi menor que os centrados na média. Tal fato foi confirmado pelo teste  $F$ , a 95% de confiança, para a previsão de pressão de vapor, com  $F_{calc}$  (1,78) superior ao  $F_{tab}$  (1,58). O mesmo teste indicou que não existe diferença significativa entre os valores de  $RMSEC$  obtidos quando os dados foram centrados na média e não pré-processados  $F_{calc}$  (1,23). Assim, na construção do modelo quimiométrico para a previsão da pressão de vapor, escolheu-se o autoescalamento, por ter fornecido o menor valor de  $RMSEC$ .



**Figura 6.1:** Valores de  $PRESS$  versus Número de Variáveis Latentes na previsão da pressão de vapor para os dados autoescalados (●) e centrados na média (■).

**Tabela 6.1:** Valores de RMSEC para diferentes tipos de pré-processamento na previsão da pressão de vapor da gasolina automotiva.

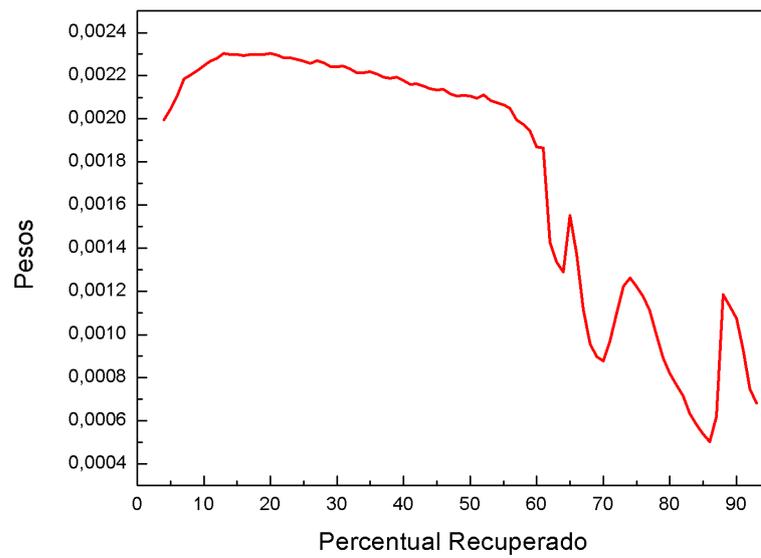
Pré-processamento	RMSEC (kPa)
Centrado na média	0,92
Autoescalado	0,69
Dados originais	1,02
$F_{cal (CM/A)}$	1,78
$F_{cal (CM/O)}$	1,23
$F_{cal (A/O)}$	2,18
$F_{tab}$	1,58

**CM** – Centrados na Média, **O** – dados originais, não pré-processados, **A** – dados autoescalados.

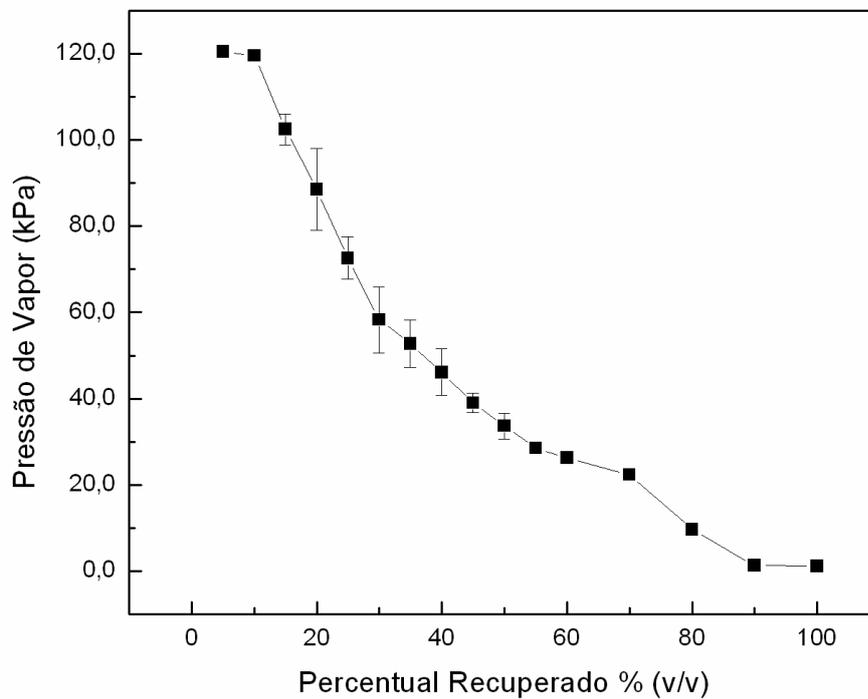
O resultado anterior é uma consequência da modificação provocada pelos pré-processamentos nas curvas de destilação. Como discutido no capítulo anterior, estes resultados se devem ao maior nivelamento nos dados quando se utiliza autoescalamento, proporcionando o mesmo peso às variáveis.

