

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

JAQUELINE MARTINS DE PAULO

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DE GASOLINAS
AUTOMOTIVAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR CHAMA E
MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

Belo Horizonte
2013

**Determinação de Parâmetros de Qualidade
de Gasolinas Automotivas Utilizando Espectroscopia de
Emissão por Chama e Métodos Quimiométricos**

Jaqueline Martins de Paulo

UFMG-ICEx/DQ. 986^a
T. 448 ^a

JAQUELINE MARTINS DE PAULO

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DE GASOLINAS
AUTOMOTIVAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR CHAMA E
MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Belo Horizonte
2013

P331d Paulo, Jaqueline Martins de
2013 Determinação de parâmetros de qualidade de
T gasolinas automotivas utilizando espectroscopia de
emissão por chama e métodos quimiométricos
[manuscrito] / Jaqueline Martins de Paulo. 2013.
150 f. : il.

Orientador: Paulo Jorge Sanches Barbeira.
Co-orientador: José Eduardo Mautone Barros.

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

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Quimiometria -
Teses 3. Gasolina - Teses 4. Adulterações - Teses 5.
Espectroscopia de chama - Teses I. Barbeira, Paulo
Jorge Sanches, Orientador II. Barros, José Eduardo
Mautone, Co-orientador III. Título.

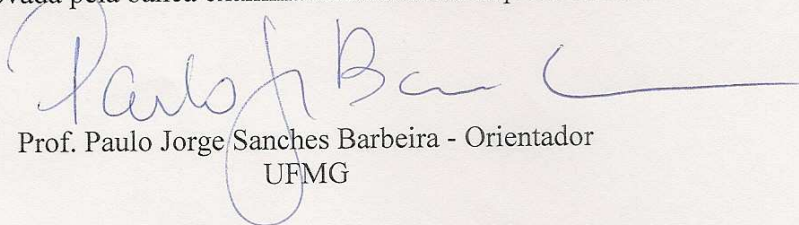
CDU 043

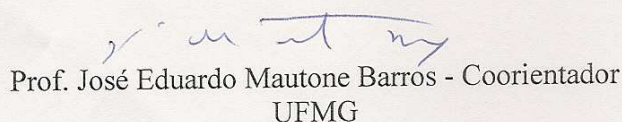


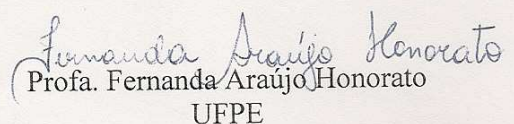
**"Determinação de Parâmetros de Qualidade de Gasolinas Automotivas
Utilizando Espectroscopia de Emissão por Chama e Métodos Quimiométricos"**

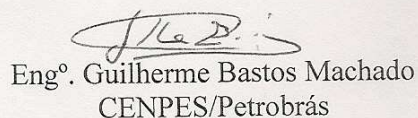
Jaqueline Martins de Paulo

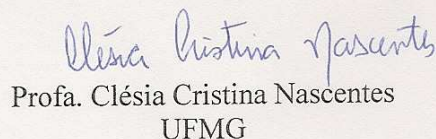
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira - Orientador
UFMG


Prof. José Eduardo Mautone Barros - Coorientador
UFMG


Profa. Fernanda Araújo Honorato
UFPE


Eng.º Guilherme Bastos Machado
CENPES/Petrobrás


Profa. Clésia Cristina Nascentes
UFMG


Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes
UFMG

Belo Horizonte, 23 de agosto de 2013.

*Aos meus pais, minhas irmãs, sobrinhos e
aos anjos Vovó Tina e Duda.*

Agradecimentos

Recebi o apoio de lugares inesperados, pessoas inesquecíveis, profissionais fantásticos e ganhei de presente amigos para vida. Nada disso seria possível se Deus não estivesse em primeiro lugar cuidando de cada detalhe. Assim inicialmente agradeço a Deus pela vida, força e fé.

Aos meus pais pelo apoio incondicional, por serem exemplo de vida, de dedicação e por sempre me guiarem pelo caminho do bem.

Ao Duda e vovó Tina que sempre me apoiaram, me deram força e estímulos para continuar. Infelizmente ao longo do caminho ambos se tornaram anjos e mesmo distante tenho certeza que eles se alegram comigo pela conclusão deste trabalho.

As minhas irmãs, meus cunhados e aos meus lindos sobrinhos Dudu, Rique e Pepê. Obrigada por terem vivido intensamente a construção deste trabalho e alegrarem cada dia da minha vida!

Ao meu orientador Paulo Jorge Sanches Barbeira muito obrigada pela orientação, pela confiança e por ter acreditado no meu trabalho.

Ao meu co-orientador José Eduardo Mautone Barros pelos ensinamentos, atenção e apoio.

Aos amigos do DQ: Isabela, Leonel, Silvéria, Junia, Bulé e Vanessa sou imensamente grata a vocês pelos momentos que compartilhamos ideias, incertezas e ombros amigos. Obrigada pelos deliciosos momentos, principalmente aqueles recheados com muito açaí. Sentirei saudades!

Às meninas do Laboratório LIMA em especial as grandes amigas Cris e Rose por termos trilhado juntas o caminho para conclusão do nosso doutorado e juntas aprendermos que a amizade se constrói sobre pilares de muita cumplicidade. Ao Guilherme por ter dado apoio fundamental para o levantamento dos dados.

Aos professores do DQ especialmente àqueles que sempre se mantiveram por perto agradeço especialmente à Prof^ª Rita; Prof^ª Luiza de Marillac; Prof^ª Isabel Fortes; Prof^ª Zezinha; Prof^ª Vânia Pasa; Prof^o Marcelo; Prof^o Valmir que contribuíram com comentários, discussões, sugestões e com preciosos conselhos.

Ainda no DQ gostaria de agradecer à Paulete e as meninas da secretaria. Ao Anderson da oficina mecânica e aos vidreiros Vladimir e Sr. Romário que não mediram esforços para me oferecer suporte técnico durante todos esses anos.

Como minha trajetória profissional foi construída com o apoio de muita gente, não posso deixar de agradecer aos mestres que gradativamente contribuíram para minha formação. Agradeço imensamente a todos os meus orientadores que pouco a pouco me ajudaram a chegar até aqui. A jornada se iniciou com a professora Rosana Zacarias (DQ) e seguiu com Antônio Noronha (DQ); Adelina Pinheiro (CDTN); Ana Maria (CDTN) e Rubens Martins (CDTN). Sou muito grata a cada um de vocês.

No DEMEC gostaria de agradecer aos professores Fabrício Pujatti, Ramon Molina aos amigos Thiago Moreira; José Pedro; Mariana; Elena e a todos com os quais tive a imensa honra de trabalhar.

Gostaria também de agradecer ao suporte da *General Electric Transportes Ferroviários* e em especial ao Marc Flammia, Ricardo Brandalise e Leonardo Guimarães. Aos que acompanharam bem de perto principalmente esta última fase de trabalho árduo: Allan, Alysson, Cláudio Uzeda, Sr. Geraldo Greise, Jéssica Dias, Hector Silva, Leo Pessoa e Thiago Arruda.

À equipe do LEC que sempre estiveram dispostos a ajudar.

À PETROBRAS/ANP por ter disponibilizado amostras e os solventes utilizados neste trabalho. Ao apoio financeiro e logístico do projeto com termo de cooperação No. 0050.0036569.07.4 – Caracterização de parâmetros termodinâmicos, físico-químicos e de transporte de combustíveis.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Dentre tantas pessoas que me surpreenderam gostaria de listar, os queridos amigos que a vida me presenteou e que torceram pela minha sobrevivência: Anderson, Bel, Carla, Carol, Cris, Cristiano, Dinho Hélio, Dona Ana, Eliane Ayres, Ivânia, Juliana, Karin, Kate, Kelly, Luiza, Márcia R., Polyana, Sr. Pedro, Sirlaine, Todd Feldman, Vanessa e Vivi.

A todos, resta dizer: Obrigada!

*“Eu peço que esta obra seja lida com indulgência,
e que os erros inevitáveis em matéria tão difícil
sejam menos assunto de recriminação
do que a oportunidade para novas tentativas
e pesquisas mais felizes.”*

*Isaac Newton (1642-1727)
Prefácio do seu “principia Mathematica”*

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	17
LISTA DE NOMENCLATURA.....	18
RESUMO	14
ABSTRACT	15
CAPÍTULO 1	14
INTRODUÇÃO	14
1.1. Gasolina Automotiva.....	20
1.2. Processos de produção de gasolinas	21
1.3. Parâmetros de qualidade das gasolinas automotivas	25
1.4. Metodologias alternativas para determinação de parâmetros de qualidade de gasolinas 32	
1.5. Espectroscopia atômica por chama	34
1.6. Métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões	46
CAPÍTULO 2	54
OBJETIVOS.....	54
CAPÍTULO 3	56
PARTE EXPERIMENTAL.....	56
3.1 Amostragem	57
3.2 Sistema de medição	57
3.3 Montagem do sistema de medição	58
3.4 Parâmetros experimentais.....	60
3.5 Processamento dos dados	61
CAPÍTULO 4	62
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	62
4.1 Otimização das condições experimentais.....	63
4.2 Intensidade do sinal analítico	65

4.3	Estabilidade do sinal analítico	68
CAPÍTULO 5		71
ESTUDO DA DISCRIMINAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE GASOLINAS AUTOMOTIVAS.....		71
5.1	Introdução.....	72
5.2	Parte Experimental	76
5.2.1	Amostragem	76
5.2.2	Materiais e métodos.....	76
5.3	Resultados e Discussões	77
5.4	Conclusão	87
CAPÍTULO 6		88
ESTUDO DE ADULTERAÇÃO DE GASOLINAS POR ADIÇÃO DE SOLVENTES		88
6.1	Introdução.....	89
6.2	Parte Experimental	92
6.2.1	Amostragem	92
6.2.2	Materiais e Métodos	92
6.3	Resultados e discussões.....	93
6.4	Conclusão	102
CAPÍTULO 7		103
DETERMINAÇÃO DA OCTANAGEM DE GASOLINAS AUTOMOTIVAS		103
7.1	Introdução.....	104
7.2	Parte Experimental	108
7.2.1	Amostragem	108
7.2.2	Materiais	109
7.2.3	Procedimento.....	110
7.3	Resultados e discussão	111
7.4	Repetitividade do método.....	125
7.5	Conclusão	131

CAPÍTULO 8	132
CONCLUSÕES FINAIS	132
CAPÍTULO 9	135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos de destilação do petróleo [5].....	21
Figura 2 - Distribuição de hidrocarbonetos conforme processo de produção [6].....	23
Figura 3 - Volume de gasolina comercializada no Brasil durante o período de 2000 a 2012 [9].	25
Figura 4 - Evolução do percentual de não conformidades (%NC), identificados pelo PMQC durante o período de 2000 a 2012.	29
Figura 5 - Principais indicadores de não conformidade referentes à adulteração de gasolina [9].	30
Figura 6 - Conjunto nebulizador-combustor [47].	36
Figura 7 - Regiões da chama.	36
Figura 8 – Fenômenos que acontecem na chama em um sistema tipo FES.....	37
Figura 9 - Intensidade da radiação emitida por um corpo negro em função da.....	39
Figura 10 - Espectro de emissão do radical OH, obtido em chama CH ₄ /Ar.	42
Figura 11 - Espectro de emissão do radical CH, obtido em chama CH ₄ /Ar.	43
Figura 12 - Espectro de emissão do radical C ₂ *, obtido em chama CH ₄ /Ar.	44
Figura 13 - Organização dos dados em uma matriz X.	47
Figura 14 - Esquema representativo do sistema de aquisição de dados.....	58
Figura 15 - Sistema de medição (a) Fibra óptica; (b) Sistema nebulizador-combustor; (c) Base de alumínio; (d) Rotâmetros; (e) Descarte; (f) Caixa de isolamento; (g) Detector de emissão contínua - EPP-2000; (h) Computador para coleta de dados; (i) Cilindro de gás.....	59
Figura 16- Espectros obtidos para chama base com a fibra óptica localizada em diferentes posições da chama.	66
Figura 17 - Espectros obtidos para gasolina A com a fibra óptica localizada em diferentes posições da chama.	67
Figura 18 - Chama GNV/Ar obtida com as condições de trabalho apresentadas na Tabela 5. 67	
Figura 19 - Espectros obtidos para chama GNV /ar ao longo do tempo em mesmo dia (a direção da seta indica os dados coletados antes e após 20 minutos ensaios).	68
Figura 20 - Espectros da chama GNV/Ar obtidos sob mesmas condições de ensaio em diferentes dias (a seta indica a posição de início e fim dos ensaios).....	69

Figura 21 - Espectros de gasolina C obtidos sob mesmas condições de ensaio em dias diferentes.	70
Figura 22 - Espectro de emissão registrado para diferentes amostras de gasolinas. (—) GC; (—) GA; (—) GP.	78
Figura 23- Gráfico de <i>scores</i> para as três primeiras variáveis latentes obtidas para discriminação de amostras de gasolinas. (▲) GC; (■) GP; (●) GA.....	80
Figura 24 - Gráfico dos <i>loadings</i> dos espectros de emissão obtidos na (a) VL1; (b) VL2; (c) VL3 para a discriminação de diferentes tipos de gasolina (GC, GA e GP).	81
Figura 25 – Sensibilidade e especificidade para amostras de previsão usando modelo PLS-DA (Limiar adotado 0,5). Conjunto de treinamento: Classe 1(▲) Gasolina comum (GC); Classe 2 (●) Gasolina aditivada (GA); Classe 3 (■) Gasolina Premium (GP). Conjunto de validação: Classe 1 - GC (◆); Classe 2 - GA(◆); Classe 3 - GP(◆).	85
Figura 26 - Sensibilidade e especificidade para amostras de previsão usando modelo PLS-DA. (Limiar adotado 0,5). Conjunto de treinamento: Classe 1(▲) Gasolina comum (GC); Classe 2 (●) Gasolina aditivada (GA); Classe 3 (■) Gasolina Premium (GP). Conjunto de validação: Classe 1 - GC (◆); Classe 2 - GA(◆); Classe 3 - GP(◆)	86
Figura 27 - Sensibilidade e especificidade para amostras de previsão usando modelo PLS-DA (Limiar adotado 0,5). Conjunto de treinamento: Classe 1(▲) Gasolina comum (GC); Classe 2 (●) Gasolina aditivada (GA); Classe 3 (■) Gasolina Premium (GP). Conjunto de validação: Classe 1 - GC (◆); Classe 2 - GA(◆); Classe 3 - GP(◆)	86
Figura 28 - Espectros de emissão de amostras de gasolina adulteradas com (A) querosene (B) aguarrás (C) thinner (D) etanol (E) solvente de borracha. A seta indica o aumento da concentração dos solventes adicionados em amostras de gasolina.	94
Figura 29 - Gráfico de <i>scores</i> LV1xLV2xLV3 dos espectros de emissão obtidos utilizando espectroscopia de emissão em chama para gasolinas adulteradas com diferentes solventes...	96
Figura 30 - Gráfico de <i>loadings</i> na (a) LV2; (b) LV3 dos espectros de emissão obtidos utilizando FES para amostras de gasolina adulteradas com diferentes solventes.	99
Figura 31 - Determinação de octanagem via Infravermelho. (a) Amostra de gasolina; (b) Analisador portátil GS-1000; (c) Dados espectrais.....	110
Figura 32 - Espectros de emissão de diferentes amostras de gasolina (A) MON (B) RON. .	112
Figura 33 - Valores de Hotelling T^2 e Q para modelo PLS construído para o parâmetro (a) MON (b) RON. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.	113
Figura 34 - Gráfico de <i>loadings</i> obtidos através do modelo PLS para determinação do parâmetro MON com dados centrados na média (a) Variável latente 1; (b) Variável latente 2; (c) Variável latente 3; (d) Variável latente 4;.....	116

Figura 35 - Gráfico de <i>loadings</i> obtidos através do modelo PLS para determinação do parâmetro RON com dados centrados na média (a) Variável latente 1; (b) Variável latente 2; (c) Variável latente 3; (d) Variável latente 4; (e) Variável latente 5.....	117
Figura 36 - Valores reais versus previstos para octanagem MON - Dados Autoescalados. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.....	121
Figura 37 - Valores reais versus previstos para octanagem MON - Dados Centrados na Média. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.	121
Figura 38 - Valores reais versus previstos para octanagem RON - Dados Autoescalados. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.....	122
Figura 39 - Valores reais versus previstos para octanagem RON - Dados Centrados na média. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.	122
Figura 40 - Espectros de gasolina C (A) e avaliação de variabilidade dos dados para o parâmetro MON (B) e RON (C) obtidos sob mesmas condições de ensaio em dias diferentes.	126
Figura 41 - Determinação dos parâmetros MON e RON para avaliação de reprodutibilidade utilizando FES (Amostras 1 a 4).	127
Figura 42 - Determinação dos parâmetros MON e RON para avaliação de reprodutibilidade utilizando FES (Amostras 5 a 8).	128
Figura 43 - Determinação dos parâmetros MON e RON para avaliação de reprodutibilidade utilizando FES (Amostras 9 a 11).	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina [7].	24
Tabela 2 - Especificação da gasolina automotiva brasileira [2].	27
Tabela 3 - Previsão de propriedades de gasolinas automotivas usando diferentes técnicas analíticas associadas a técnicas de análise multivariada.	33
Tabela 4 - Sistemas de bandas observados em chamas de hidrocarbonetos [52].	40
Tabela 5. Condições de trabalho.	61
Tabela 6 – Principais trabalhos descritos na literatura para discriminação de gasolinas.	75
Tabela 7 - Porcentagem de variância explicada pelo modelo de classificação (PLS-DA).	79
Tabela 8- Composição média de gasolinas comercializadas analisadas pelo PMQC.	82
Tabela 9 - Sensibilidade e especificidade obtidos pelo modelo PLS-DA.	84
Tabela 10 - Estudos recentes utilizando PLS para quantificação de adulterantes de gasolina	91
Tabela 11 - Porcentagem de variância explicada através do modelo PLS-DA.	96
Tabela 12 - Sensibilidade e especificidade obtido pelo modelo PLS-DA.	100
Tabela 13 - Parâmetros obtidos utilizando PLS para adulteração de gasolina com diferentes solventes.	100
Tabela 14 - Estudos realizados utilizando PLS para determinação de octanagem de gasolinas.	107
Tabela 15 - Determinação de MON e RON (GS-1000).	108
Tabela 16 - Porcentagem de variância explicada em X para as seis primeiras variáveis latentes do conjunto de calibração para os dados autoescalados e centrados média na previsão de MON com validação cruzada <i>leave-one-out</i> .	114
Tabela 17 - Porcentagem de variância explicada em X para as seis primeiras variáveis latentes do conjunto de calibração para os dados autoescalados e centrados média na previsão de RON com validação cruzada <i>leave-one-out</i> .	115
Tabela 18 - Parâmetros estatísticos obtidos pelo modelo PLS para previsão de octanagem MON.	123
Tabela 19 - Parâmetros estatísticos obtidos pelo modelo PLS para previsão de octanagem RON.	123
Tabela 20 - Parâmetros estatísticos obtidos através do modelo PLS para MON e RON considerando dados centrados na média.	124

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANN	Redes Neurais Artificiais, <i>Artificial Network Neural</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CRF	<i>Cooperative Fuel Research</i>
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
FES	Espectroscopia de emissão em Chama, do inglês <i>Flame Emission Spectroscopy</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho, do inglês <i>Fourier Transform Infrared</i> .
GC/MS	Cromatografia gasosa associada à Espectrometria de Massas, do inglês <i>Gas Chromatograph/ Mass Spectrometry</i> .
HPLC	Cromatografia Líquida de alta eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LEC	Laboratório de Ensaio de Combustíveis
MLR	Regressão Linear Múltipla, do inglês <i>Multiple Linear Regression</i>
MON	Número de Octano Motor, do inglês <i>Motor Octane Number</i>
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PCR	Regressão por Componentes Principais, do inglês <i>Principal Component Regression</i>
PC	Componentes Principais, do inglês <i>Principal Component</i>
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, do inglês <i>Partial Least Squares</i>
PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis
PRESS	Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão, do inglês <i>Prediction Residual Sum of Squares</i> .
REGAP	Refinaria Gabriel Passos – Betim/MG
RMSEC	Raiz Quadrada dos Erros Médios Quadrados da Calibração, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>
RMSECV	Raiz Quadrada dos Erros Médios Quadrados da Validação Cruzada, do inglês <i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>
RMSEP	Raiz Quadrada dos Erros Médios Quadrados da Previsão, do inglês <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>
RON	Número de Octano Pequeno, do inglês <i>Research Octane Number</i>
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
NLPM	Normal Litros por Minuto