De posse das informações das melhores condições para a construção do modelo, realizou-se um estudo das variáveis importantes na previsão da pressão de vapor, por meio do gráfico de pesos da Figura 6.2. Esta figura indica que as frações mais importantes compreendem o intervalo de 4 a 60% (v/v) na primeira variável latente. Isto porque a pressão de vapor está relacionada com o teor de compostos voláteis presentes na gasolina.

A Figura 6.3 mostra os valores de pressão de vapor de cada fração destilada de uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol. Observa-se que os maiores valores de pressão de vapor ocorrem nas frações iniciais diminuindo progressivamente ao longo da destilação.



**Figura 6.2:** Gráfico dos pesos para a primeira variável latente na determinação pressão de vapor.



**Figura 6.3:** Valores de pressão de vapor para as diferentes frações da destilação de uma gasolina contendo 25% (v/v) de etanol.

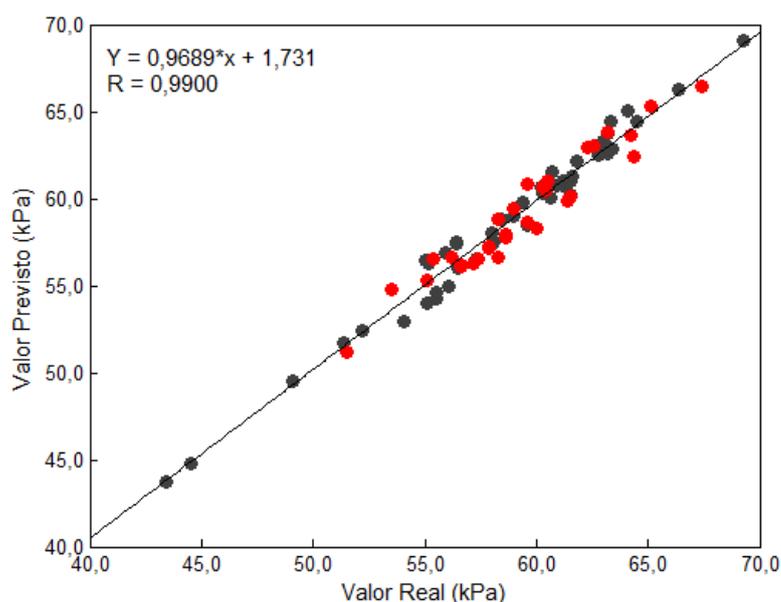
A composição das frações destiladas obtidas por meio de infravermelho mostrou que os teores de parafinas estão em quantidades mais elevadas que as olefinas e etanol, indicando sua maior influência nos valores de pressão de vapor das frações (Figura 5.3 do Capítulo V) principalmente até a fração 60% (v/v). Nas frações finais, são os hidrocarbonetos aromáticos que apresentam maior influência. Hidrocarbonetos como, por exemplo, o hexano, apresentam elevados valores de pressão de vapor e baixas temperaturas de ebulição [104]. Já hidrocarbonetos aromáticos, como por exemplo, tolueno, apresentam baixos valores de pressão de vapor e elevadas temperaturas de ebulição [104]. Todos estes fatores explicam a importância das variáveis estudadas.

Após a escolha do número adequado de variáveis latentes e do pré-processamento, outra etapa importante é a avaliação da exatidão do método proposto. A avaliação da qualidade dos modelos foi feita por meio do cálculo do *RMSEP*. Quanto menor o valor de *RMSEP*, maior a exatidão obtida no resultado de previsão fornecido pelo modelo de calibração. Os valores de *RMSEP* obtidos pelo método proposto foram comparados aos valores reportados na literatura, utilizando outras técnicas analíticas para a previsão de pressão de vapor da gasolina automotiva (Tabela 6.2). Pode-se observar pelos valores obtidos na Tabela 6.2 que os resultados obtidos foram menores que os obtidos na literatura o que demonstra a exatidão da metodologia proposta.

O coeficiente de correlação, *R*, foi utilizado para avaliar o ajuste dos dados. A Figura 6.4 mostra o ajuste entre esses valores para as amostras do conjunto de calibração e para as amostras do conjunto de validação. O ajuste obtido (0,9900) foi melhor que o encontrado por Flecher *et al.* (0,8893) [24] na determinação da pressão de vapor da gasolina automotiva utilizando espectroscopia Raman.

**Tabela 6.2:** Valores de *RMSEP* obtidos pelo método proposto e reportados na literatura na previsão da pressão de vapor da gasolina automotiva utilizando calibração multivariada PLS.

Técnica Analítica	<i>RMSEP</i> (kPa)	REF
Curva de destilação	0,93	Método proposto
Infravermelho Médio	2,81	[103]
Espectroscopia Raman	2,94	[22]
Infravermelho próximo	5,11	[24]



**Figura 6.4:** Valor de referência versus valor previsto na previsão da pressão de vapor para amostras do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

#### 6.4. Conclusão

O uso das curvas de destilação em conjunto com a calibração multivariada PLS foi capaz de realizar previsões de uma das propriedades mais importantes relacionadas à volatilidade da gasolina automotiva a pressão de vapor, com valores compreendidos no intervalo de 43,4 a 69,3 kPa, mesmo utilizando amostras de diferentes origens.

A exatidão do método foi maior que a encontrada utilizando outras técnicas analíticas reportadas na literatura [22, 24,103]. Além disso, o modelo apresentou bom ajuste com coeficiente de correlação igual a 0,9900.

O método proposto tem uma grande vantagem que é o aproveitamento das curvas de destilação das análises de rotina fazendo com que o mesmo apresente maior rapidez e menores custos.

## *Capítulo VII*

### *Conclusões Finais*

O método proposto neste trabalho combina as curvas de destilação à análise multivariada. Ele apresentou grande potencial para análises de classificação e quantificação da gasolina automotiva brasileira utilizando as técnicas PCA, PLS-DA e PLS.

Com relação à classificação foi possível distinguir amostras de gasolina adulteradas e não adulteradas do PMQC e, ainda, distinguir amostras de gasolina adicionadas com diferentes solventes (querosene, aguarrás, thinner e solvente de borracha) de amostras não adulteradas. Estas segregações foram possíveis mesmo com a utilização de solventes com características próximas à gasolina. Assim, os resultados indicaram que a metodologia desenvolvida pode ser implementada para agilizar o processo analítico, já que é possível prever quais amostras apresentam adulteração, sendo necessária a realização do teste de marcador apenas para a comprovação.

A determinação do teor de solventes na gasolina na faixa de 5 a 50% (v/v) foi realizada com erros de previsão inferiores a 1,9% (v/v), o que indica uma boa exatidão do método. Os resultados obtidos indicam que o método proposto é uma alternativa potencial para avaliação da qualidade da gasolina, possibilitando a quantificação de solventes e a detecção de adulterações.

Além dos estudos relacionados à adulteração, os resultados apresentados nesta tese de doutorado mostraram que os modelos matemáticos PLS foram capazes de quantificar algumas das propriedades mais importantes no controle de qualidade da gasolina (MON, RON e pressão de vapor), a partir das curvas de destilação. De um modo geral, os modelos matemáticos apresentaram bons ajustes, com coeficientes de correlação maiores que 0,990 (Pressão de Vapor) e 0,997 (RON).

O método multivariado PLS aplicado às curvas de destilação obtidas pela ASTM D86 possibilitou a previsão dos valores de MON na faixa de 81,6 a 83,4; RON na faixa de 97,3 a 101,4; e pressão de vapor na faixa de 39,38 a 69,26 kPa das amostras de gasolina de diferentes refinarias, fornecendo baixos valores de *RMSEC* e *RMSEP*. Estes valores são menores que os descritos na literatura para outros modelos.