LISTA DE NOMENCLATURA

- Λ Número quântico definido em termos do momento angular orbital dos elétrons ao longo do eixo internuclear. Corresponde à soma vetorial dos momentos angulares.
- Σ Número quântico definido em termos da componente número de spin total ao longo do eixo internuclear ($\Lambda = 0$).
- Π Número quântico definido em termos da componente número de spin total ao longo do eixo internuclear ($\Lambda = 1$).
- Δ Número quântico definido em termos da componente número de spin total ao longo do eixo internuclear ($\Lambda = 2$).
- Φ Número quântico definido em termos da componente número de spin total ao longo do eixo internuclear ($\Lambda = 3$).
- Γ Número quântico definido em termos da componente número de spin total ao longo do eixo internuclear ($\Lambda = 4$).
- λ Comprimento de onda
- φ Razão de mistura ar/combustível

RESUMO

Visando aprimorar o monitoramento da qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil através do emprego de metodologias simples, rápidas e de baixo custo, neste trabalho foi desenvolvido um sistema que associa a Espectroscopia de Emissão em Chama (FES, *Flame Emission Spectroscopy*) com ferramentas quimiométricas como PLS (mínimos quadrados parciais, do inglês *Partial Least Squares*) e PLS-DA (Análise discriminante com método de mínimos quadrados parciais). As aplicações desta metodologia foram organizadas como segue: No capítulo 5 um modelo PLS-DA, foi utilizado para classificar diferentes tipos de gasolinas comercializadas no Brasil tais como: gasolina C comum (GC), aditivadas (GA) e premium (GP). Neste caso, o modelo PLS-DA foi construído utilizando apenas três variáveis latentes (LV) com variância acumulada de 99,98% em X e 51,05% em Y. O modelo permitiu obter bons valores de sensibilidade e especificidade para o conjunto de calibração e 100% de acerto na previsão. No Capítulo 6 apresenta a classificação de amostras de gasolinas Brasileiras adulteradas com querosene, aguarrás, *thinner*, solvente de borracha e etanol, um modelo PLS-DA foi construído utilizando cinco variáveis latentes (LV) com variância acumulada de 100% em X e 84,6% em Y. No Capítulo 7, os dados espectrais obtidos utilizando a FES foram associados com PLS com o objetivo de prever parâmetros de octanagem MON (*Motor Octane Number*) and RON (*Research Octane Number*). Foram obtidos baixos valores de RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration*) and RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) sendo RMSEC igual a 0,14 e RMSEP de 0,56. As metodologias propostas se mostraram bastante promissoras principalmente pelo fato de serem simples, rápidas e não requererem pré-tratamento das amostras. O sistema pode ser aprimorado para ser utilizado na triagem para análises de rotina apresentando baixo custo e boa exatidão. Neste contexto, a metodologia abre possibilidades importantes para laboratórios realizarem o controle de qualidade com maior eficiência na fiscalização.

ABSTRACT

In this work a system was developed combining Flame Emission Spectroscopy with chemometric tools such as Partial Least Squares (PLS) and Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) with the objective of improving the quality monitoring of fuels commercialized in Brazil through the employment of simple, fast and inexpensive methodologies. The applications of these methodologies were organized as follows: Chapter 5 presents a PLS-DA model that classifies different types of gasoline commercialized in Brazil: common gasoline (CG), gasoline with additives (GA) and premium gasoline (PG). In this case a PLS-DA model was built using three latent variables (LV) with accumulated variance of 99.98% in X and 51.05% in Y. The model yielded good sensitivity and specificity values for the calibration set and 100% accuracy in the prediction. Chapter 6 presents the classification of Brazilian gasoline samples adulterated with kerosene, turpentine, thinner, rubber solvent and ethanol and a PLS-DA model was constructed using five latent variables (LV) with cumulative variance of 100% in X and 84.6% Y. Chapter 7 presents the obtained spectral data using FES associated with PLS to predict octane parameters, Motor Octane Number (MON) and Research Octane Number (RON). Low values of Root Mean Square Error of Calibration (RMSEC) and Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) were obtained: 0.14 and 0.56 respectively. The proposed methodologies are very promising especially because they are simple, fast and do not require pre-treatment of samples. The system can be enhanced for screening in routine analysis presenting low cost and good accuracy. In this context, the methodology provides significant possibilities for laboratories to perform quality control with greater efficiency in the inspection.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Gasolina Automotiva

A gasolina é uma mistura complexa de substâncias obtidas da destilação fracionada do petróleo que podem ser agrupadas em quatro classes de hidrocarbonetos: aromáticos, olefínicos, parafínicos e naftalênicos. Esses hidrocarbonetos normalmente são compostos por moléculas com quatro a doze átomos de carbono, que destilam entre 30 e 225 °C [1].

No Brasil, são comercializadas nos postos revendedores três tipos de gasolinas: comum, aditivada e *premium*. A gasolina C comum, conhecida popularmente como gasolina comum (GC), é formada por uma mistura da gasolina que vem da refinaria ou central petroquímica (gasolina A) e (25 ± 1) %v/v de álcool etílico anidro, podendo variar conforme lei vigente, possui a composição mais simples e não recebe nenhum tipo de aditivo ou corante.

A gasolina aditivada (GA) é a gasolina C comum, especificada de acordo com a Portaria ANP n.º 309 [2], contendo aditivos detergentes/dispersantes, cujo objetivo é limpar todo o sistema de alimentação do combustível contribuindo para minimizar a formação de depósitos nos bicos injetores, assim como no coletor e hastas das válvulas de admissão.

A gasolina C premium (GP) é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, alquilada e reformada) e que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela gasolina C comum.

Os diferentes tipos de gasolinas ainda contam, com compostos de enxofre, nitrogênio, metálicos e no caso das gasolinas C comum, aditivada e premium ainda estão presentes compostos oxigenados, devido à adição de etanol [3]. Além dessas diferenças, as propriedades das gasolinas comerciais são influenciadas pelos processos de refino utilizados e também pela natureza dos petróleos que as originaram [4].

1.2. Processos de produção de gasolinas

Os processos de refino utilizados na produção da gasolina compreendem várias etapas. De um modo geral, o petróleo é processado através de uma sequência de etapas que compreendem a torre de destilação atmosférica, a torre de destilação a vácuo e o craqueamento catalítico fluido (FCC).

Na primeira etapa do processo as frações mais leves do petróleo são isoladas por cortes de temperaturas de destilação. A nafta leve e pesada, querosene, diesel e GLP são os produtos obtidos nesta fase. Deste processo de destilação aproveita-se a nafta e o gasóleo para a produção da gasolina. Na torre de destilação à vácuo ocorre a destilação dos derivados, produzindo gasóleos leves. O processo segue para unidade FCC onde são recuperadas frações pesadas. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado do processo [5].

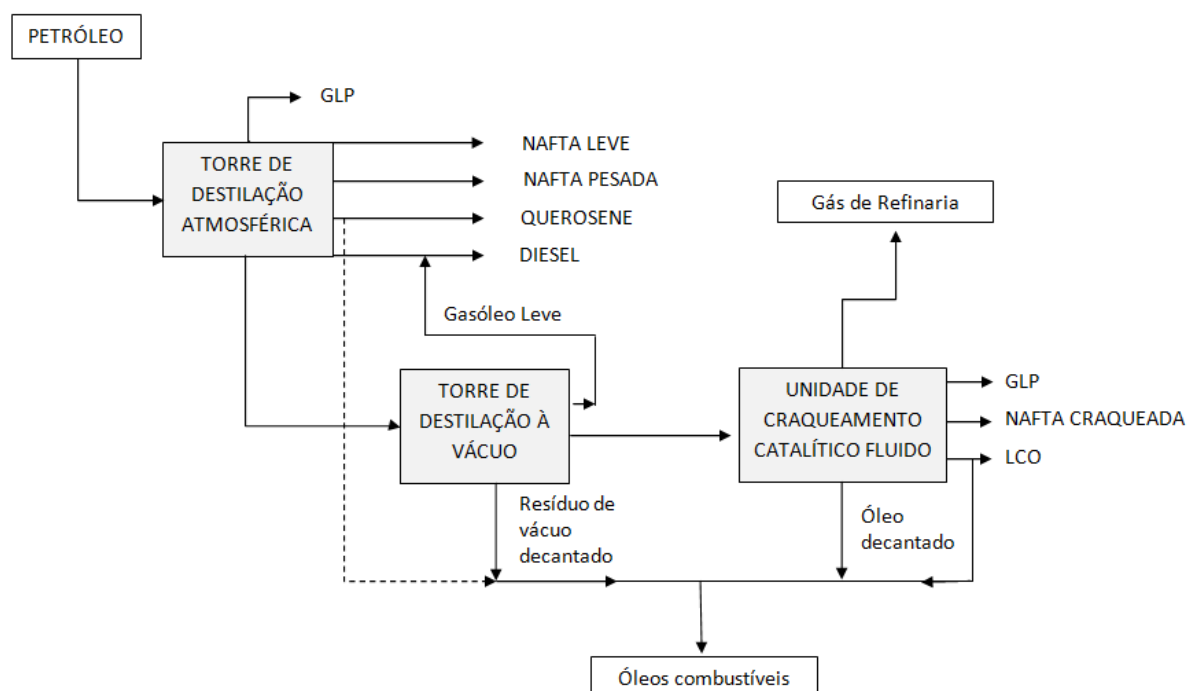


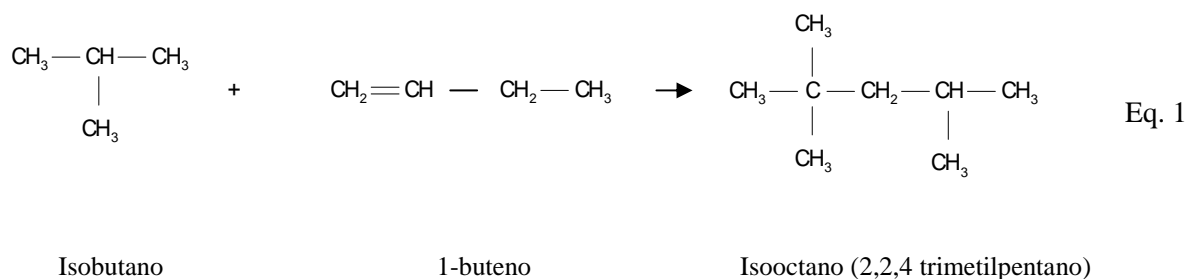
Figura 1 - Processos de destilação do petróleo [5].

A fim de aumentar o rendimento da extração, os processos como craqueamento catalítico, alquilação, polimerização e isomerização também são utilizados pelas refinarias.

O craqueamento catalítico é o processo mais importante e mais amplamente usado para converter frações pesadas do petróleo em frações leves. No processo de craqueamento catalítico, o gasóleo proveniente da destilação a vácuo entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada ocorrendo à ruptura (“*cracking*”) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos com menor ponto de ebulição. A gasolina obtida através do craqueamento catalítico constitui um excelente componente para a mistura final, pois tem elevado índice de octano [1].

Os hidrocarbonetos de cadeias leves como os gases de refinaria, obtidos pelo processo de craqueamento catalítico são normalmente convertidos em hidrocarbonetos de elevada massa molecular através dos processos de polimerização e alquilação [1].

Durante a alquilação são processados componentes da gasolina com alta octanagem através da combinação de olefinas leves com isobutano na presença de um ácido forte que atua como catalisador. As olefinas usadas como reagentes neste processo normalmente são uma mistura de propenos e butenos e produzem as isoparafinas. As reações que acontecem são complexas, embora basicamente as isoparafinas formadas, normalmente apresentem o número correspondente à soma dos hidrocarbonetos reagentes. Um exemplo deste tipo de reação pode ser representado simplificada pela Equação 1 [1]:



De modo semelhante ao processo de alquilação, no processo de polimerização olefinas com baixa massa molecular como propeno e buteno reagem para formar olefinas de elevada massa molecular [1].

Por fim, e não menos importante, o processo de isomerização é aquele responsável pela conversão de hidrocarbonetos de cadeia linear em seus isômeros de cadeia ramificada. Neste processo não se altera a massa molecular, porém as moléculas ramificadas e com duplas ligações apresentam maior resistência à detonação influenciando propriedades como a octanagem.

Visando atender aos requisitos de desempenho dos motores e níveis de emissões, as refinarias trabalham na elaboração de gasolinas cuja mistura de hidrocarbonetos são criteriosamente balanceadas utilizando além dos processos industriais citados, vários outros que não serão abordados neste trabalho. De um modo geral a produção de hidrocarbonetos pode ser representada conforme apresentado na Figura 2 e Tabela 1, sendo que a gasolina obtida como produto final dependerá das proporções em que estes constituintes sejam misturados.

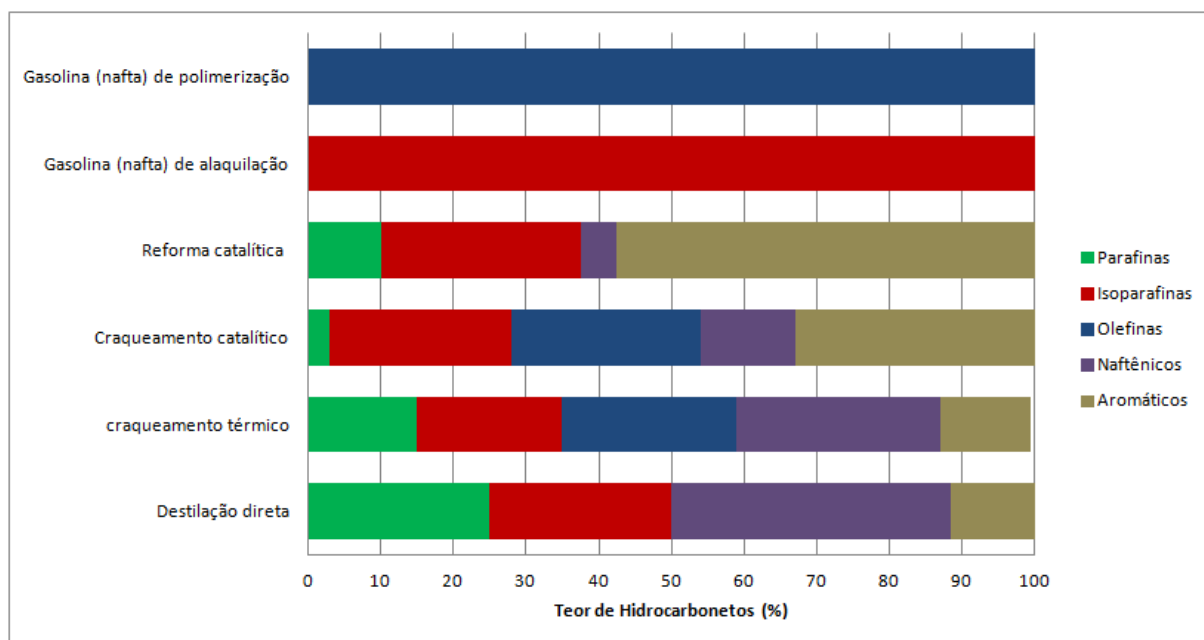


Figura 2 - Distribuição de hidrocarbonetos conforme processo de produção [6].

Tabela 1 - Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina [7].

Constituintes	Processo de Obtenção	Faixa de Ebulição (C°)	Índice de Octano Motor (MON)
Butano	Destilação e processos de transformação	zero	101
Isopentano	Destilação, processos de transformação	27	75
Nafta leve de destilação	Destilação	30 - 120	50 - 65
Nafta pesada de destilação	Destilação	90 - 220	40 - 50
Nafta hidrocraqueada	Hidrocraqueamento	40 - 220	80 - 85
Nafta craqueada cataliticamente	Craqueamento catalítico	40 - 220	78 - 80
Nafta polímera	Polimerização de olefinas	60 - 220	80 - 100
Nafta craqueada termicamente	Coqueamento retardado	30 - 150	70 - 76
Nafta reformada	Reforma catalítica	40 - 220	80 - 85

A gasolina A é uma mistura complexa desses hidrocarbonetos e sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve, nafta craqueada, nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada, dentre outros [7].

Para a produção da gasolina *premium* são utilizados os processos mais sofisticados como a alquilação e a reforma catalítica.

Para a formulação de diferentes tipos de gasolinas, além da octanagem, outros fatores devem ser considerados para a produção de um produto de alta qualidade, como, por exemplo, a sua volatilidade, estabilidade e a corrosividade, de forma a garantir o funcionamento adequado dos motores [7].

1.3. Parâmetros de qualidade das gasolinas automotivas

Em 2012 o consumo de combustíveis no mercado brasileiro teve um aumento significativo em relação a 2011 e ainda maior quando comparado com resultados praticamente estáveis observados entre os anos 2000 a 2009. De acordo com levantamento da Agência Nacional do Petróleo (ANP) em 2012 foram comercializados aproximadamente 39 bilhões de litros de gasolina tipo C, o que corresponde a um aumento de mais de 10% em relação aos aproximados 35 bilhões de litros em 2011 (Figura 3).

Os dados estatísticos divulgados pela ANP (Figura 3) mostram um aumento gradativo do consumo deste combustível, fato que se deve principalmente a crescente frota automotiva registrada nos grandes centros urbanos. Em 2011 o número de automóveis nas metrópoles brasileiras atingiu a marca de mais de 20 milhões de veículos [8].

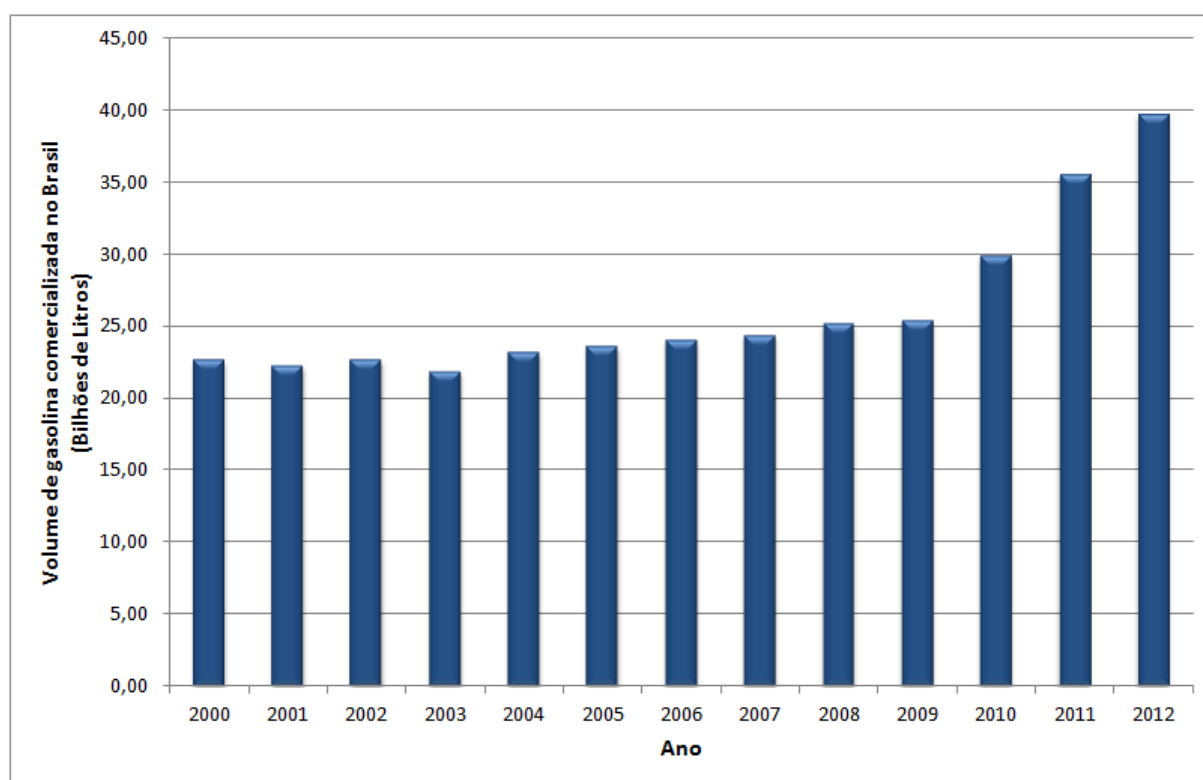


Figura 3 - Volume de gasolina comercializada no Brasil durante o período de 2000 a 2012 [9].