Os valores de repetitividade e reprodutibilidade obtidos pelo método proposto na previsão de MON e RON foram 0,10 e 0,11 e 0,29 e 0,40, respectivamente. Pelo teste *F*, verificou-se que estes são menores que o máximo estabelecido pelas normas, demonstrando a elevada precisão da metodologia proposta.

As análises das frações da destilação da gasolina por GC/MS e infravermelho possibilitaram explicar as relações existentes entre os hidrocarbonetos presentes em cada fração e a importância das variáveis em cada modelo. Na determinação de MON, a presença de parafinas e etanol é responsável pela maior importância das variáveis na segunda variável latente e os aromáticos e olefinas na primeira variável latente. Já no modelo para previsão de RON, a presença de parafinas é responsável pela importância das variáveis na primeira variável latente, apresentando maior influência no modelo que a terceira variável latente. Na previsão da pressão de vapor, a presença de componentes voláteis como parafinas é responsável pela maior importância das variáveis na primeira variável latente.

O uso das curvas de destilação associadas às técnicas quimiométricas gerou resultados de elevada precisão, demonstrando que o ensaio pode ser facilmente implementado em análise de rotina. Além dos parâmetros de qualidade estabelecidos pela ANP para o ensaio, outros parâmetros podem ser previstos, tais como, teor alcoólico e massa específica [28], demonstrando a versatilidade dos modelos quimiométricos baseados em curvas de destilação.

Além da simplicidade e baixo custo, o método proposto apresenta ainda a vantagem de dispensar pré-tratamentos de amostras, dispensando o uso de solventes. Além disso, possibilitou a obtenção de melhores resultados quando comparado a outras técnicas, como infravermelho, ressonância magnética e cromatografia.

## *Capítulo VIII*

# *Referências Bibliográficas*

- [1] F.O. Oliveira, L.S.G. Teixeira, M.C.U. Araújo, M. Korn. *Screening Analysis to Detect Adulterations in Brazilian Gasoline Samples Using Distillation Curves*. *Fuel*, 2004, 83, 917-923.
- [2] J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4 ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
- [3] Gasolina Automotiva. Informativo Técnico da PETROBRAS, REGAP 1996.
- [4] <http://www.br.br>, acessado em 17/03/12.
- [9] <http://www.anp.gov.br>, acesso 17/03/12.
- [6] <http://www.fecombustiveis.org.br/relatorio-2011/gasolina/de-volta-ao-topo.html>, acesso 16/06/2012.
- [7] RESOLUÇÃO ANP Nº 38, DE 9.12.2009 - DOU 10.12.2009.
- [8] R. da Silva, R. Cataluña, E.W. de Menezes, D. Samios, C.M.S. Piatnicki. *Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline*. *Fuel*, 2005, 84, 951-959.
- [9] ASTM-D2699. *Standard test method for Research Octane Number of spark-ignition engine fuel*. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 1999.
- [10] R.C.C. Pereira, V.M.D. Pasa. *Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline*. *Energy & Fuels*, 2005, 19, 426-432.
- [11] [http://www.viaseg.com.br/noticia/6173-saude\\_ocupacional\\_\\_benzeno.html](http://www.viaseg.com.br/noticia/6173-saude_ocupacional__benzeno.html) acesso, 20/05/12.
- [12] ABNT NBR-13992. *Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)*, 2008.
- [13] P.S.J Barbeira, R.C.C. Pereira, C.N.C. Corgozinho. *Identificação of gasoline origin by physical and chemical properties and multivariate analysis*. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 2212-2215.
- [14] E.V. Takeshita, S.M.A.G.U. Souza, A.A.U. Souza. *Parâmetros Físico-Químicos da Gasolina C Frente à Adição de Solventes*. 4º PDPETRO, Campinas, SP21-24 de Outubro de 2007.