Os resultados registrados são reflexos da crescente demanda por consumo de combustível que ao longo dos três últimos anos, coincidem com a queda no consumo de etanol, devido ao aumento de preços sendo, portanto, compensada pelo aumento no consumo da gasolina.

A fim de garantir a qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil, a ANP regulamenta e fiscaliza os combustíveis através da análise de algumas propriedades físico-químicas [2]. Assim, a qualidade da gasolina comercializada é avaliada utilizando-se procedimentos normalizados de acordo com normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e/ou ABNT (Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Para que um combustível seja considerado de boa qualidade e, portanto adequado para consumo, todos os limites estabelecidos pelas resoluções da ANP devem ser respeitados e deste modo, o combustível é tido como um produto conforme. Caso o combustível não atenda as especificações recomendadas nas resoluções o mesmo é considerado não conforme. Os ensaios físico-químicos definidos pela ANP através da resolução N° 57 de 2011 [2] para determinação da qualidade de gasolinas dos tipos A e C são apresentados na Tabela 2.

Desde o ano de 1999 a ANP realiza o monitoramento contínuo da qualidade dos combustíveis derivados de petróleo através do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis Líquidos (PMQC). O principal objetivo do PMQC é o levantamento dos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no país, bem como a identificação de focos de não-conformidade, visando orientar e apoiar as ações de fiscalização realizadas pela ANP ou por órgãos conveniados [10, 11].

O programa conta com uma rede de 21 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. Assim, são coletadas, a cada mês, mais de 16 mil amostras de gasolina, etanol hidratado e óleo diesel em postos revendedores do Brasil [10].

Tabela 2 - Especificação da gasolina automotiva brasileira [2].

ENSAIO	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		NBR	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Teor de Metanol, Máx 1	% volume	-	0,5	-	0,5	Cromatografia	
Cor	-	(2)	(3)	(2)	(3)	14954	D4176
Aspecto	-	(4)					
Etanol Anidro combustível	% volume	1 (máx.) (1)	(5)	1 (máx.) (1)	(5)	Cromatografia/13992	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar				7148 14065	D1298 D4052
Destilação							
10% evaporado, máx.	°C	65,0				9619	D86
50% evaporado, máx.		120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.		190,0					
PFE, máx.		220,0					
Resíduo, máx.	% volume	2,0					
Nº octano Motor - MON, mín.	-	(6)	82	-	-	-	D2700
Índice Antidetonante - IAD, mín (7)	-	(6)	87	(6)	91	-	D2699 D2700
Pressão de Vapor a 37,8°C	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	14149 14156	D4953 D5190 D5190 D5482 D6378
Goma Atual Lavada, máx	mg/100 mL	5				14525	D381
Período de Indução a 100°C, mín	mín	(9)	360	(9)	360	14478	D525
Corrosividade ao cobre a 50°C, 3h, máx	-	1				14359	D130
Enxofre, max.	mg/kg	-	800 (10)	-	800 (10)	14533	D1266 D2622 D3120 D4294 D5453

Cont. Tabela 2

Benzeno, máx.	% volume	-	1,0 (10)	-	1,5(10)	-	D3606 D5443 D6277
Chumbo máx. (1)	g/L	0,005				-	D3237
Aditivos (11)	-	-				-	-
Hidrocarbonetos (12)							
Aromáticos, máx.	% volume	-	45 (10)	-	45 (10)	14932	D1319
Olefínicos, máx.	% volume	-	30 (10)	-	30 (10)		

*máx. (máximo) e mín. (mínimo)

- (1) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (2) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (3) De incolor a alaranjada, se isenta de corante, cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.
- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) O etanol anidro combustível a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade no teor e na especificação estabelecidos pelas legislações em vigor.
- (6) Os ensaios de octanagem MON e RON deverão ser realizados com a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A.
- (7) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (8) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
- (9) O ensaio de Período de indução deverá ser realizado após a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual acima do valor em vigor na data da produção da gasolina A.
- (10) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos devem ser atendidos após a adição de etanol anidro combustível à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina.
- (11) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos que apresentam compostos químicos à base de metais pesados.
- (12) Alternativamente, é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados, prevalecerão os valores determinados pelo ensaio realizado conforme a norma ABNT NBR 14932 ou ASTM D1319.

Os resultados das análises são divulgados mensalmente pela ANP através de boletins que avaliam a qualidade dos combustíveis automotivos. De acordo com os dados apresentados nos boletins disponíveis no site da ANP (Figura 4), desde o ano 2000 verifica-se uma redução significativa com relação a não conformidades em amostras de gasolinas comercializadas no

Brasil. Os resultados representam a eficiência e seriedade do programa atuando de forma positiva na redução de não conformidades em combustíveis automotivos.

Ao longo destes anos, alguns fatores inibiram de forma eficiente a adulteração de gasolinas, dentre eles destacam-se o controle e comercialização de solventes no país e ainda a iniciativa do uso de marcadores químicos em solventes. Os resultados indicam que, embora seja observada uma redução significativa no número de não conformidades, ainda persistem ocorrências relacionadas com a adição de hidrocarbonetos e/ou álcool, porém em menor grau comparado ao início do programa.

A partir do ano 2010, ainda que não muito elevado, observa-se um aumento do número de não conformidades o que vai de encontro com os resultados apresentados na Figura 3.

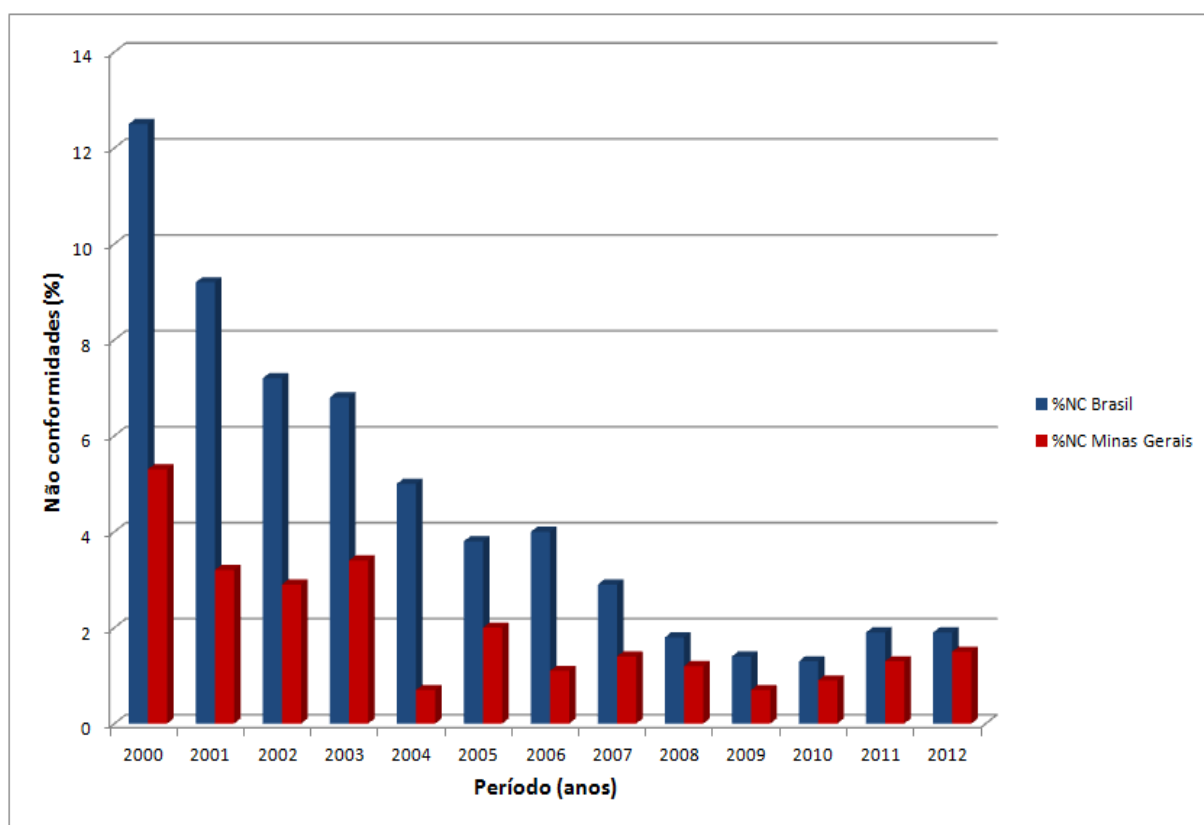


Figura 4 - Evolução do percentual de não conformidades (%NC), identificados pelo PMQC durante o período de 2000 a 2012.

Conforme discutido anteriormente, a partir deste período verifica-se um aumento das vendas de gasolina tanto no Brasil quanto em Minas Gerais. É importante destacar que ao longo dos três últimos anos, entre as maiores metrópoles, Belo Horizonte foi a que registrou o maior crescimento relativo no número de automóveis, com um percentual de crescimento superior, inclusive, a média nacional [8].

Os índices de não conformidades apresentados pela ANP foram os principais motivadores para o desenvolvimento deste trabalho.

Em 2011, os índices de não conformidades registrados como adulteração de gasolina ocorreram principalmente devido a teores inadequados de álcool etílico anidro que foram responsáveis por 54,9% do total, curvas de destilação fora da especificação (24,4%), octanagem (3,7%) enquanto outros parâmetros somavam 17,1% [9] (Figura 5). Devido à força tarefa para atuar na redução de não conformidades relacionadas ao teor de álcool etílico anidro na gasolina, em 2012 observa-se uma mudança neste cenário.

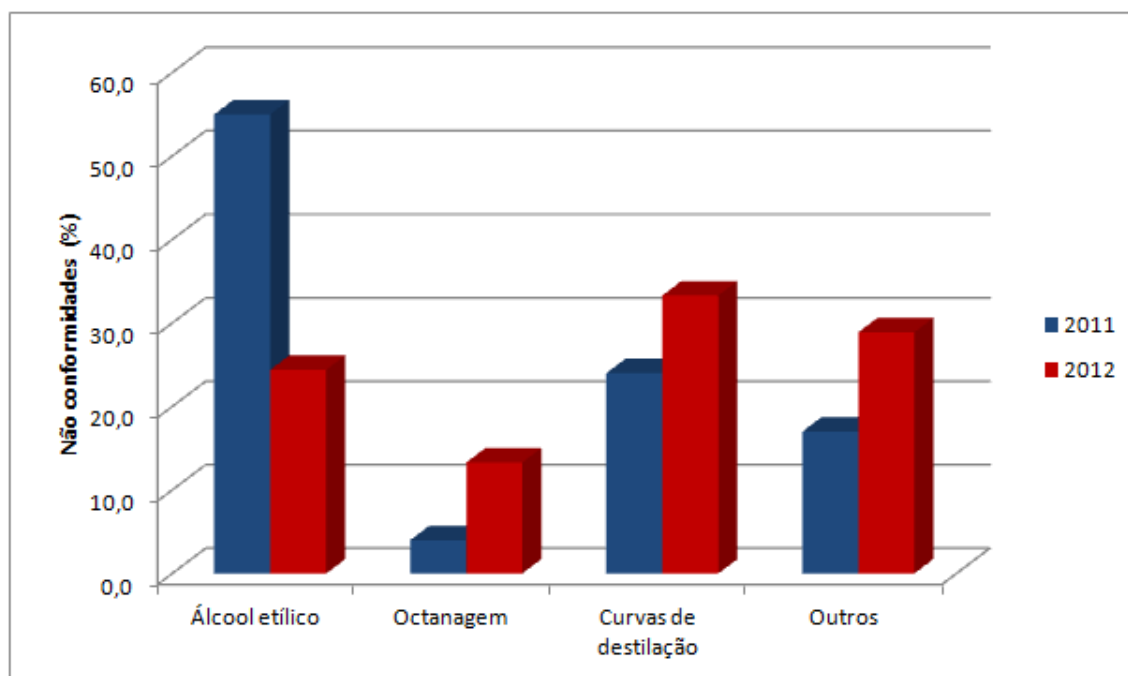


Figura 5 - Principais indicadores de não conformidade referentes à adulteração de gasolina [9].

Conforme apresentado na Figura 5, verifica-se uma redução de não conformidades para o parâmetro “álcool etílico”, sendo responsável por 24,4% em 2012. Porém, verifica-se um aumento significativo em não conformidades devido a curvas de destilação (33,3%) e o parâmetro octanagem, que em 2011 representava apenas 4%, passa a responder por 13,3% das não conformidades observadas em 2012. As não conformidades observadas em outros parâmetros inclui a adulteração por adição de solventes representando 28,9% das não conformidades registradas em 2012.

De um modo geral, as não-conformidades podem ser causadas por adulterações, por contaminações ou por processos naturais [13]. Nem toda adulteração gera uma alteração significativa nos parâmetros físico-químicos, o que em muitos casos dificulta a detecção que permita classificar uma amostra como não-conforme. Neste caso ela é dita atípica, ou seja, possui perfil diferente da maioria das amostras, mas continua dentro das especificações (é considerada uma amostra conforme).

O comportamento atípico pode ter duas possíveis causas: amostras com origens distintas (refinarias diferentes) ou adulterações planejadas com a adição controlada de solventes com o intuito de manter o produto obtido dentro das especificações legais vigentes [12].

Segundo Barbeira [13], uma amostra é considerada atípica quando, apesar de ter a mesma origem das demais, possui um ou mais parâmetros fora dos intervalos de confiança (95%) para um conjunto de amostras comercializadas para um mesmo período e com origem na mesma refinaria.

1.4. Metodologias alternativas para determinação de parâmetros de qualidade de gasolinas

Embora o controle de qualidade de gasolinas seja feito de acordo com ensaios laboratoriais padronizados estes ensaios são normalmente caros, demandam bastante tempo de análise e grandes volumes de amostra [14]. Por essas razões muitos métodos alternativos são citados na literatura [15-18].

Dentre os mais comuns destacam-se a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [19-25], infravermelho próximo [25-27], a ressonância magnética nuclear (RMN) [16,28,29] espectroscopia Raman [30,31] e a cromatografia gasosa (GC) [3,32] e curvas de destilação [33,34].

Estas técnicas dão origem a respostas multivariadas, podendo os métodos estatísticos para sistemas univariados tornar-se insuficientes para o tratamento dos dados gerados [12]. Assim, os métodos quimiométricos como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), a regressão por componentes principais (PCR), a análise de componentes principais (PCA), a análise de componentes hierárquicos (HCA) dentre outros, têm sido utilizadas associadas aos métodos convencionais, permitindo cada vez mais extrair o máximo de informação dos dados [22,26,27,36-39].

O uso dessas metodologias aplicadas a combustíveis tem sido realizado com sucesso, permitindo o desenvolvimento de estudos para estimar o número de octanagem de gasolinas, classificação por fonte (refinarias diferentes) e ainda adulteração por diferentes solventes (Tabela 3). A principal vantagem do uso dessas ferramentas se dá pela possibilidade de discriminação e quantificação com poucos investimentos e que auxiliam no aumento da confiabilidade dos resultados sem a necessidade do preparo de amostras. A Tabela 3 resume alguns trabalhos descritos na literatura que permitem a previsão de propriedades de gasolinas automotivas usando diferentes técnicas analíticas associadas a técnicas de análise multivariada.

Tabela 3 - Previsão de propriedades de gasolinas automotivas usando diferentes técnicas analíticas associadas a técnicas de análise multivariada.

Autor	Parâmetro	Método	Ano	Referência
Ferreira e col.	Octanagem	RMN e RLM	2007	[28]
Pasadakis e col.		ANN	2006	[40]
Cooper e col.		FT-Raman/ PLS FT/NIR	1995	[41]
Kelly e col.		FT-NIR/PLS	1989	[15]
Barbeira e col.		Curvas de destilação/PLS	2012	[34]
Balabin e col.	Adulteração e classificação por fonte (refinaria)	NIR e LDA, QDA, RDA, SIMCA, PLS, PNN e ANN	2010	[27]
Balabin e col.		NIR e LDS, SIMCA, MLP	2008	[26]
Barbeira e col.		Análises físico químicas e HCA, LDA	2007	[39]
Barbeira e col.		Curvas de destilação e PCA, LDA	2008	[33]
Pedroso e col.	Adulteração com solventes	GC e PLS	2008	[109]
Pereira e col.		FTIR e PCA, LDA	2006	[42]
Teixeira e col.		FTIR e SIMCA	2007	[43]
Wiedemann e col.		CG e HCA	2005	[32,44]
Barbeira e col.		FES e PLS	2012	[35]
Barbeira e col.	Etanol	Curvas de destilação e PLS	2009	[113]
Mendes e col.		FT-NIR e FT-Raman	2003	[109]
Wiziacka e col.		Sensor baseado em capacitância de transdutores.	2009	[115]

Com base nos estudos apresentados na Tabela 3, verifica-se que, muito embora diversas técnicas analíticas possam ser empregadas como alternativas para determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis, não são descritos na literatura científica nenhum estudo utilizando a Espectroscopia de Emissão em Chama (EEC) do inglês *Flame Emission Spectroscopy* (FES) para este tipo de determinação. Assim, o foco deste trabalho, será dado diante da possibilidade do uso da FES associada à técnicas de análise multivariada afim de prever parâmetros de qualidade de gasolinas automotivas.

O uso da FES com vistas na detecção de adulterações se dá através da detecção de radicais quimioluminescentes (dependendo do tipo de transição que ocorre), onde cada radical emite radiação num comprimento de onda característico e a complexidade do espectro está associada à estrutura da molécula que compõe o combustível. Assim, de acordo com o tipo de combustível é possível identificar os radicais excitados, cujos comprimentos de onda apresentam maiores intensidades.

A grande vantagem do uso da maioria das técnicas alternativas supracitadas refere-se à rapidez de análises, podendo ser utilizada com triagem para 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, todas as metodologias apresentadas na literatura abrem possibilidades importantes para laboratórios realizarem o controle de qualidade com maior eficiência na fiscalização.

1.5. Espectroscopia atômica por chama

Os métodos espectroscópicos de análise química são muito empregados em diversas áreas tais como: toxicologia, geologia, ciência forense, saúde, nanotecnologia, ciência dos materiais, controle de processos industriais, processamento de semicondutores, manufatura

automobilística, petroquímica e outras [46]. O vasto campo de aplicação das técnicas espectroscópicas se deve à rapidez na obtenção dos resultados em análises de rotina, ao baixo custo de operação e à alta sensibilidade.

Entre os métodos espectroscópicos usados para realizar análises químicas, destaca-se a FES, também conhecida como fotometria de chama. Trata-se de uma técnica bastante simples e muito antiga [47] que têm sido amplamente usadas na determinação de metais em diversas matrizes, incluindo análise de combustíveis [48].

O princípio da FES baseia-se na introdução de amostras líquidas ou soluções contendo sais metálicos em uma chama. A maioria dos queimadores utilizados em espectrômetros de chama usa um queimador por mistura prévia (Figura 6).

Nestes sistemas o combustível, o oxidante e a amostra são misturados antes de serem introduzidos na chama. Apesar de apresentar o mesmo princípio, o sistema descrito na Figura 6 representa o conjunto nebulizador-combustor comumente utilizado em equipamentos de absorção atômica. Normalmente os sistemas utilizados em espectrômetros de chama utilizam diferentes tipos de bocais para introduzir a amostra na forma de um aerossol na chama.

Em ambos os casos, a amostra em solução é aspirada para o sistema nebulizador pelo fluxo rápido do oxidante, que passa próximo da ponta do capilar da amostra. O líquido se dispersa como uma fina névoa assim que deixa o capilar. A névoa é direcionada em alta velocidade sobre uma pérola de vidro, onde as gotículas se dispersam em partículas ainda menores. Esse processo é chamado de nebulização [49].

Neste sistema quando a amostra nebulizada é carregada para a chama, juntamente com os gases oxidante e combustível, ocorrendo a dessolvatação das gotículas na zona de combustão primária, a qual é localizada acima, e próximo à cabeça do queimador (Figura 6).