- [15] D.L. Flumingnan, F.O. Ferreira, A.G. Tininis, J.E. Oliveira. *Multivariate calibrations in gas chromatographic profiles for prediction of several physicochemical parameters of Brazilian commercial gasoline*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 92, 53-60.
- [16] C.C. Felício, L.P. Brás, J.A. Lopes, L. Cabrita, J.C. Menezes. *Comparison of PLS algorithms in gasoline and gas oil parameter monitoring with MIR and NIR*. Chemometrics and Intelligent laboratory Systems, 2005, 78, 74-80.
- [17] R.N.F. Santos, R.K.H. Galvão, M.C.U. Araujo, E.C. Silva. *Improvement of prediction ability of PLS models employing the wavelet packet transform: A case study concerning FT-IR determination of gasoline parameters*. Talanta, 2007, 71, 1136-1143.
- [18] J.B. Cooper, K.L. Wise, W.T. Welch, R.R. Bledsoe, M.B. Sumner. *Determination of weight percent oxygen in commercial gasoline: a comparison between FT-Raman, FT-IR, and dispersive near-IR spectroscopies*. Applied Spectroscopy, 1996, 50, 917-921.
- [19] L. Guan, X.L. Feng, Z.C. Li, G.M. Lin. *Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy*. Fuel, 2009, 88, 1453-1459.
- [20] X. Bao, L. Dai. *Partial least with outlier detection in spectral analysis: A tool to predict gasoline properties*. Fuel, 2009, 88, 1216-1222.
- [21] J.M. Andrade, S. Muniategui, D. Prada. *Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT-m.i.r. and PLS*. Fuel, 1997, 76, 1035-1042.
- [22] J.B. Cooper, K.L. Wise, J. Groves, W. Welch. *Determination of Octane Number and Reid Vapor Pressure of Commercial Petroleum Fuels Using FT-Raman Spectroscopy and Partial Least-Squares Regression Analysis*. Analytical Chemistry, 1995, 67, 4096-4100.
- [23] L.S.G. Teixeira, F.S. Oliveira, H.C. Santos, P.W.L. Cordeiro, S. Q. Almeida. *Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline*. Fuel, 2008, 87, 346-352.
- [24] P.E. Flecher, W.T. Welch, S. Albin, J.B. Cooper. *Determination of octane numbers and Reid vapor pressure in commercial gasoline using dispervie fiber-optic Raman*

- spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, 53, 199-206.
- [25] G. Bohács, Z. Ovádi. *Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy*. *Near Infrared Spectrosc*, 1998, 6, 341-348.
- [26] A.A. Kardamakisa, N. Passadakis. *Autoregressive modeling of near-IR spectra and MLR to predict RON values of gasolines*. *Fuel*, 2010, 89, 158-161.
- [27] F.C.C. Oliveira, A.T.P.C. de Souza, J.A. Dias, S.C.L. Dias, J.C. Rubim. *A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos*. *Química Nova*, 2004, 27, 218-225.
- [28] H.G. Aleme, L.C. Costa, P.J.S Barbeira. *Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis*. *Talanta*, 2009, 78, 1422-1428.
- [29] L.S.M. Wiedemann, L.A. d'Avila, D.A. Azevedo. *Adulteration detection of Brazilian gasoline samples by statistical analysis*. *Fuel*, 2005, 84, 467-473.
- [30] R.C.C. Pereira, V.L. Skrobot, E.V.R. Castro, V.M.D. Pasa. *Determination of gasoline adulteration by principal components analysis-Linear discriminant analysis applied to FTIR spectra*. *Energy & Fuels*, 2006, 20, 1097-1102.
- [31] D.L. Flumignan, G.C. Anaia, F.O. Ferreira, A.G. Tininis, J.E. de Oliveira. *Screening Brazilian Automotive Gasoline Quality through Quantification of Saturated Hydrocarbons and Anhydrous Ethanol by Gas Chromatography and Exploratory Data Analysis*. *Chromatographia*, 2007, 65, 617-623.
- [32] V.L. Skrobot, E.V.R. Castro, R.C.C. Pereira, V.M.D. Pasa, I.C.P. Fortes. *Use of Principal Component Analysis (PCA) and Linear Discriminant Analysis (LDA) in Gas Chromatographic (GC) Data in the Investigation of Gasoline Adulteration*. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 3394-3400.
- [33] R.R. Hatanaka, D.L. Fluignam, J.E. de Oliveira. *GC Fingerprints Coupled to Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis for Brazilian Gasoline Quality Studies*. *Chromatographia*, 2009, 70, 1135-1142.
- [34] F.S. Oliveira, L.S.G. Teixeira, M.C.U. Araújo, M. Korn. *Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves*. *Fuel*, 2004, 83, 917-