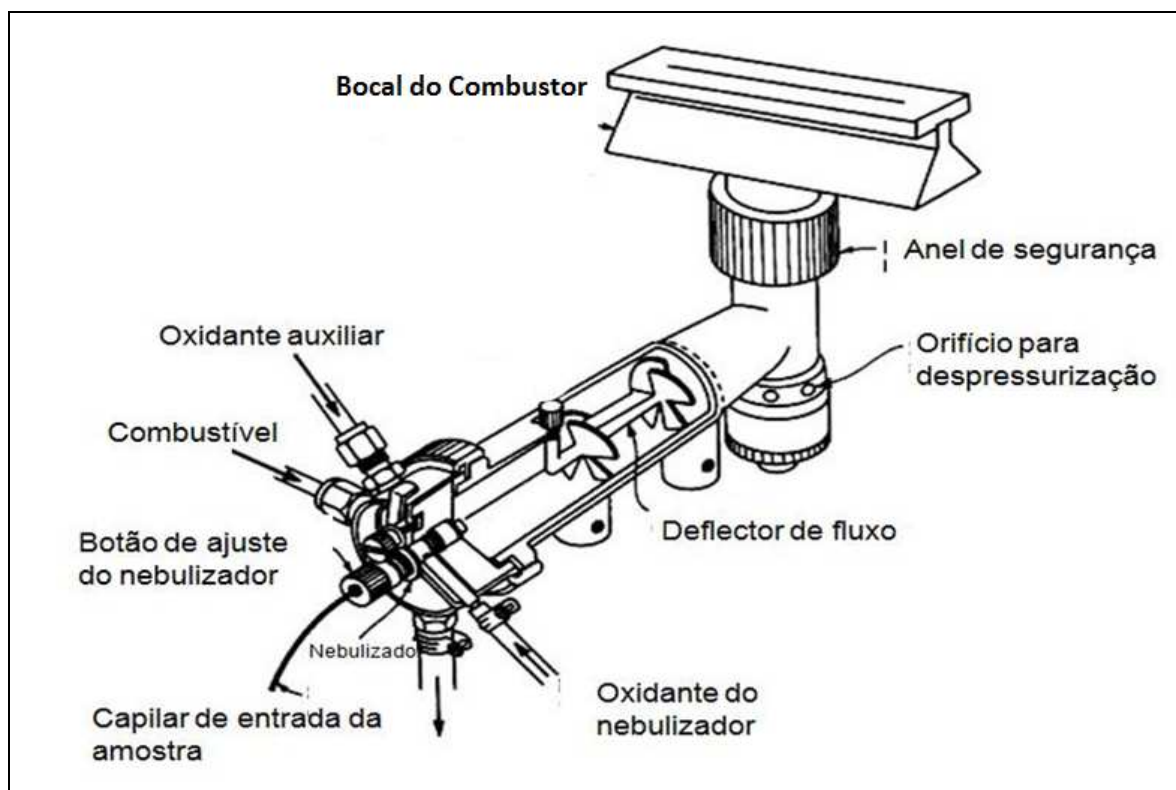


Figura 6 - Conjunto nebulizador-combustor [47].

Neste processo, as partículas finamente divididas são carregadas para a região central da chama denominada cone interno. A combustão se completa no cone externo onde o oxigênio do ar atmosférico é difundido para dentro da chama [47].

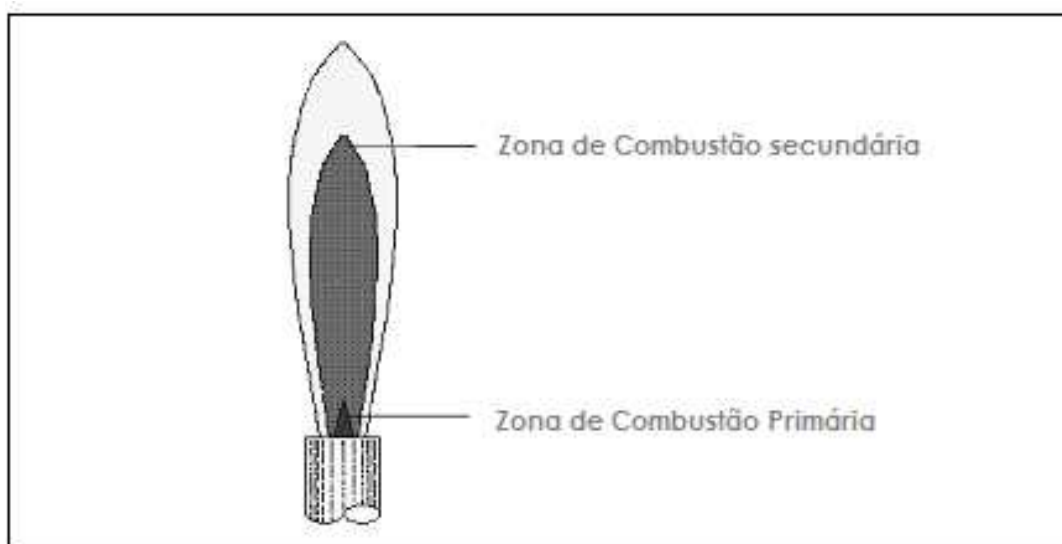


Figura 7 - Regiões da chama [121].

Quando amostras contendo íons metálicos (M^+X^-) são introduzidas na chama, forma-se um vapor que contém os átomos do metal, no estado fundamental e excitáveis. Esses então podem absorver uma quantidade de energia quantizada e serem promovidos a um nível de energia suficientemente elevado para depois, ao retornarem ao estado fundamental, emitirem radiação característica do metal. A emissão observada em comprimentos de onda característicos permite a determinação quantitativa e qualitativa desses metais em diferentes matrizes. Os principais fenômenos que acontecem na chama são apresentados na Figura 8.

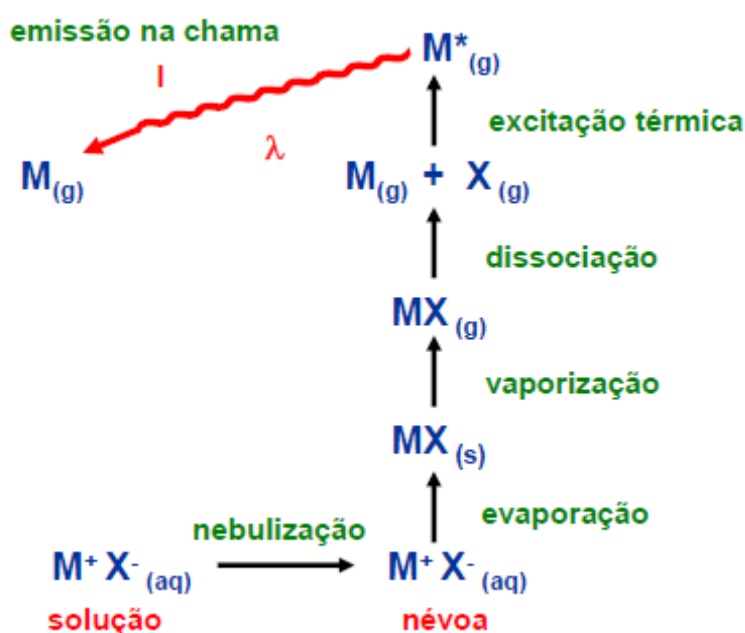


Figura 8 – Fenômenos que acontecem na chama em um sistema tipo FES.

Na zona de reação da chama, correspondente à zona de combustão primária, espécies instáveis como CH^* , C_2^* , HCO^* , NH^* e NH_2 podem ser formados, produzindo emissões na região do visível e ultravioleta próximo [51].

Assim, as principais funções exercidas pela chama são:

- conversão dos constituintes da amostra em estado de vapor;
- decomposição dos constituintes em átomos ou moléculas simples;
- excitação eletrônica de uma fração dos átomos ou moléculas resultantes.

O tempo de vida de uma espécie excitada é geralmente transitório (10^{-9} a 10^{-6} s) e o relaxamento para um nível de energia mais baixo ou para o estado fundamental ocorre com a liberação do excesso de energia na forma de radiação eletromagnética, de calor ou talvez de ambos [47]. Assim, a distribuição de energia (ou espectros), oriundos de emissão em chama é convenientemente caracterizada por meio de um espectro de emissão, que pode ser classificada em diferentes formas, podendo ser observados espectro de linhas, formado por uma série de picos agudos e bem definidos resultantes da excitação de átomos isolados; espectro de bandas, que é composto por grupos de linhas tão próximas, que não podem ser completamente resolvidas formando assim, as chamadas bandas que são as moléculas ou radicais presentes na chama; e espectros contínuos, característicos da emissão de um corpo negro [51].

Os espectros de emissão contínuos não apresentam qualquer característica de linhas, a radiação térmica desse tipo de espectro é denominada radiação de corpo negro. Geralmente a intensidade da radiação emitida por um corpo negro é dada em função da temperatura e comprimento de onda da radiação (Figura 9).

Conforme mostrado na Figura 9, verifica-se que com o aumento do comprimento de onda a intensidade de emissão cresce, atinge um máximo e depois diminui. O comprimento de onda correspondente a intensidade máxima varia com o aumento da temperatura, indo dos maiores comprimentos de onda para os menores (começando no vermelho, passando por amarelo, branco e finalmente acabando no azul, após o qual a emissão passa a incluir crescentes quantidades de ultravioleta) [52].

Elementos como Na, K, Li e Ca, dentre outros, emitem radiação eletromagnética na região do visível. Em uma chama ar-gás combustível (GLP), que opera em uma temperatura entre 1700 e 1900 °C, a energia é suficiente para excitar esses elementos e conseqüentemente gerar a emissão de linhas atômicas características para cada espécie [48].

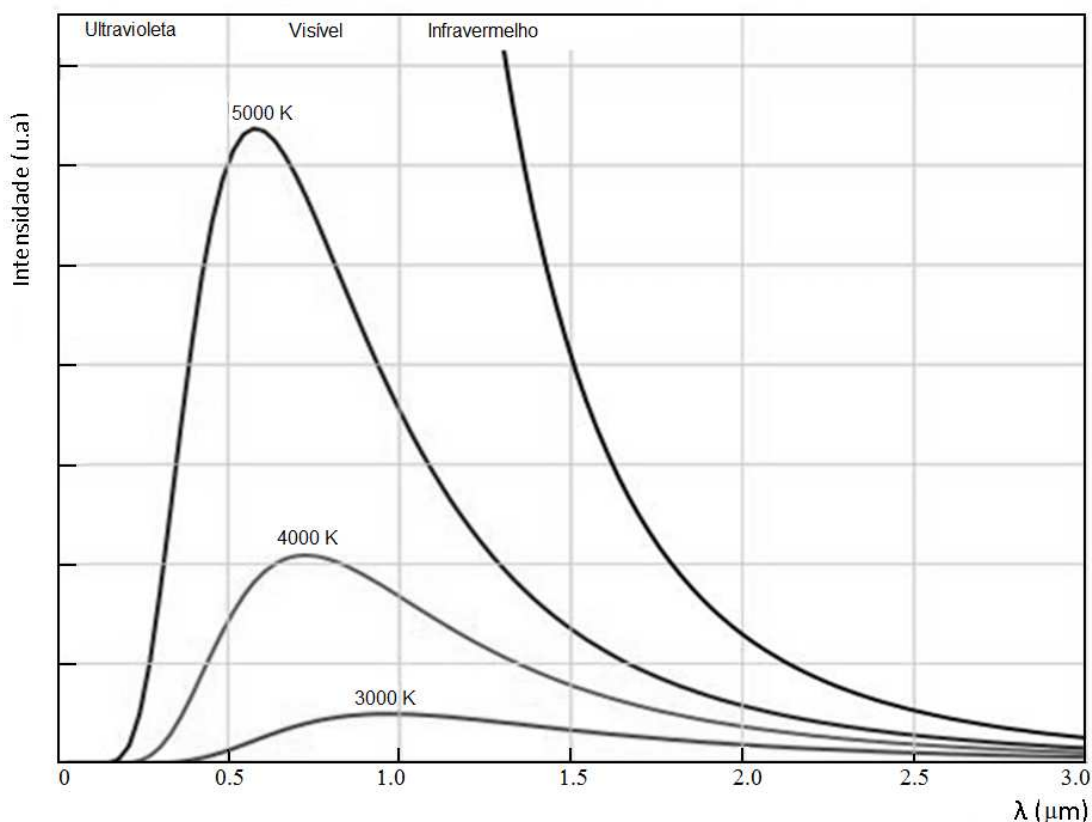


Figura 9 - Intensidade da radiação emitida por um corpo negro em função da temperatura e comprimento de onda da radiação [51].

Outro tipo comum são os espectros de bandas que são produzidos com frequência em fontes espectrais devido à presença de radicais gasosos ou pequenas moléculas. Um exemplo deste tipo de espectro são as bandas de absorção e emissão do CO_2 , obtido em uma chama ar/acetileno e o CO quando detectado em chamas também produz bandas caracterizadas pela forte emissão na região do azul [53].

A FES, além de apresentar boa sensibilidade, principalmente na determinação de metais alcalinos, também se presta para a determinação de parâmetros relativos à combustão podendo fornecer informações de três tipos. A primeira está relacionada com a caracterização das espécies presentes na chama. A segunda com a variação da concentração dessas espécies com diferentes razões de ar/combustível e a terceira com a distribuição de energia das espécies sob várias condições da chama [51].

Nos anos 20 e 30, com o desenvolvimento da espectroscopia molecular foi possível caracterizar a chama a partir da formação de radicais excitados (indicados pelo sobrescrito *) destacando as espécies C_2^* , CH^* e OH^* , com emissões concentradas predominantemente no cone interno da chama. A caracterização desses radicais é indicada pela presença do oxidante primário advindo da alimentação da pré-mistura [52].

A distribuição de energia das espécies pode ser feita através de sistemas de bandas frequentemente descritos na literatura [44, 51-56]. O principal sistema de bandas discretas encontradas em chamas contendo carbono, hidrogênio e oxigênio foram apresentados por Laidler col. [51] e são listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Sistemas de bandas observados em chamas de hidrocarbonetos [52].

Espécies	Transição	Nome do sistema de bandas	Comprimento de onda (nm). Bandas Intensas
C_2	${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$	Mulliken	230
C_2	${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Pi_g$	Deslandress-d'Azambuja	345-365
C_2	${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$	Phillips	770-900
C_2	$B^3\Pi_g \rightarrow {}^3\Pi_u$	Fox-Herzberg	240-330
C_2	$A^3\Pi_g \rightarrow {}^3\Pi_u$	Swan	450-650
CO	${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma^+$	4º grupo positivo	200-250
CH	${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi$	Sistema 3143	314,3
CH	${}^2\Sigma^- \rightarrow {}^2\Pi$	Sistema 3900	350-400
CH	${}^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi$	Sistema 4315	400-500
OH	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	Bandas OH	280-350
O_2	${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$	Schumann-Runge	350-600
O_2	${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$	Bandas do O_2 atmosférico	760-800

Os termos descritos na Tabela 4, podem ser definidos, de forma geral como segue [57]:

Σ, Π, Δ correspondem a nomenclaturas empregadas para cada estado, sendo que Σ corresponde ao estado fundamental; Π ao primeiro estado excitado e assim por diante.

A corresponde ao estado eletrônico excitado;

B ou X indicam estado eletrônico fundamental;

Os números, apresentados antes de cada estado eletrônico (1, 2 e 3) correspondem à multiplicidade do termo $(2S+1)$;

g e u indicam a paridade do termo (simetria com relação à operação de inversão);

+ e - : indicam a simetria da função de onda;

Para a interpretação quantitativa das emissões que caracterizam uma chama, além do conhecimento das transições ocorridas, faz-se necessário o entendimento dos mecanismos de excitação que dão origem às espécies de interesse. Os mecanismos de formação dos radicais OH^* , CH^* e C_2^* são apresentados a seguir [54,58].

O radical OH^* pode ser formado na zona de combustão primária a partir da reação dada pela Eq. 2.



ou ainda, pelas reações, que são importantes em chamas de hidrogênio:



Também podem ocorrer reações com espécies intermediárias. Sendo possível a formação desse radical pela reação apresentada na Equação 5.



As transições observadas para o radical OH*, geram um espectro que possui estrutura muito complexa com linhas degeneradas para o vermelho [52]. A transição $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ descrita na Tabela 4 é destacada na Figura 10. Nesta transição, as letras A e X antes do termo indicam o estado eletrônico, sendo A correspondente ao nível eletrônico excitado e X ao nível fundamental. Essa transição origina a banda intensa em 306,4 nm. Os picos que mais se destacam para esse radical são observados nos seguintes comprimentos de onda: 306,5; 306,8; 307,8 e 309,0 nm.

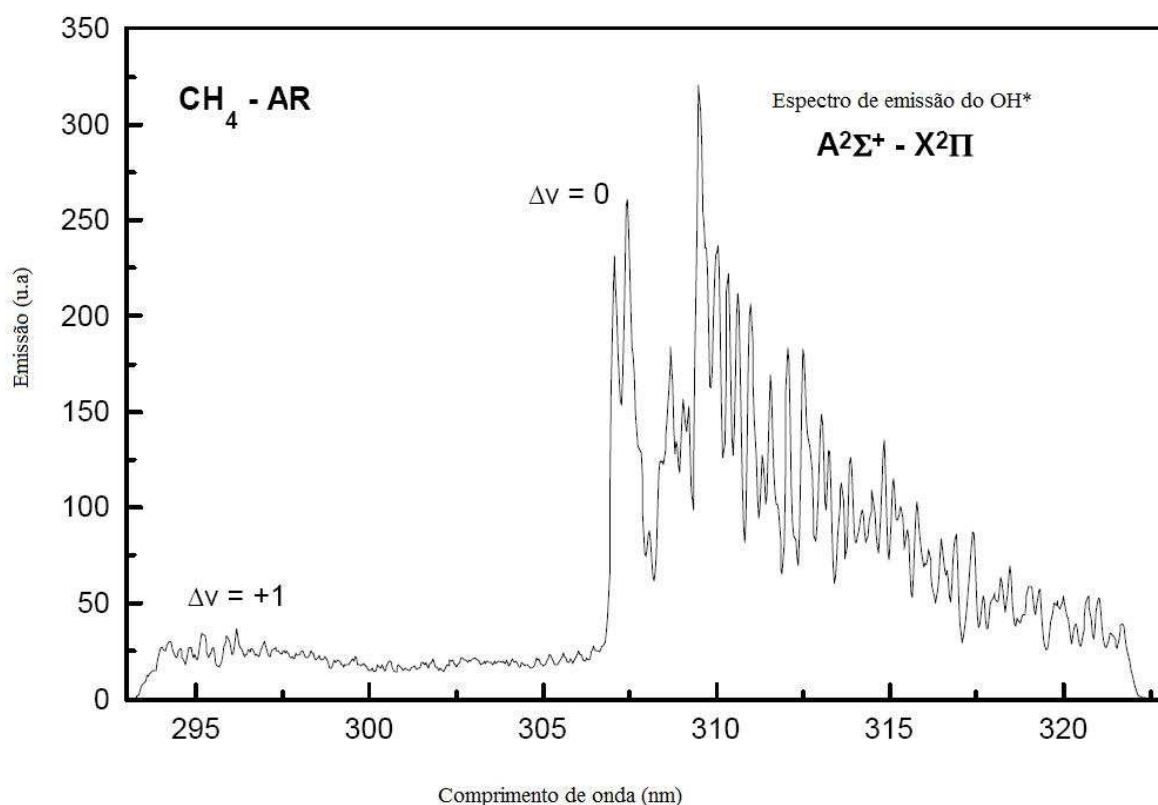


Figura 10 - Espectro de emissão do radical OH, obtido em chama CH₄/Ar.

(Adaptado de Zizak, 2000) [54].

Em chamas de hidrocarbonetos observam-se três conjuntos de bandas associadas ao radical CH* referente ao estado eletrônico $^2\Pi$. As bandas mais intensas são observadas em 431,5 nm que corresponde à transição $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ [54, 59, 60], conforme apresentado na

Figura 11. Essa banda é degenerada para azul, isto é, diminui a intensidade em menores comprimentos de onda. A formação dos radicais CH^* e C_2^* são mostradas nas Equações 6 a 9.