- 923.
- [35] D.L. Flumignan, A.G. Tininis, F.O. Ferreira, J.E. Oliveira. *Screening Brazilian C gasoline quality: Application of the SIMCA chemometric method to gas chromatographic data.* Analytica Chimica Acta, 2007, 595, 128-135.
- [36] N.R. Poppi, E.F.P. Almeida, C.A.L. Cardoso, J.L.R. Jr, L.H. Viana, T.Q. Silva, J.L.C. Souza, V.S. Ferreira. *Screening analysis of type C Brazilian gasoline by gas chromatography – Flame ionization detector.* Fuel, 2009, 88, 418-423.
- [37] R.G. Brereton. *Data analysis for the laboratory and chemistry plant.* 1ª Ed, Great Britain, Editora: John Wiley e Sons, 2003.
- [38] M. Otto. *Chemometrics - Statistics and Computer application in Analytical Chemistry.* Weinheim, Editora: Wiley, 1999.
- [39] M.M.C. Ferreira, A.M. Antunes. *Quimiometria I: calibração multivariada, Um tutorial,* Química Nova, 1999, 22, 724-731.
- [40] K.R. Beebe, R.J. Pell, M.B. Seasholtz. *Chemometrics: A practical guide.* Midland, MI, USA, Editora: John Wiley & Sons, 1998.
- [41] G.D. Matos, E.R.P. Filho, R. J. Poppi, M.A.Z. Arruda. *Análise Exploratória em Química Analítica com Emprego de Quimiometria: PCA e PCA de imagens.* Revista Analytica, 2003, 6, 38-50.
- [42] M.M. Sena, R. J. Poppi. *Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos.* Química Nova, 2000, 23, 547-556.
- [43] R.G. Beretron. *Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry.* Analyst Tutorial review, 2000, 2115-2154.
- [44] M. Otto, *Chemometrics – Statistics and computer application in analytical chemistry,* Wiley, Weinheim, 2007.
- [45] P. Geladi, B.R. Kowalsky. *Partial least-squares regression: a tutorial.* Analytical Chimica Acta, 1986, 185, 1-17.
- [46] T.C.B. Saldanha, M.U. Araújo, B.B. Neto. *Análise multicomponente simultânea por espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS.* Química Nova, 1999, 22 847-853.

- [47] S. Wold, M. Sjostrom, L. Ericksson. *PLS-regressão: a basic tool of chemometrics*. Chemometrics and Intelligent laboratory Systems, 2001, 58, 109-130.
- [48] D.M. Haaland, E.V. Thomas. *Partial least squares methods for spectral analyses. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information*. Analytical. Chemistry, 1988, 60, 1193-1202.
- [49] R.W. Kennard, L.A. Stone. *Computer aided design of experiments*. Technometrics, 1969, 11, 137-148.
- [50] L. Zhang, S.G. Munoz. *A comparison of different methods to estimate prediction uncertainty using Partial Least squares (PLS): A practitioner's perspective*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009, 97, 152-158.
- [51] M. Barker, W. Rayens. *Partial least squares for discrimination*. Journal of Chemometrics, 2003, 17, 166-173.
- [52] J.A. Westerhuis, H.C.J. Hoefstloot, S. Smit, D.J. Vis, A.K. Smilde, E.J.J.V. Velzen, J.P.V. Duijnhoven, F.A.V. Dorsten. *Assessment of PLS-DA cross validation* Metabolomics, 2008, 4, 81-89.
- [53] H.G. Aleme, L.M. Costa, P.J.S Barbeira. *Determination of gasoline origin by distillation curves and multivariate analysis*. Fuel, 2008, 87, 3664-3668.
- [54] G. Mendes, H.G. Aleme, P.J.S. Barbeira. *Determination of octane numbers in gasoline by distillation curves and partial least squares regression*. Fuel, 2012, 97, 131-136.
- [55] ASTM D86-11b. *Standard test for distillation of petroleum products at atmospheric pressure*. Washington, DC: American: American Society for Testing and Materials, 2007.
- [56] ASTM-E1655. *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*, Washington, DC: American: American Society for Testing and Materials, 2005.
- [57] Petrospec Calibration Update Software Windows Version Operating Manual Version 1 May-1999.
- [58] ASTM D5191-10b. *Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)*. Washington, DC: American: American Society for Testing and Materials, 2009.

- [59] ISO/IEC 5725-2. *Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results*. Part 2. Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method, 2002.
- [60] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Part B, 1ed., Elsevier Publ, Amsterdam, 1998.
- [61] Inmetro, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e qualidade industrial – *Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos*- QOQ-CGCRE 088 Revisão 02 junho/2007.
- [62] D.C. Harris. *Análise Química Quantitativa*. 6 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2005.
- [63] M. Ribani, C.B.G. Bottoli, C.H. Collins, I.C.S.F. Jardim, L.F.C. Melo. *Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos*. Química Nova, 2004, 27, 771-780.
- [64] L.S. Moreira, L.A. d'Avila, D.A. Azevedo. *Automotive Gasoline Quality Analysis by Gas Chromatography: Study of Adulteration*. Chromatographia, 2003, 58, 501-505.
- [65] S.Q. Almeida, L.S.G. Teixeira, L.A.M. Pontes, E.V. Sobrinho, P.R.B. Guimarães, R.F. Vianna. *Adição de aguarrás à gasolina automotiva: impactos na qualidade do combustível*. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.
- [66] S. Kalligeros, F. Zannikos, S. Stournas, E. Lois. *Fuel adulteration issues in Greece*. Energy, 2003, 28, 15-26.
- [67] P.J.S. Barbeira, *Using statistical tools to detect gasoline adulteration*. Engenharia Térmica, 2002, ed. especial, 48-50.
- [68] [http://www.petrobras.com.br/produtos\\_servicos/port/Composicao/Comparativo\\_Paises.asp](http://www.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/Composicao/Comparativo_Paises.asp). acesso, 20/04/12.
- [69] [http://www.prsp.mpf.gov.br/marilia/e-books/entendadultcomb/livro\\_eac3.pdf](http://www.prsp.mpf.gov.br/marilia/e-books/entendadultcomb/livro_eac3.pdf) acesso, 20/04/12.
- [70] [http://www.istoe.com.br/reportagens/25261\\_CONVERSAS+INFLAMAVEIS?path=magens=&path=&actualArea=internalPage](http://www.istoe.com.br/reportagens/25261_CONVERSAS+INFLAMAVEIS?path=magens=&path=&actualArea=internalPage). acesso, 20/04/10.
- [71] A.C. Campos, E. Leontisinis, *Petróleo e Derivados*, 1ed., Técnica LTDA, Rio de Janeiro,

- 1989.
- [72] E.V. Takeshita, R.V.P. Rezende S.M.A. Guelli U. de Souza, A.A.U. de Souza. *Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline*. Fuel, 87, 2008, 2168-2177.
- [73] E.V. Takeshita. *Adulteração de gasolina sobre a adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos*. 2006. 113p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- [74] L.S.M. Wiedemann, L.A. d'Avila, D.A. Azevedo. *Brazilian gasoline quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography*. Jornal Brasileiro da Sociedade Brasileira de Química, 2005, 16, 139-146.
- [75] D.L. Flumignan, N. Boralle, J.E. de Oliveira. *Screening Brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprintings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis*. Talanta, 2010, 82, 99-105.
- [76] M.A. Al-Ghoutia, Y.S. Al-Degsb, M. Amara. *Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration*. Talanta, 2008, 76, 1105-1112.
- [77] M.R. Monteiro, A.R.P. Ambrozin, L. M. Lião, E. F. Boffo, L. A. Tavares, M. M. C. Ferreira, A. G. Ferreira. *Study of Brazilian Gasoline Quality Using Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (1H NMR) Spectroscopy and Chemometrics*. Energy & Fuels, 2009, 23, 272-279.
- [78] R. Cataluña, R. Silva. *Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas*. Química Nova, 2006, 29, 580-585.
- [79] R.E. French, P. Melone. *Phase equilibria of ethanol fuel blends*. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228, 27-40.
- [80] C. Pasquini, S.H.F. Scafi. *Real-Time Monitoring of Distillations by Near-Infrared Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2003, 75, 2270-2275.
- [81] A.R. Lopes. *Avaliação do efeito da adição de solventes sobre as propriedades da*