O espectro característico da emissão do radical CH^* indica uma transição $\text{B}^2\Sigma^- \rightarrow \text{X}^2\Pi$ em 387,2 nm, degenerada para o vermelho. A banda devido à emissão em 314,3 nm ocasionada pela transição $\text{C}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$, é de difícil detecção, pois apresenta intensidade muito baixa em relação às demais [54].

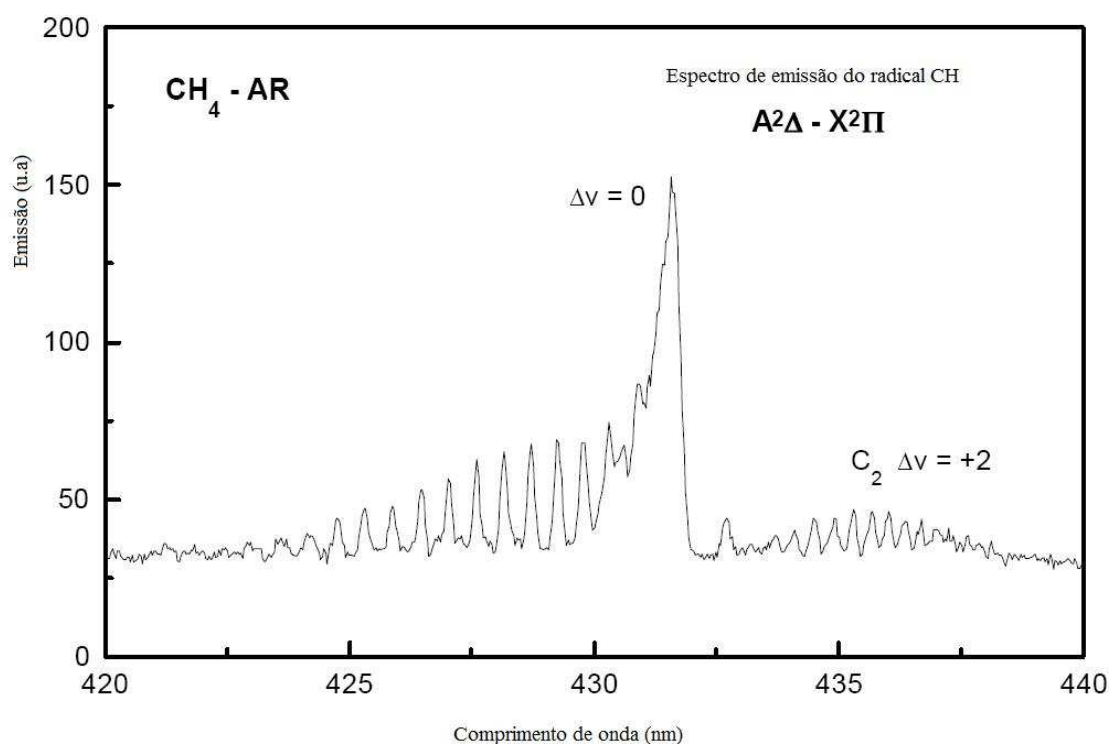


Figura 11 - Espectro de emissão do radical CH , obtido em chama CH_4/Ar .

(Adaptado de Zizak, 2000) [54].

Considerando ainda chama de hidrocarbonetos na zona de combustão primária, além de se observar a banda do radical CH^* descrita anteriormente, a presença do radical C_2^* é observada em comprimentos que variam de 436 a 650 nm, esse sistema de bandas para os radicais C_2^* são denominados banda Swan. A Figura 12 representa o espectro característico da emissão desse radical em chamas CH_4/Ar . Outras transições características deste radical podem ser observadas em outros comprimentos de onda, conforme descrito na Tabela 4 [54, 55].

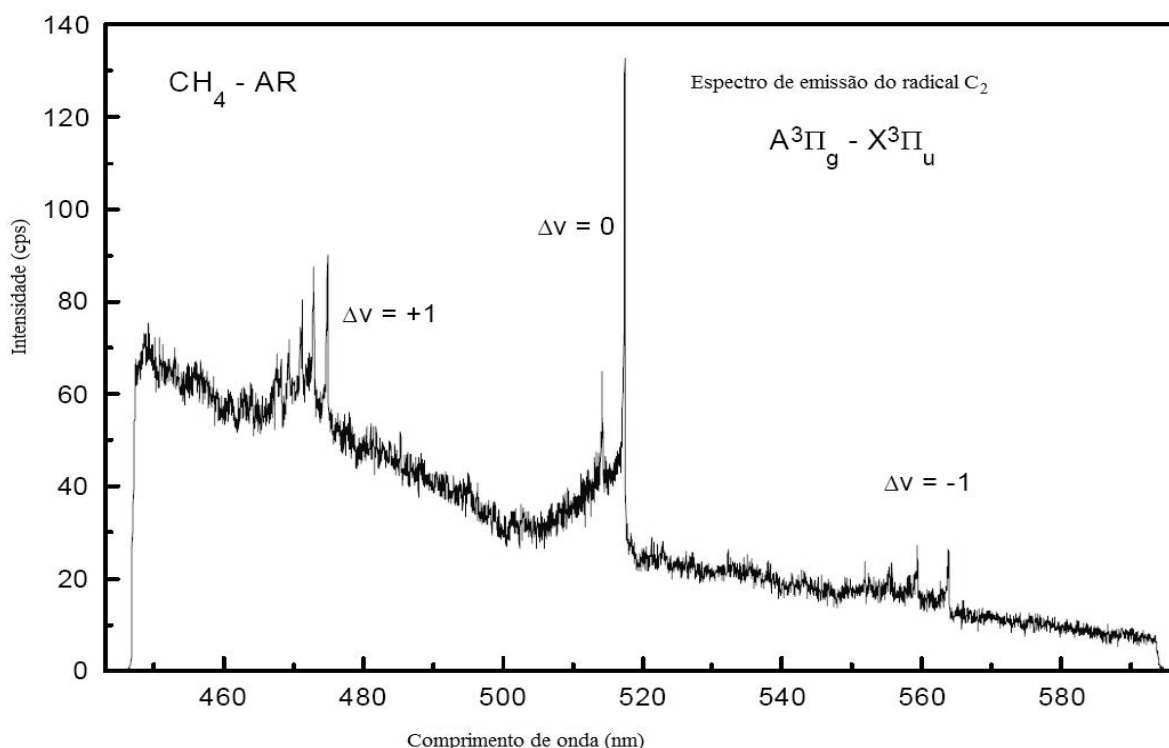


Figura 12 - Espectro de emissão do radical C_2^* , obtido em chama CH_4/Ar .

(Adaptado de Zizak, 2000) [54].

Num processo de combustão há vários aspectos que podem ser analisados, dependendo dos objetivos. Por exemplo, algumas vezes é importante somente conhecer a temperatura máxima e a velocidade de combustão. Então, a modelagem computacional utilizando um mecanismo cinético global, como os apresentados anteriormente, são usualmente suficientes para representar a cinética de combustão. Outras vezes, no entanto, é relevante conhecer a

concentração de alguma espécie química em particular, como, por exemplo, os radicais CH^* , C_2^* , OH^* e outros. Nestes casos, faz-se necessário um modelo mais completo para prever a cinética do processo [63].

Recentemente, diversos trabalhos têm sido encontrados na literatura utilizando a espectroscopia de emissão em chama com diversas aplicações. O sistema de bandas Swan para o radical C_2^* , é frequentemente usado como termômetro para estimar a temperatura do gás na região de emissão correspondente [62].

O mapeamento de radicais CH^* , utilizando espectroscopia de emissão em chama, tem sido usado para determinação da temperatura de chamas devido à intensa banda de emissão na região do ultravioleta-visível [53,59,60,63-65].

Do mesmo modo, as informações obtidas a partir de dados espectrais de espécies intermediárias que são formadas durante o processo de queima, têm permitido o uso da FES em estudos de mecanismos cinéticos aplicados a processos que envolvem combustão [35,51,55,57, 59-62,66,67-75]. O entendimento do fenômeno de combustão a partir de mecanismos cinéticos de oxidação cada vez mais robustos é essencial para formulações de novos combustíveis e simulacros. Simulacros ou compostos “*surrogates*” são compostos simples, ou mistura de um número limitado de compostos, de características semelhantes aos analitos de interesse, neste caso combustível.

Simulacros de combustíveis são desenvolvidos para proporcionar uma base para testes de desempenho, emissões de poluentes e para possibilitar o desenvolvimento de modelos computacionais [67,73].

Aspectos teóricos e experimentais sobre a cinética química em processos de combustão podem contribuir significativamente no controle de qualidade de combustíveis e vêm sendo esclarecidos tanto pela utilização de técnicas computacionais como pelo emprego de equipamentos ópticos [69,75].

Em análises químicas de combustível, o monitoramento da presença de metais, normalmente devido à matéria-prima oriunda do processo de produção ou de aditivos é realizado por técnicas como AAS [76-80,82], FAAS [76] e FAES [81-83]. A presença de metais, quando detectada em grandes concentrações pode promover a degradação, corrosão e formação de depósitos em algumas partes do motor. Assim, o monitoramento quantitativo de elementos metálicos em amostras de combustíveis é de primordial importância em termos econômicos, não só para a indústria de combustíveis, mas também para vários outros setores da indústria e serviços.

A aplicação da fotometria de chama é recomendada para análises de etanol e biodiesel através de procedimentos descritos em estudos científicos e normas técnicas [48,83,84]. Conforme discutido anteriormente, esta técnica também apresenta várias potencialidades para ser utilizada em conjunto com ferramentas quimiométricas na previsão de parâmetros físico-químicos da gasolina automotiva.

1.6. Métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões

O principal objetivo da análise exploratória de dados é avaliar, interpretar e extrair o máximo de informação em sistemas em que a relação entre as amostras são desconhecidas. Dentre os métodos de reconhecimento de padrões encontram-se os supervisionados e os não supervisionados. Nos métodos não supervisionados, como o próprio nome diz, não existe supervisão, já que não se conhece *a priori* a que classes pertencem os objetos ou se essa informação é conhecida, ela não é usada para construção do modelo. Dentre os métodos de classificação não supervisionada destacam-se a análise por componentes principais (PCA), análise de fatores e análise de agrupamentos hierárquicos (HCA). De modo oposto, nos métodos supervisionados, a informação sobre a que classes pertencem os objetos já está

disponível e é usada na construção do modelo. Dentre os métodos de classificação supervisionados destacam-se os métodos do k-ésimo vizinho mais próximo (KNN), análise discriminante com método de mínimos quadrados parciais (PLS-DA), Modelos Independentes de Similaridade usando Componentes Principais (SIMCA) e Análise Discriminante Linear (LDA).

A Análise de Componentes Principais é uma ferramenta extremamente importante, pois reduz a dimensionalidade do conjunto de dados retendo simultaneamente a informação presente nos dados originais [85]. Trata-se de uma técnica de reconhecimento de padrões em que o agrupamento de dados se dá de modo que as amostras descritas em um espaço multidimensional sejam projetadas em um espaço de dimensão reduzida. Para isso as respostas dos sinais analíticos devem ser organizadas como uma matriz de dados que corresponde ao agrupamento sistemático das intensidades registradas em diferentes comprimentos de ondas (variáveis) para cada amostra estudada (objetos) [85].

Quando m variáveis são medidas para n objetos tem-se uma matriz $n \times m$, em que os objetos devem ser dispostos nas linhas e as variáveis nas colunas [12] conforme a Figura 13.

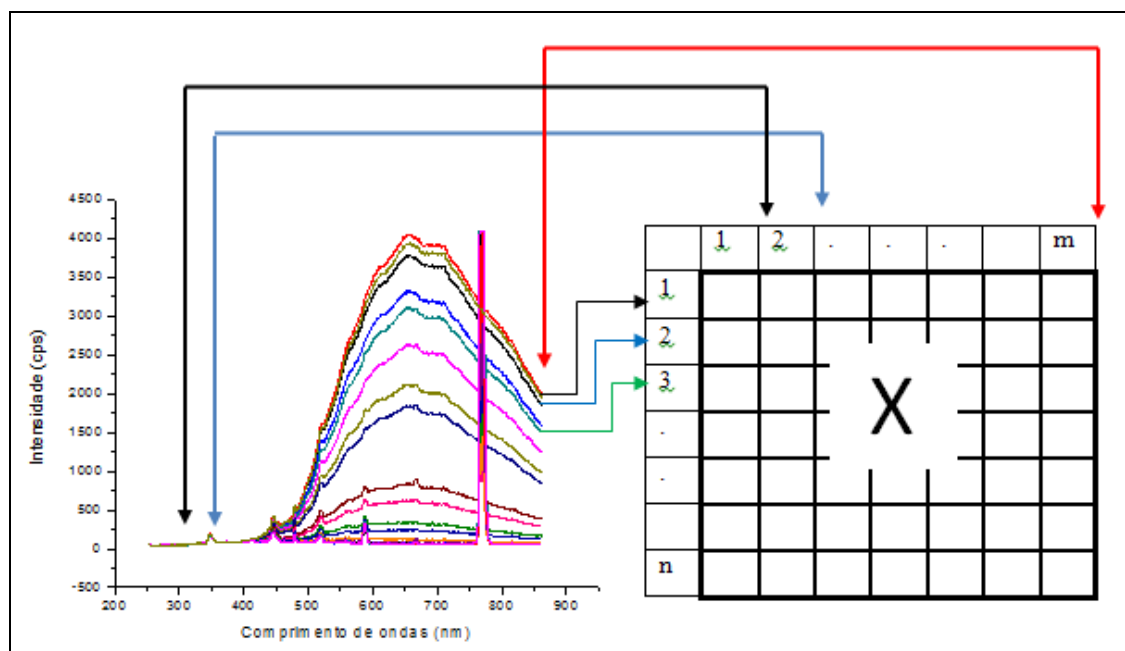


Figura 13 - Organização dos dados em uma matriz X.

A PCA extrai os fatores mais importantes (componentes principais – CPs) dos dados, que preservam a maior parte da variância. Esses fatores descrevem as interações multivariadas entre as variáveis medidas e revelam tendências subjacentes aos dados.

A PCA decompõe a matriz de dados \mathbf{X} de posto (*rank*) (R), em uma soma de matrizes de posto igual a 1, onde o posto expressa o número de vetores linearmente independentes de uma matriz. Essas novas matrizes de posto 1 correspondem às CPs, que são definidas como produtos de vetores chamados *scores* (t) e *loadings* (p) (Equação 10) [86].

$$X = USV' \quad \text{Eq. 10}$$

onde V corresponde a uma matriz de *loadings*; $U*S$ matriz dos *scores*; S representa a matriz diagonal cujos elementos (valores singulares) contém informação da variância que cada CP descreve. Esta informação é importante na representação da dimensionalidade de X (posto). Para o cálculo de *scores* e *loadings* realiza-se uma operação que é equivalente ao cálculo de autovetores e autovalores de uma matriz pela Decomposição em Valores Singulares (SVD, *Singular Value Decomposition*). A Equação 10 pode ser representada na forma vetorial, conforme apresentado na Equação 11.

$$X = TP^T + E \quad \text{Eq. 11}$$

onde X corresponde à matriz de dados, T são os *scores*, p os *loadings* e E são os resíduos.

Desta forma, dados complexos são transformados de modo que as informações mais importantes e relevantes se tornem mais facilmente observadas. No espaço de menor dimensão, caracterizado pelas CPs, a visualização dos dados pode revelar agrupamentos de amostras, tendências e *outliers*. As novas variáveis, as CPs, são ortogonais entre si, e, portanto, não correlacionadas. Normalmente, as primeiras CPs explicam a maior parte da variância total contida nos dados e podem ser usadas para representá-los. Neste novo espaço dimensional

torna-se possível observar as relações entre as amostras (*scores*) e as relações entre as variáveis (*loadings*).

Dentre as técnicas de reconhecimento de padrões supervisionados destaca-se a PLS-DA. Essa é muitas vezes comparada com a análise por componentes principais (PCA) em termos de sua capacidade para classificar dados ou para discriminação entre diferentes grupos. A PCA identifica a variabilidade bruta e não diferencia variações dentro dos grupos e entre os grupos. Quando a variação entre o grupo domina em relação à variação dentro do grupo, a maior variação encontrada pela PCA será consistente com uma separação entre o grupo. No entanto, se a variação dentro do grupo é maior do que a variação entre o grupo, então PCA não é mais eficaz. Nesses casos, a PLS-DA é uma alternativa preferida à PCA [86].

A PLS-DA é uma técnica que visa encontrar variáveis latentes no espaço multivariado que discriminem classes no conjunto de treinamento usando um modelo de mínimos quadrados parciais (PLS) e calculando-se um limiar, onde o número de falsos positivos/negativos é minimizado para a predição de novos dados [87]. O bloco \mathbf{Y} em um modelo de PLS-DA indica a qual classe uma amostra pertence. No caso de duas classes, por exemplo, os valores do bloco \mathbf{Y} podem assumir os valores 0 ou 1. O objetivo é construir uma regra de classificação que minimize o número de classificações incorretas, ou seja, o erro de dizer que um elemento amostral pertence a uma população quando, na realidade, ele pertence à outra.

O método dos mínimos quadrados parciais (PLS) proposto por Wold [88], é o método mais usado em calibração multivariada e permite a relação entre informações espectrais (matriz \mathbf{X}) e as informações das concentrações (matriz \mathbf{Y}). No modelo PLS a decomposição da matriz \mathbf{X} é feita ponderando informações dadas em \mathbf{Y} , de forma que se obtenha a máxima covariância entre \mathbf{X} e \mathbf{Y} definindo assim as Variáveis Latentes (VL) do modelo. Na modelagem por mínimos quadrados parciais as matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} são decompostas simultaneamente em matrizes menores que podem ser representadas pelas Equações 12 e 13.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^t + \mathbf{F} \quad \text{Eq. 13}$$

onde \mathbf{T} e \mathbf{U} são as matrizes de *scores* das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente; \mathbf{P} e \mathbf{Q} são as matrizes dos *loadings* das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente; e \mathbf{E} e \mathbf{F} são os resíduos.

Nesse processo de calibração multivariada pretende-se obter a melhor relação linear entre os *scores* \mathbf{T} e \mathbf{U} , e que os resíduos \mathbf{E} e \mathbf{F} sejam os menores possíveis. A correlação entre os dois conjuntos de dados \mathbf{X} e \mathbf{Y} é uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear [45].

Para que o modelo seja robusto é necessário que ele descreva da melhor forma possível uma situação real, levando em conta o maior número possível de variações, utilizando amostras para a calibração semelhantes às amostras de futuras análises [88].

Após a construção do conjunto de dados, é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o pré-processamento mais adequado para os dados, a avaliação da presença de *outliers* e o cálculo do erro de previsão do modelo.

A escolha das variáveis latentes normalmente é feita usando um procedimento chamado validação cruzada (*cross validation*), no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Para cada variável latente é possível avaliar os erros preditivos residuais através do cálculo de PRESS (*Prediction Residual Error Sum of Squares*). A determinação do PRESS é feita a partir da construção de um modelo de calibração com um determinado número de fatores, como apresentado na Equação 14. O modelo proposto é usado para a determinação da concentração em amostras conhecidas.

$$PRESS = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{PREV} - Y_{REAL})^2}{N} \quad \text{Eq. 14}$$

A avaliação da capacidade do modelo em prever amostras de concentrações desconhecidas é realizada através do cálculo da raiz quadrada do erro médio da validação cruzada ($RMSECV$) e da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão ($RMSEP$, do inglês, *Root Mean Squares Error of Prediction*) descrito pelas Equação 15 e 16.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{PREV} - Y_{REAL})^2}{N}} \quad \text{Eq. 15}$$

onde Y_{REAL} e Y_{PREV} correspondem aos valores reais e de previsão, para uma dada amostra i , respectivamente. N corresponde ao número de amostras utilizadas no conjunto de validação.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (Y_{PREV} - Y_{REAL})^2}{N}} \quad \text{Eq. 16}$$

onde:

Y_{prev} é o valor previsto pela validação externa

Y_{real} é o valor de referência da propriedade de interesse da validação externa

N é o número de amostras

A etapa do pré-processamento de dados nem sempre é necessária. O ideal é que se comparem diversos tipos de pré-processamento e que se decida pela opção que apresente o menor erro associado. Porém, se o pré-processamento de dados for utilizado na etapa de calibração, o mesmo pré-processamento deve ser utilizado nas amostras da etapa de validação ou previsão [91].

Alguns exemplos de pré-processamentos comumente empregados consistem em centrar os dados na média, o autoescalamento dos dados e o cálculo de derivadas.

O pré processamento que centra os dados na média é um dos mais utilizados e são muito utilizados na construção de modelos de calibração com dados espectrofotométricos. Nesse caso, a média de cada coluna (\bar{x}_j), é subtraída dos dados (x_{ij}), conforme descrito na Equação 17.

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_{ij} \quad \text{Eq. 17}$$

onde $x_{ij(cm)}$ é o valor centrado na média para a variável j na amostra i e x_{ij} é o valor da variável j na amostra i e \bar{x}_{ij} é a média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela Equação 18:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad \text{Eq. 18}$$

onde n é o número de amostras.

Com esse 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 [93].

Para destacar diferenças espectrais das amostras e quando existem desvios de linha de base, normalmente o pré-processamento recomendado é o cálculo de derivadas [91,93]. Para o caso dos dados autoescalados, além da subtração da média (realizado para centrar dados na média), os dados são divididos pelo desvio padrão de cada coluna. Os resultados são dados com média zero e variância um. O objetivo é dar o mesmo “peso” a todas as variáveis.

Dados espectrais normalmente não costumam ser autoescalados, pois existe interesse em diferenciar a contribuição das diferentes variáveis (os diferentes comprimentos de onda).

Após pré-processar os dados realiza-se uma primeira estimativa para um modelo e em seguida deve-se realizar a validação do modelo proposto. Todo modelo precisa ser validado antes de ser usado. Assim é necessária a divisão de um conjunto entre amostras de calibração e validação, de tal maneira que as amostras de validação sejam bem representadas pelas amostras de calibração. Vários algoritmos são usados com essa finalidade [88-90], sendo o de *Kennard-*

Stone [90] um dos mais utilizados. Esse algoritmo inicia selecionando duas amostras com a maior distância euclidiana entre elas no espaço. Para as demais amostras a distância é calculada como distância mínima com relação às amostras já selecionadas. Feito isso, a amostra com a maior distância mínima é retida, e o procedimento é repetido até que um determinado número de amostras seja selecionado [89].

Normalmente, esse algoritmo é aplicado para realizar a seleção das amostras que irão compor o conjunto de calibração, uma vez que esta seleção foi realizada, procede a seleção das amostras de maior variabilidade, ou seja, as amostras mais “externas” do conjunto total [92].

Durante o processo de avaliação da habilidade do modelo em prever novas amostras, deve-se verificar se todas as amostras que foram modeladas são representativas para o modelo. Assim, faz-se necessário verificar a presença de *outliers*. Normalmente, os *outliers* apresentam comportamentos diferentes das demais amostras do conjunto de dados. Erros no preparo de amostras, ruídos instrumentais e contaminações são possíveis razões da presença de amostras *outliers* nos modelos de calibração e validação. Essas amostras, quando modeladas com o conjunto estudado pode conduzir a modelos com baixa capacidade de previsão, ou seja, que produzem altos erros. Durante o processo de calibração, amostras *outliers* podem ser detectadas através do gráfico de resíduos e excluídas do modelo [93].

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de parâmetros de qualidade de gasolinas automotivos através do uso da espectroscopia de emissão em chama associado a métodos quimiométricos.

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado em duas etapas, sendo que a primeira consistiu na montagem do sistema baseado na técnica de espectrometria de emissão em chama, otimização dos diferentes parâmetros como tipo de combustível da chama base, pressão e vazão de ar/combustível.

A segunda etapa deste trabalho objetivou o desenvolvimento de metodologias capazes de permitir:

- a utilização da espectrometria de emissão em chama (FES) associada ao PLS-DA, a fim de classificar diferentes tipos de gasolinas comercializadas em postos de combustíveis.
- a utilização da espectrometria de emissão em chama associada com ferramentas quimiométricas como PLS e PLS-DA para diagnóstico de adulteração de gasolinas por diferentes solventes.
- a utilização da espectrometria de emissão em chama associada com ferramentas quimiométricas como PLS para determinação de octanagem MON e RON de gasolinas brasileiras.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Amostragem

Todas as amostras de gasolina analisadas neste trabalho foram coletadas como parte de um grupo de amostras do Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC) realizado pelo LEC/UFMG (Laboratório de Ensaio de Combustíveis/Universidade Federal de Minas Gerais) em parceria com a Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP). As amostras foram selecionadas de acordo com os parâmetros estudados e conforme coletas realizadas em postos revendedores que abrange os 550 municípios e aproximadamente 2000 postos revendedores no Estado de Minas Gerais. Para cada etapa deste trabalho, as amostras foram coletadas em diferentes períodos entre os anos 2011 e 2012 e são oriundas de cinco diferentes refinarias, conferindo assim uma boa diversidade de composição das amostras.

3.2 Sistema de medição

Neste trabalho o conjunto nebulizador-queimador de um espectrômetro de absorção atômica da marca VARIAN modelo AA-6 foi utilizado para montagem do sistema, conforme ilustrado na Figura 14. Este conjunto foi acoplado a um detector de emissão contínua EPP 2000 (StellarNet Inc.) operando na faixa de 254 a 890 nm e a um sistema de aquisição de dados.

Para aquisição dos dados utilizou-se um computador com o programa *SpectraWiz* em ambiente operacional Windows®. Os sinais analíticos foram obtidos a partir dos espectros de emissão contínua registrados pelo detector com auxílio da fibra óptica. A Figura 14 apresenta de modo esquemático o sistema de medição utilizado neste trabalho.

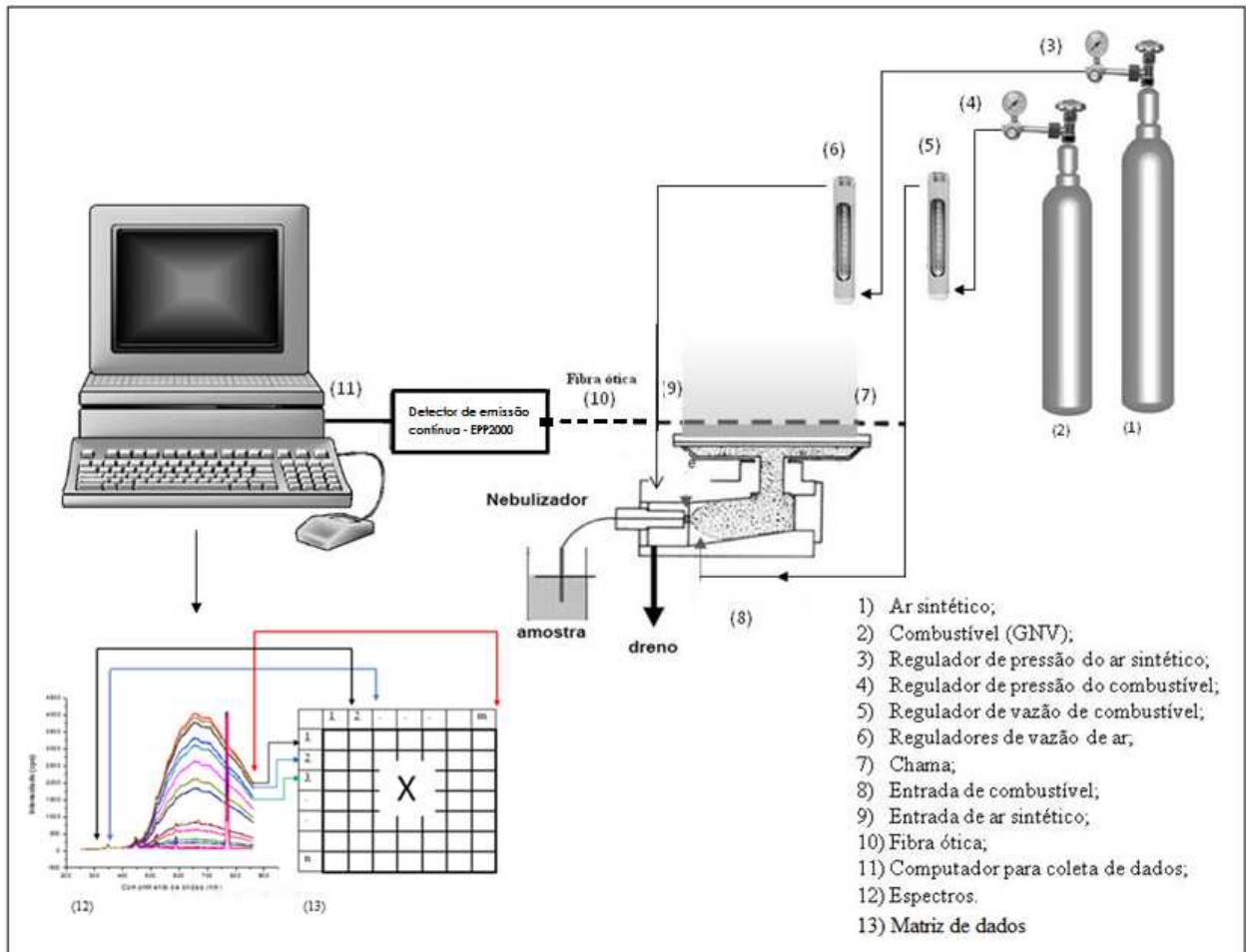


Figura 14 - Esquema representativo do sistema de aquisição de dados.

3.3 Montagem do sistema de medição

O conjunto nebulizador-combustor foi obtido de um espectrômetro de absorção atômica, já fora de uso. Trata-se de um modelo típico em que o nebulizador é ajustável de modo que as vazões de amostra possam variar de 1 a 5 mL min⁻¹. O combustor pode ser deslocado em duas direções e dispõe de escala vertical e horizontal para o registro de sua posição.

Este conjunto foi fixado em uma base de alumínio de modo a mantê-lo em uma posição fixa e inserido em uma caixa escura a fim de evitar interferência luminosa oriunda de fontes externas (Figura 15).

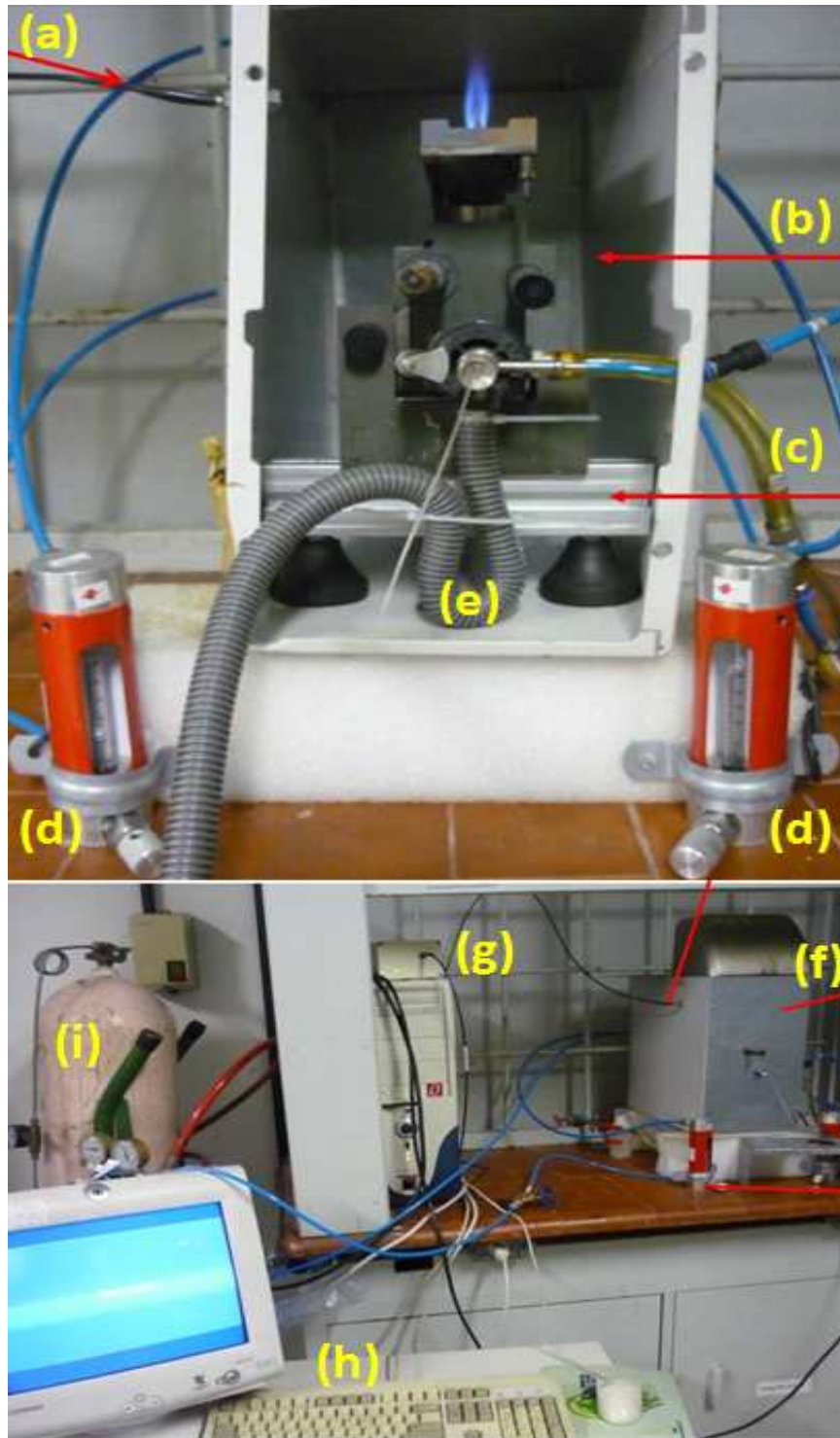


Figura 15 - Sistema de medição (a) Fibra óptica; (b) Sistema nebulizador-combustor; (c) Base de alumínio; (d) Rotômetros; (e) Descarte; (f) Caixa de isolamento; (g) Detector de emissão contínua - EPP-2000; (h) Computador para coleta de dados; (i) Cilindro de gás.

Os dados foram coletados mantendo a fibra óptica posicionada a 2 cm da base do queimador, posição correspondente ao alinhamento da fibra óptica com o topo do cone interno da chama. A fibra óptica foi conectada a um computador com o programa *SpectraWiz* que possibilitou o registro dos dados. O controle de vazão dos gases foi realizado com auxílio de rotâmetros operando na faixa de 0 a 11 NLPM (Normal Litro por Minuto).

3.4 Parâmetros experimentais

As amostras a serem analisadas, utilizando o sistema descrito anteriormente, foram aspiradas para uma chama formada por Gás Natural Veicular (GNV)/Ar sintético (combustível/oxidante) mantendo as condições estabelecidas na Tabela 5. As condições de trabalho foram estabelecidas após realização de diversos testes para otimização das condições de trabalho.

A chama utilizada neste trabalho foi obtida a partir de uma mistura GNV com composição aproximada de 89% de CH_4 e ar sintético industrial com composição equivalente a 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio. Em todos os casos, as amostras foram aspiradas pela chama e os sinais analíticos foram obtidos a partir dos espectros de emissão contínua registrados pelo detector, a partir de uma média de cinco espectros. Os espectros obtidos são organizados em uma matriz de dados e processados conforme descrito na Seção 3.5.

Para todos os resultados apresentados neste trabalho o sinal correspondente a emissão de cada amostra foi subtraído do sinal da chama GNV/Ar, algumas vezes mencionadas neste trabalho como chama base.

Tabela 5. Condições de trabalho.

Parâmetro	Condição
Vazão de oxidante	1,25 NLPM
Vazão de combustível	6,00 NLPM
Vazão de aspiração de amostra	1,0 mL min ⁻¹
Pressão de ar	1,25 bar
Pressão de combustível (GNV)	5,50 bar

3.5 Processamento dos dados

Os sinais analíticos foram obtidos em comprimento de onda abrangendo a faixa de 260 a 860 nm com tempo de integração de 264 ms. Os dados foram tratados pelos programas Origin 6.1 e Matlab 7.9, que geraram as figuras gráficas.

Os dados numéricos obtidos a partir das análises via FES, foram importados para o programa Matlab 7.9. R2009b (MathWorks, Inc., Natick, MA). Para cada amostra (n) os espectros obtidos foram organizados em uma matriz de dados de modo que para cada amostra foi construído um vetor linha (n x 1219). O algoritmo mínimos quadrados parciais, do inglês *Partial Least Square* (PLS) foi implementado utilizando *PLS_Toolbox* for MATLAB (*Eigenvector Research, Inc., Wenatchee, WA*).

Para construção dos modelos de calibração, em todos os casos apresentados ao longo deste trabalho, os dados foram centrados na média. A seleção das amostras para o conjunto de calibração e validação foi feita com auxílio do algoritmo *Kennard-Stone*. O número de variáveis latentes utilizado nos modelos PLS foi determinado a partir da Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão (PRESS) exibido no conjunto de calibração, a verificação de amostras *outliers* foi realizada através da análise de gráficos de T² Hotelling e Q, sendo consideradas *outliers* amostras com alto *leverage* (ou influência) e altos resíduos, tanto em X quanto em Y e a validação foi feita através da validação cruzada *leave-one-out*.

CAPÍTULO 4

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1 Otimização das condições experimentais

Na espectroscopia de chama a concentração de espécies no estado gasoso, nos estados fundamental e excitado são influenciadas tanto pela composição da chama, quanto pela posição de detecção dessas espécies no interior da chama [50]. Uma das exigências neste tipo de determinação é que a chama usada tenha energia suficiente para proporcionar a ocorrência dos processos descritos anteriormente na Seção 1.5, Capítulo 1.

Parâmetros como poder calorífico do combustível, temperatura, tamanho da chama, pureza do gás; pressão e temperatura do ar, luminosidade e temperatura da chama também influenciam significativamente no funcionamento deste tipo de sistema.

Assim, para que se obtenha um bom funcionamento e condições de reprodutibilidade de resultados, diversas condições devem ser otimizadas. Dentre elas deve-se considerar:

- a) Estequiometria da mistura ar/combustível;
- b) Baixa velocidade de saída dos gases, para evitar o descolamento da chama;
- c) Possibilidade de regular a pressão dos gases
- d) Possibilidade de regular o volume de gases e tamanho da chama para evitar impacto sobre as paredes da caixa de isolamento.

Neste trabalho, inicialmente foram realizados diversos ensaios a fim de atender a essas necessidades e ainda utilizar um sistema capaz de produzir chamas estáveis e de baixo custo. Neste sentido, os testes iniciaram empregando GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) como combustível e ar comprimido (a partir de um compressor de laboratório) como gás de arraste (oxidante). Os resultados indicaram a formação de chamas muito turbulentas, principalmente devido ao fluxo inconstante dos gases e ao uso do compressor. Assim, o ar comprimido foi

substituído por ar sintético industrial com composição equivalente a 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio. Com intuito de aumentar a quantidade de oxidante na mistura o GLP foi substituído por GNV (Gás Natural Veicular), com composição aproximada de 89% v/v de CH₄ e o gás de arraste foi substituído por O₂ (98% de pureza). Neste caso a mistura se tornou muito reativa, e por questões de segurança seu uso foi descartado.

O GNV devido a sua composição com um alto teor de CH₄ bem acentuada leva mais facilmente a combustão completa com segurança e operacionalidade. Além disso, ele é bastante miscível com o ar. Com relação ao GLP ele necessita de um excesso menor de oxidante para que haja a combustão completa, disponibilizando mais quantidade do agente oxidante para a melhor queima das amostras de gasolina.

Assim, escolheu-se como par combustível/oxidante, o uso da mistura GNV e ar sintético, cuja temperatura da chama varia entre 1700 a 1900 °C [51].

Para manter as condições de nebulização e a chama estável o controle de vazão dos gases foi realizado com auxílio de dois rotâmetros que operam na faixa de 0 a 11 NLPM. Diversos testes foram realizados a fim de se obter uma chama estável, capaz de reproduzir os resultados num mesmo dia e em dias diferentes, ou seja, que apresentasse boa reprodutibilidade. Assim, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos mantendo as vazões de combustível e ar apresentados na Tabela 5, Capítulo 3.