- gasolina automotiva comercializada no estado do Paraná*. 2004. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- [82] J.F. Hair, R.E. Anderson, R.L. Tatham, W.C. Black. *Análise Multivariada de dados*, Bookman, Porto Alegre, 2005.
- [83] J.P. Wauquier, *Petroleum Refining – Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets*. Éditions Technip: Institut Français du Pétrole Publications, 1995.
- [84] L.A. Socorague. *Avaliação de diferentes regiões do espectro do infravermelho próximo na determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis empregando ferramentas quimiométricas*. 2004. 270f. Tese (Doutorado em Química Analítica) Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [85] <http://www.mecanica.ufrgs.br/mmotor/otto.htm>, acesso 15/05/12.
- [86] P.P. Filho, *Os motores a combustão*, S.A. Lemi, Belo Horizonte, 1991.
- [87] J.S. Beires, *Motores de explosão e diesel*. 6 ed., LEP, São Paulo, 1965.
- [88] W.W. Pulkrabek, *Engineering fundamental of internal combustion engine*. 1 ed, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1997.
- [89] J.M.E. Myers, J. Stollsteimer, M.A. Wims. *Determination of gasoline octane numbers from chemical composition*. Analytical Chemistry, 1975, 47, 2301–2305.
- [90] ASTM D2700. ASTM - *American Society for Testing and Materials. Standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel*. West Conshohocken, 2009.
- [91] ASTM D4814. ASTM – *American Society for Testing and Materials. Standard specification for automotive spark-ignition engine fuel*. West Conshohocken, 2010.
- [92] J.F.M. Cruz. *Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT – Raman*. 2003. 150p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química), Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- [93] S.A. Toselloa, N. Dupuyb, J. Kisterb. *Contribution of external parameter orthogonalisation for calibration transfer in short waves – near infrared spectroscopy application to*

- gasoline quality*. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 642, 6-11.
- [94] G.E. Fodor, R.A.A. Mason. *Estimation of middle distillate fuel properties by FT-IR*. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53, 1292–1298.
- [95] F.C.C. Oliveira, A.T.P.C. de Souza, J.A. Dias, S.C.L. Dias, J.C. Rubim. *A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos*. *Quimica Nova*, 2004, 27, 218-225.
- [96] D.L. Flumignan, F.O. Ferreira, A.G. Tininis, J.E. Oliveira. *Abstracts of Papers. In: 234th ACS National Meeting, Boston, Fuel*, 2007, 11, 19-23.
- [97] J.B. Cooper, K.L. Wise, W.T. Welch, M.B. Sumner, B.K. Wilt, R.R. Bledsoe. *Comparison of near-IR, Raman, and mid-IR spectroscopies for the determination of BTEX in petroleum fuels*. *Applied Spectroscopy*, 1997, 51, 1613-20.
- [98] J.J. Kelly, C.H. Barbow, T.M. Jinguji, J.V. Callis. *Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660–1215 nm*. *Analytical Chemistry*, 1989, 61, 313-20.
- [99] G.D. Hobson, W. Pohl, *Modern petroleum technology*, 5 ed., JohnWiley & Sons, New York, 1984.
- [100] C.N. Satterfield, *Heterogenous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, Wiley, 1980.
- [101] T.W.G. Solomons, *Química Orgânica*, 9 ed., Técnicos e Científicos Editora SA. Rio de Janeiro, 2009.
- [102] P. Ghosh, K.J. Hickey, S.B. Jaffe. *Development of a Detailed Gasoline Composition-Basead Octane Model*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45, 337-345.
- [103] L.C. Côcco. *Previsão das Propriedades Físico-Químicas e Composição Química da Gasolina a partir de Espectros no Infravermelho*. 2008. 861f. Tese (Doutorado em Programa Graduação em Engenharia de Doutorado) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [104] L.C.A. Barbosa, *Introdução à Química Orgânica*, Prentice Hall, São Paulo, 2004.
- [105] I. Hatzioannidis, E.C. Voutsas, E. Lois, D.P. Tassios. *Measurement and Prediction of*

*Reid Vapor Pressure of Gasoline in the Presence of Additives.* Journal Chemical & Engineering data, 1998, 43, 386-392.