O controle da pressão e do fluxo dos gases também interfere na estabilização da chama e no arraste da amostra. Quanto maior a pressão, ou o fluxo, mais amostra é nebulizada e queimada aumentando a sensibilidade do método. Neste trabalho, o controle de pressão foi realizado com auxílio de válvulas reguladoras de pressão acopladas aos cilindros de gases. Verificou-se que baixas pressões não são suficientes para estabilizar a vazão de gases nos rotâmetros resultando em

baixa repetitividade. Deste modo a estabilização só foi conseguida com as condições descritas na Tabela 5, Capítulo 3.

4.2 Intensidade do sinal analítico

A aplicação da espectroscopia de emissão nos processos de combustão exige uma análise espectral mais detalhada, determinando qual faixa de comprimento de onda possui as bandas mais intensas, e com menores interferências. Além disso, a posição de medição na chama, também poderá interferir, uma vez que dependendo da posição esta possuirá diferentes temperaturas e composições, [55].

Para avaliar a melhor resposta relativa à intensidade do sinal analítico, variou-se a posição da chama com relação à posição da fibra óptica, como mostrado na Figura 17. Foram realizados ensaios utilizando a chama de GNV/Ar com diferentes posições para a análise de amostras de gasolina A conforme apresentado nas Figura 18 e 19.

Como mostra a Figura 19, os espectros obtidos para a chama GNV/ar permitiu verificar a presença das transições características para os radicais CH* e C2*. A presença do radical CH* é caracterizada pelo pico de alta intensidade em 350 nm devido à transição $^2\Sigma^- \rightarrow ^2\Pi$. Os picos observados em 470, 490 e 520 nm são devido a transição $A^3\Pi_g \rightarrow ^3\Pi_u$ do radical C2*, o que caracteriza o sistema de bandas Swan [51]. Observa-se que, independente da posição da fibra óptica, os picos que caracterizam a chama GNV/ar permanecem.

Para os resultados obtidos para amostras de gasolina A foram coletados sinais em quatro diferentes posições da fibra óptica com relação a base do queimador P0, P1, P2, P3, sendo P0 a posição onde a fibra óptica se localiza na base da chama P1, P2 e P3 as posições correspondentes a 1, 2 e 3 cm da chama, conforme indicado na Figura 17.

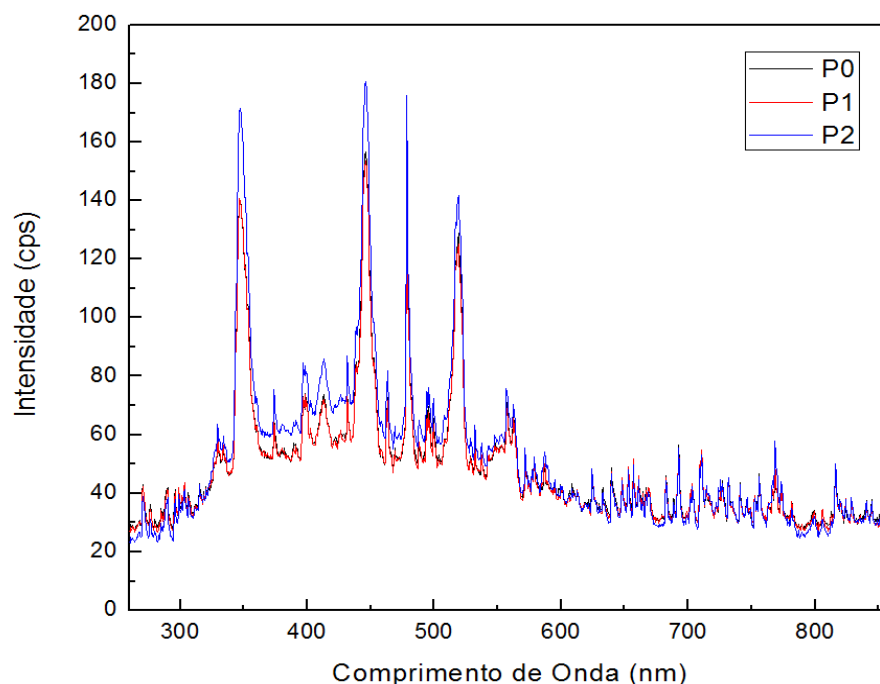


Figura 16- Espectros obtidos para chama base com a fibra óptica localizada em diferentes posições da chama.

A Figura 18 apresenta uma foto da chama base (GNV/Ar) nas condições experimentais otimizadas. A escala apresentada nesta figura corresponde às posições reais referentes a faixa de 1 a 5 cm da chama com relação a base do queimador.

Neste caso é possível identificar visualmente que a posição P2 corresponde a zona de reação da chama, onde a maioria dos radicais instáveis como CH^* e C_2^* podem ser detectados, produzindo emissões registradas a partir do sistema óptico (Figura 18).

A Figura 17, corresponde aos espectros obtidos para gasolina A com a fibra óptica localizada em diferentes posições da chama. Neste caso o sinal de maior intensidade é aquele em que a fibra óptica esta na posição P2 (2 cm a partir da base do queimador), que corresponde a posição relativa ao topo do cone interno da chama. Conforme esperado, esta posição é a que apresenta a maior intensidade do sinal espectral. Deste modo a posição P2 foi escolhida e fixada para obtenção dos espectros apresentados neste trabalho.

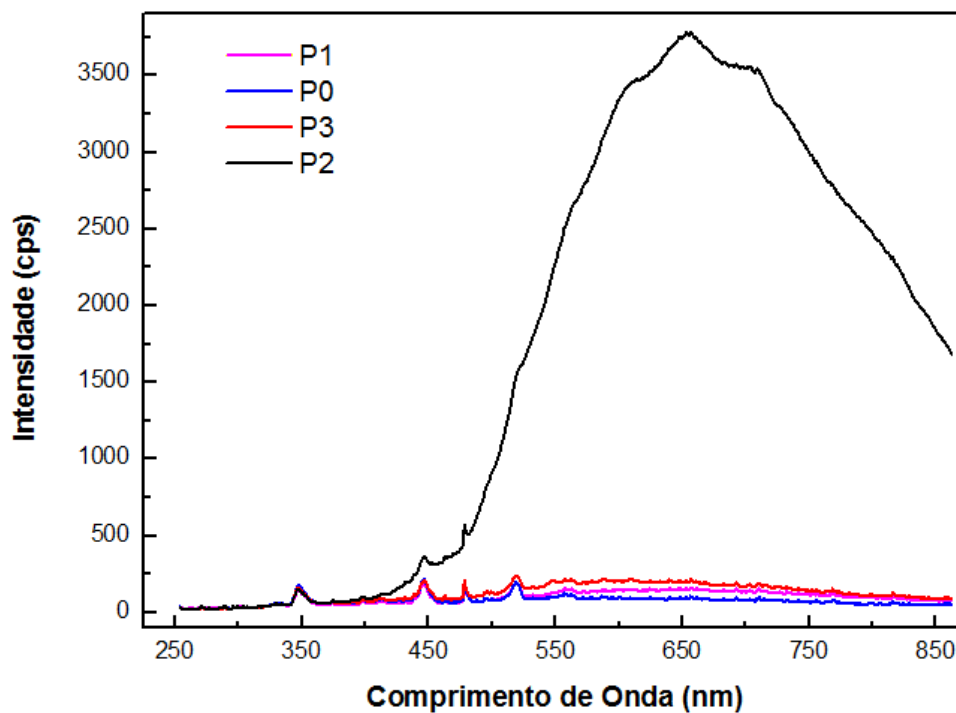


Figura 17 - Espectros obtidos para gasolina A com a fibra óptica localizada em diferentes posições da chama.

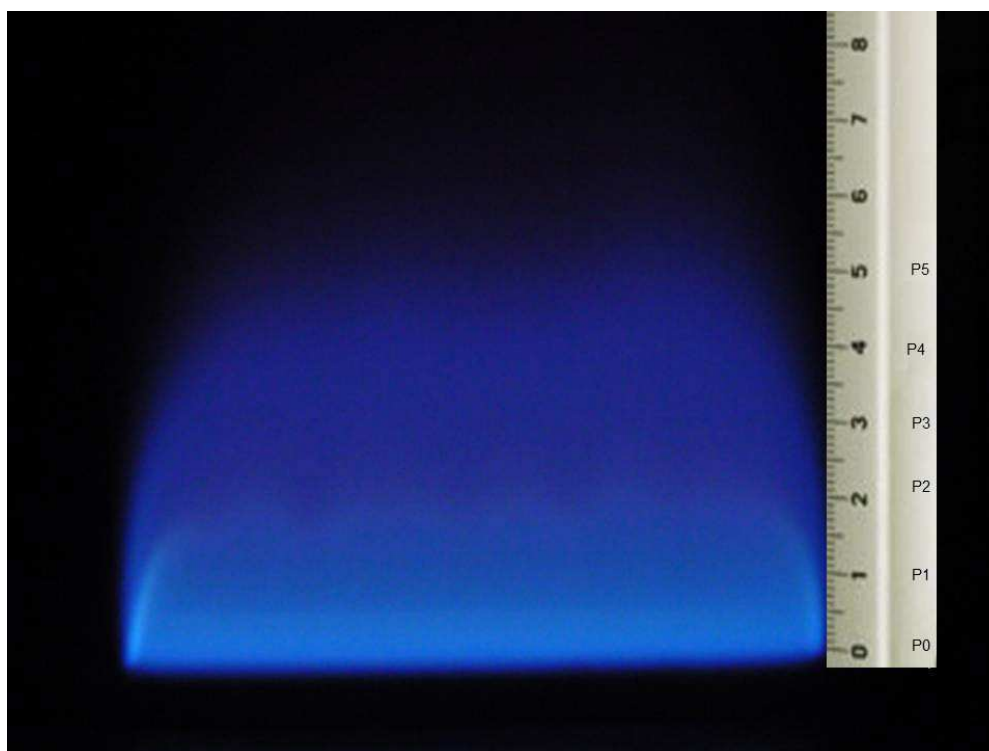


Figura 18 - Chama GNV/Ar obtida com as condições de trabalho apresentadas na Tabela 5.

4.3 Estabilidade do sinal analítico

Para avaliação da estabilidade do sinal analítico, realizaram-se diversas medidas da chama base, sob condições de repetitividade, mesmo observador, mesmo instrumento sob as mesmas condições, mesmo local e repetições no menor espaço de tempo possível.

A Figura 19 apresenta o registro de 30 espectros obtidos nas condições supracitadas. O registro de cada espectro foi obtido em média a cada 3 minutos.

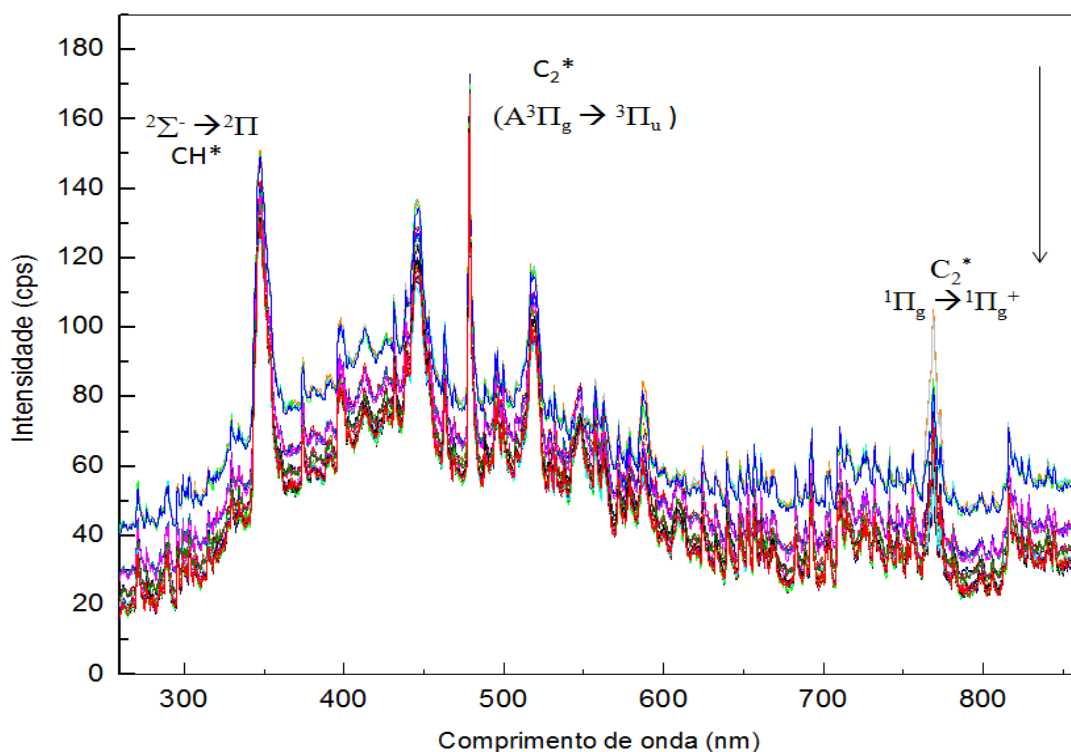


Figura 19 - Espectros obtidos para chama GNV /ar ao longo do tempo em mesmo dia (a direção da seta indica os dados coletados antes e após 20 minutos ensaios).

Os espectros apresentados na Figura 19 indicam a presença dos radicais CH* e C2* devido às transições $2\Sigma^- \rightarrow 2\Pi$ e $A^3\Pi_g \rightarrow 3\Pi_u$. Além dessas transições verifica-se um sinal em 780 nm devido à transição $1\Pi_g \rightarrow 1\Pi_g^+$ característica do sistema de bandas Philips para o radical C2* .

A avaliação da estabilidade do sinal em dias diferentes também foi realizada para a chama base (GNV/ar) (Figura 20) e posteriormente para amostras de gasolina C (Figura 21).

Foram observadas pequenas flutuações para os resultados obtidos para a chama GNV/ar entre medidas realizadas no início dos ensaios, quando comparado com os resultados obtidos ao final dos ensaios (após 20 minutos), o que é evidenciado pelo deslocamento no eixo Y na Figura 20. Para averiguação da estabilidade do sinal após um certo tempo do início dos experimentos, espectros de emissão de gasolina C obtidos sob as mesmas condições de ensaio foram registrados em dias diferentes (Figura 21).

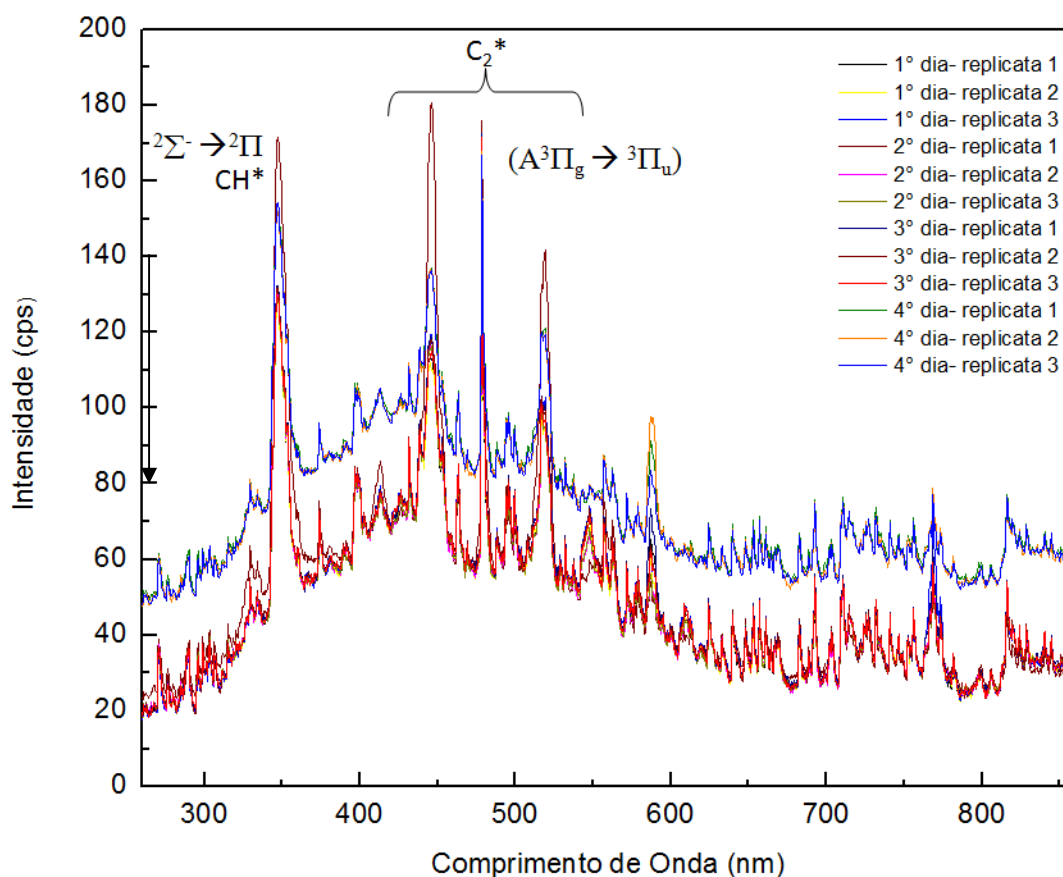


Figura 20 - Espectros da chama GNV/Ar obtidos sob mesmas condições de ensaio em diferentes dias (a seta indica a posição de início e fim dos ensaios)

A Figura 20 apresenta os espectros gerados a partir dos sinais analíticos coletados após 20 minutos da chama ter sido acesa. Este procedimento foi realizado em diferentes dias e indicam uma pequena variação percentual para os espectros adquiridos em dias diferentes. Isto significa que para se obter um sinal estável é necessário que o sistema esteja ligado por aproximadamente 20 minutos antes do início da aquisição dos dados, permitindo assim, uma boa reprodutibilidade dos sinais mesmo em dias diferentes.

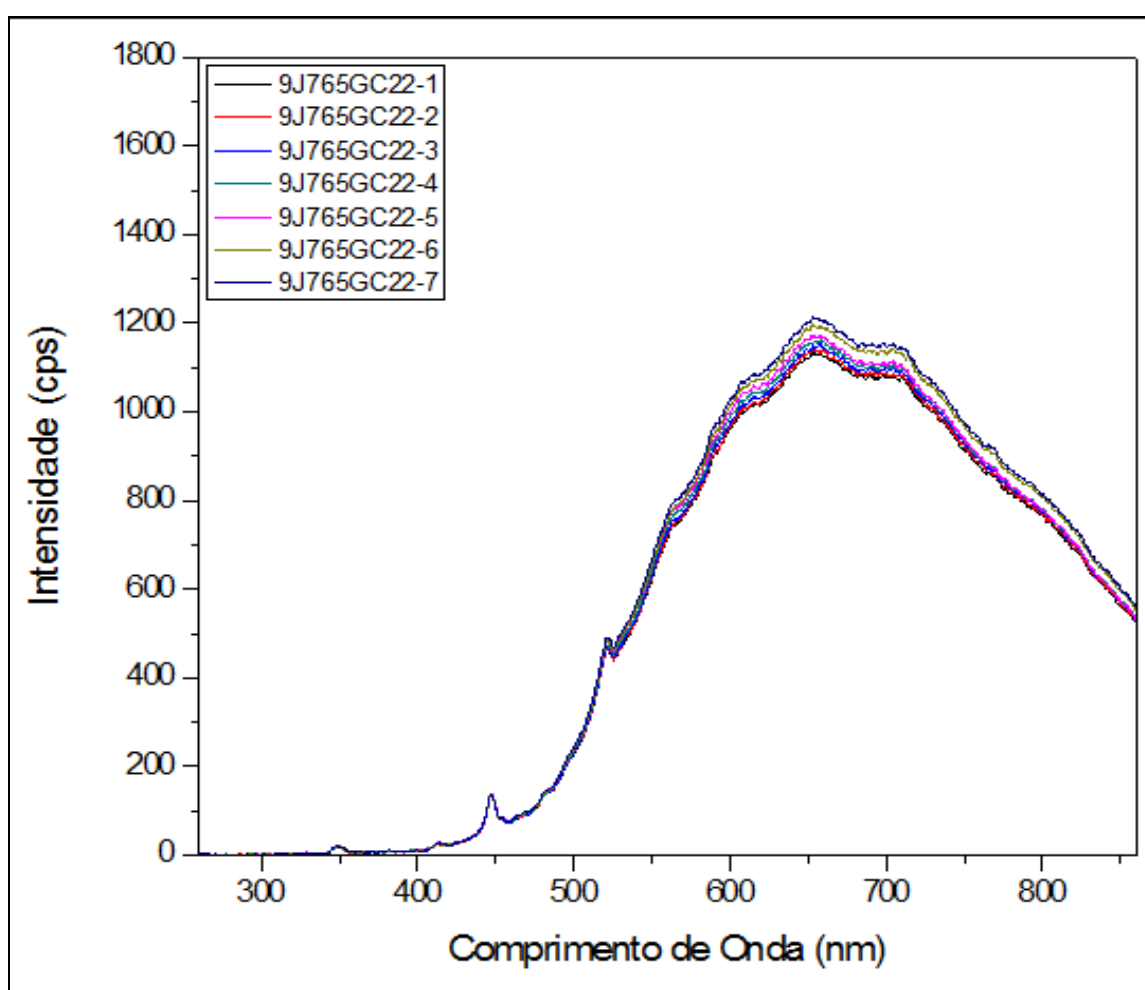


Figura 21 - Espectros de gasolina C obtidos sob mesmas condições de ensaio em dias diferentes.

CAPÍTULO 5

ESTUDO DA DISCRIMINAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE GASOLINAS AUTOMOTIVAS

5.1 Introdução

O controle de qualidade de combustíveis tem sido cada vez mais rigoroso não só pela importância no desempenho dos veículos e pelos danos causados aos consumidores, mas pelos impactos ambientais de suas emissões [44].

Embora a ANP realize o monitoramento de diversos parâmetros relativos à qualidade das gasolinas não existe nenhum ensaio específico para a diferenciação dos diferentes tipos de gasolina comercializados nos postos revendedores.

Pela legislação brasileira, o único parâmetro em que elas se diferenciam é a octanagem, que fornece uma indicação da resistência do combustível à autoignição, através dos métodos MON, do inglês *Motor Octane Number* [107], RON, do inglês *Research Octane Number* [108] e IAD (Índice Antidetonante) [108]. No Brasil, o valor de MON estabelecido para gasolinas C (GC, GA e GP) deve ser no mínimo igual a 82,0. Enquanto o IAD mínimo estabelecido é de 87,0 para GA e GC e 91,0 para GP [2].

A medida da resistência do combustível à autoignição é fortemente influenciada pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, isoparafinas, olefinas e aditivos como etanol e ésteres. Assim, pelo fato das gasolinas GA, GC e GP possuírem diferenças significativas nas suas composições justifica-se o fato do principal parâmetro capaz de distinguir essas classes de gasolinas ser a octanagem. Uma gasolina cuja composição apresenta elevados teores de hidrocarbonetos parafínicos com muitas ramificações, olefinas e aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos) são muito resistentes à autoignição. Analogamente, os hidrocarbonetos parafínicos de cadeias longas e menos ramificadas e as olefinas com mais do que quatro átomos de carbono, são mais susceptíveis ao fenômeno de autodetonação [35].

Embora diversos trabalhos tenham sido publicados apresentando diferentes metodologias para o controle de qualidade de combustíveis, são poucos os trabalhos encontrados na literatura

que descrevem métodos que permitam a discriminação entre diferentes tipos de gasolinas. Normalmente os métodos descritos na literatura se baseiam nas diferenças do petróleo bruto que podem ser discriminados a partir da refinaria de origem ou pelo processo de obtenção [26,27]. As gasolinas oriundas de diferentes refinarias e processos possuem composições químicas diferentes e, portanto, torna-se possível sua detecção.

Trabalhos envolvendo a classificação de gasolinas por fonte (refinarias) representa um importante fator tanto para o controle de parâmetros de qualidade quanto para a identificação de possíveis adulterações.

Recentemente Balabin e col. [26,27] avaliaram minuciosamente a eficiência de diferentes métodos de classificação associando resultados obtidos através de análise por infravermelho próximo, do inglês *Near Infrared Spectroscopy* (NIR) com diversos métodos quimiométricos como Análise Discriminante Linear (LDA), Análise Discriminante Quadrática (QDA), Análise Discriminante Regularizada (RDA), Modelos Independentes de Similaridade usando Componentes Principais (SIMCA), Mínimos Quadrados Parciais (PLS), K-vizinhos mais próximos (KNN), Perceptron Multicamada (MLP), Máquina de vetores de suporte (SVM) e Análise Probabilística por Redes Neurais (PNN) a fim de avaliar as adulterações e ainda classificar gasolinas de acordo com a refinaria de origem, tipo de processo envolvido na sua produção (reforma catalítica, isomerização e hidrocraqueamento) e tipos de gasolina, classificando com relação à octanagem como normal (octanagem 80), regular e premium. Os resultados indicaram que os diversos métodos de classificação utilizados permitem agrupamentos com precisões distintas. Em um dos trabalhos [26] os autores observaram que as melhores classificações são observadas utilizando o método MLP. Em publicações mais recentes, os mesmos autores ampliaram os estudos e verificaram que os melhores resultados para classificação com base nos dados obtidos através do NIR, foram aqueles obtidos por análise probabilística

utilizando redes neurais (PNN), muito embora os resultados obtidos utilizando KNN e SVM também tenham se mostrado satisfatórios. Assim, estes métodos são fortemente recomendados pelos autores para classificação de gasolinas.

Seguindo esta mesma linha de estudos Barbeira e col. [33,39] utilizaram resultados obtidos a partir de curvas de destilação de gasolinas obtidas em diferentes refinarias para classificação de amostras segundo parâmetros físico-químicos e origem. Os estudos apresentados em diferentes trabalhos mostraram a potencialidade de métodos como PCA, HCA e LDA para a classificação de gasolinas por refinarias de acordo com a sua origem.

Além dos trabalhos citados para discriminação de gasolinas por fonte, também são descritos outros trabalhos como o recentemente publicado por Rudnev e col. [103] utilizando dados obtidos por cromatografia gasosa associados a análise de cluster e PCA.

Diversas outras técnicas de análises tem sido associadas com diferentes ferramentas quimiométricas a fim de classificar gasolinas por tipo [101,105]; bandeira [102,104] e ainda por processos de produção [27]. Os principais trabalhos descritos na literatura são apresentados na Tabela 6.

Apesar de a literatura científica descrever diversos métodos para classificação de gasolinas, a principal diferenciação observada entre gasolinas aditivadas e premium está na adição de corantes [109]. No entanto, a presença do corante não garante que a gasolina contenha de fato aditivos ou tenha uma composição diferenciada, como a gasolina premium.

Tabela 6 – Principais trabalhos descritos na literatura para discriminação de gasolinas.

Autor	Método	Aplicação	Ano	Ref.
Ichikawa, M. e col.	Espectroscopia de Massas (MS)/PCA	Discriminação entre gasolinas Regular e Premium.	1993	[101]
Pierce, K. e col.	CG/PCA	Classificação de gasolinas por bandeira.	2005	[102]
Rudnev, V. e col.	CG- Análise cluster/PCA	Classificação de gasolinas por origem	2011	[103]
Balabin, R. e col.	NIR/ Comparativo diversos métodos quimiométricos	Classificação gasolinas por origem (refinaria) e processo de produção	2010	[27]
Balabin, R. e col.	NIR/Quimiometria	Adulterações e classificação gasolinas por fonte e tipo.	2008	[26]
Barbeira, P. e col.	Curvas de destilação/ Quimiometria	Determinação da origem de gasolinas	2008	[33]
Barbeira, P. e col.	Propriedades físico químicas/ PCA, HCA e LDA	Classificação gasolinas por origem.	2007	[39]
Li, Sheng e col.	Raman/ Quimiometria LSSVM	Classificação gasolinas por origem/Bandeira.	2012	[104]
Khanmohanmadi, M. e col.	ATR/FTIR/QDA	Classificação conforme índices de qualidade	2013	[105]

Exatamente devido ao fato de terem uma composição mais elaborada, as gasolinas GP e GA são repassadas para o consumidor com maior custo, sendo que a gasolina aditivada possui preço 3,4% mais elevado que a gasolina comum, enquanto a diferença do preço entre GC e GP é de 25,1%. Os preços médios praticados na cidade de Belo Horizonte tomando como mês referência abril/2013 foram de R\$ 2,699 para GC; R\$ 2,792 para GA e R\$ 3,378 para GP [100].

A fim de favorecer a comercialização de um produto de qualidade junto ao consumidor, a proposta deste trabalho é desenvolver um método para discriminação de gasolinas comercializadas em postos de combustíveis (comum, aditivada e premium) através da associação da espectroscopia de emissão em chama (FES) com ferramentas quimiométricas como PLS-DA visando a identificação de infrações e comercializações irregulares de um combustível por outro.

5.2 Parte Experimental

5.2.1 Amostragem

Foram coletadas 75 amostras de gasolina em postos de revenda de combustíveis no estado de Minas Gerais (Brasil) entre os meses de agosto e novembro de 2012. Deste conjunto, 16 amostras de gasolinas comum (GC), 22 de gasolina aditivada (GA) e 12 amostras de gasolina premium (GP) foram usadas para construção do modelo de classificação. Para a validação do modelo foram utilizadas oito GC, 11 GA e seis GP. O conjunto de GP contempla um número menor de amostras devido à dificuldade de coleta, pois poucos postos da região metropolitana de Belo Horizonte comercializam este combustível por se tratar de um mercado mais restrito. Este foi um fator cuidadosamente considerado para seleção do número de amostras de modo que não fosse formado um grupo de amostras pouco homogêneo que desse maior peso a um tipo específico de gasolina.

5.2.2 Materiais e métodos

Todas as amostras foram analisadas utilizando a espectroscopia de emissão por chama com auxílio do sistema descrito no Capítulo 3. Os sinais analíticos foram obtidos a partir dos espectros de emissão contínua registrados pelo detector, a partir de uma média de cinco espectros, num intervalo de tempo médio de três minutos.

Os modelos de classificação multivariada foram desenvolvidos com as matrizes considerando a intensidade de todos os sinais gerados (de 260 a 860 nm), com os dados centrados na média e utilizando a PLS-DA como técnica de classificação.

O modelo PLS-DA foi validado usando a validação cruzada *leave-one-out* e a validação externa.

As amostras foram agrupadas em três diferentes classes sendo que a classe 1 representa o conjunto de amostras de gasolina comum (GC); a classe 2 corresponde a amostras de gasolina aditivada (GA) enquanto a classe 3 as amostras de gasolina Premium (GP).

Os parâmetros estatísticos de sensibilidade e especificidade do modelo PLS-DA também foi apresentada. A sensibilidade corresponde ao número de amostras previstas pertencentes à classe, dividido pelo número de amostras presentes de fato na classe, enquanto a especificidade do modelo corresponde ao número de amostras previstas, como não sendo da classe, dividido pelo número real de amostras que não são da classe.

5.3 Resultados e Discussões

Os espectros registrados para as amostras de gasolinas de diferentes classes são apresentados na Figura 22. Verifica-se que os sinais registrados devido à formação de diversos radicais bem como as transições de cada espécie se sobrepõem e a identificação de cada sinal individualmente torna-se muito difícil. Deste modo, tem-se um espectro complexo e os sinais são registrados como emissão contínua característicos de espectro de corpo negro. A distribuição de energia das espécies formadas ao longo da chama foi discutida no Capítulo 1.

É importante ressaltar que este mesmo perfil espectral foi obtido em todos os casos estudados ao longo deste trabalho e, portanto serão mencionados em discussões cujas amostras de gasolina foram estudadas com outras finalidades.

A queima dos hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos, parafínicos, naftalênicos e ainda etanol, que compõem a gasolina, normalmente são descritos na literatura através de mecanismos complexos. A modelagem cinética detalhada para a simulação da combustão de gasolinas incluem aproximadamente 1550 espécies e 8000 reações [111].

A estrutura geral dos mecanismos é baseada no núcleo C1-C4 e três blocos principais: o primeiro inclui todas as principais vias de reação por hidrocarbonetos saturados lineares e insaturados até C7, o segundo contém as mesmas classes de reações de hidrocarbonetos ramificados de C5 a C8, o último inclui reações ou estruturas aromáticas tais como o benzeno tolueno, estireno e outros [111].

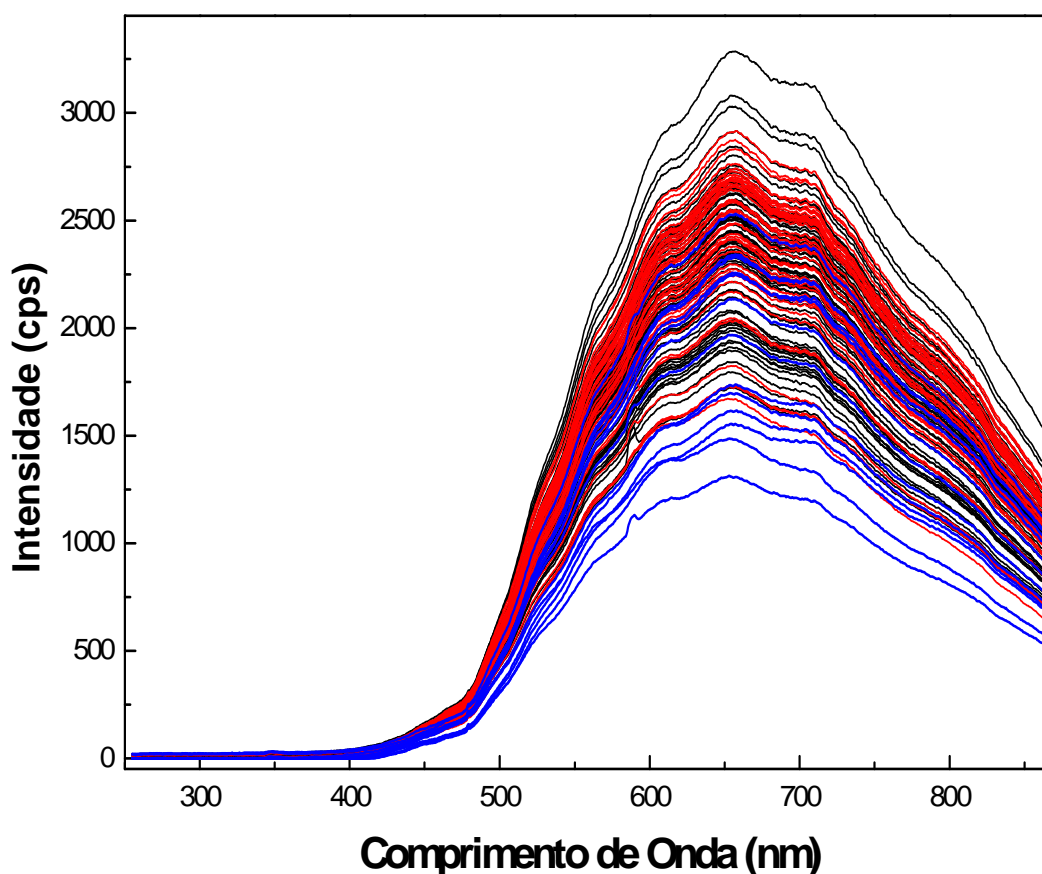


Figura 22 - Espectro de emissão registrado para diferentes amostras de gasolinas. (—) GC; (—) GA; (—) GP.

De maneira simples, normalmente as reações de combustão de hidrocarbonetos são apresentadas seguindo a formação de radicais C_2^* e CH^* e são comumente descritas pelas equações 6 a 9 (Capítulo 1). A Figura 22 apresenta os espectros obtidos para as amostras de

gasolinas estudadas. Para discriminar as gasolinas quanto ao tipo, os dados espectrais foram submetidos à PLS-DA.

Inicialmente os espectros obtidos para cada grupo de gasolina foram organizados em uma matriz de dados de modo que para cada amostra foi construído um vetor linha ($n \times 1219$), conforme descrito na Seção 1.6, Capítulo 1. Três variáveis latentes (VL) foram usadas para construção do modelo PLS-DA permitindo uma variância acumulada de 99,98% em **X** e 51,05% em **Y** (Tabela 7).

Tabela 7 - Porcentagem de variância explicada pelo modelo de classificação (PLS-DA).

Número de Variáveis latentes (VL)	Bloco X		Bloco Y	
	Variância explicada	Variância acumulada	Variância explicada	Variância acumulada
1	99,43	99,43	1,56	1,56
2	0,61	99,96	24,11	25,67
3	0,03	99,98	25,38	51,05

O registro dos radicais oriundos da reação de combustão das diferentes gasolinas proporcionou resultados distintos, o que permite a separação das classes observadas na Figura 23 (gráfico dos *scores*). Neste caso, observa-se que, embora a segunda variável latente explique apenas 0,61% e a terceira variável latente 0,03% da variância total dos dados, essas componentes são importantes para a separação observada. Sendo que a VL2 separa o conjunto das amostras de GP das GA e GC, enquanto a VL3 é responsável pela diferenciação das classes de GC e GA. Neste caso verifica-se que a presença de aditivos é a variável fundamental e responsável por essa separação. A presença de aditivos diminui a tensão superficial do combustível, o que facilita o processo de nebulização, e favorece a queima conduzindo assim, à formação de radicais através

de mecanismos cinéticos distintos e em proporções diferentes daqueles formados pela queima da gasolina comum.

A análise espectral realizada com base nos gráficos dos *loadings* para as três variáveis latentes (Figura 24) indicam que a separação das classes se deve, principalmente, à detecção das espécies C2*, CH*, fuligem e materiais particulados, que são formadas em diferentes proporções, durante a queima das amostras. Neste caso, a composição das gasolinas influencia diretamente na formação desses radicais e conseqüentemente nesta separação.

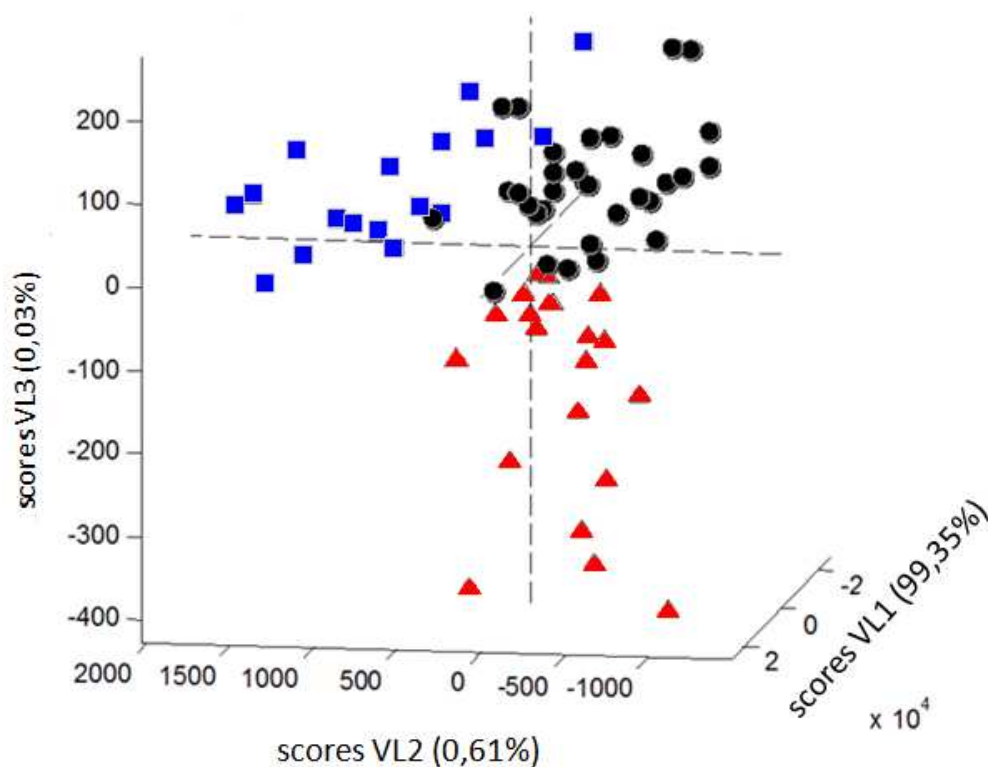


Figura 23- Gráfico de *scores* para as três primeiras variáveis latentes obtidas para discriminação de amostras de gasolinas. (▲) GC; (■) GP; (●) GA.

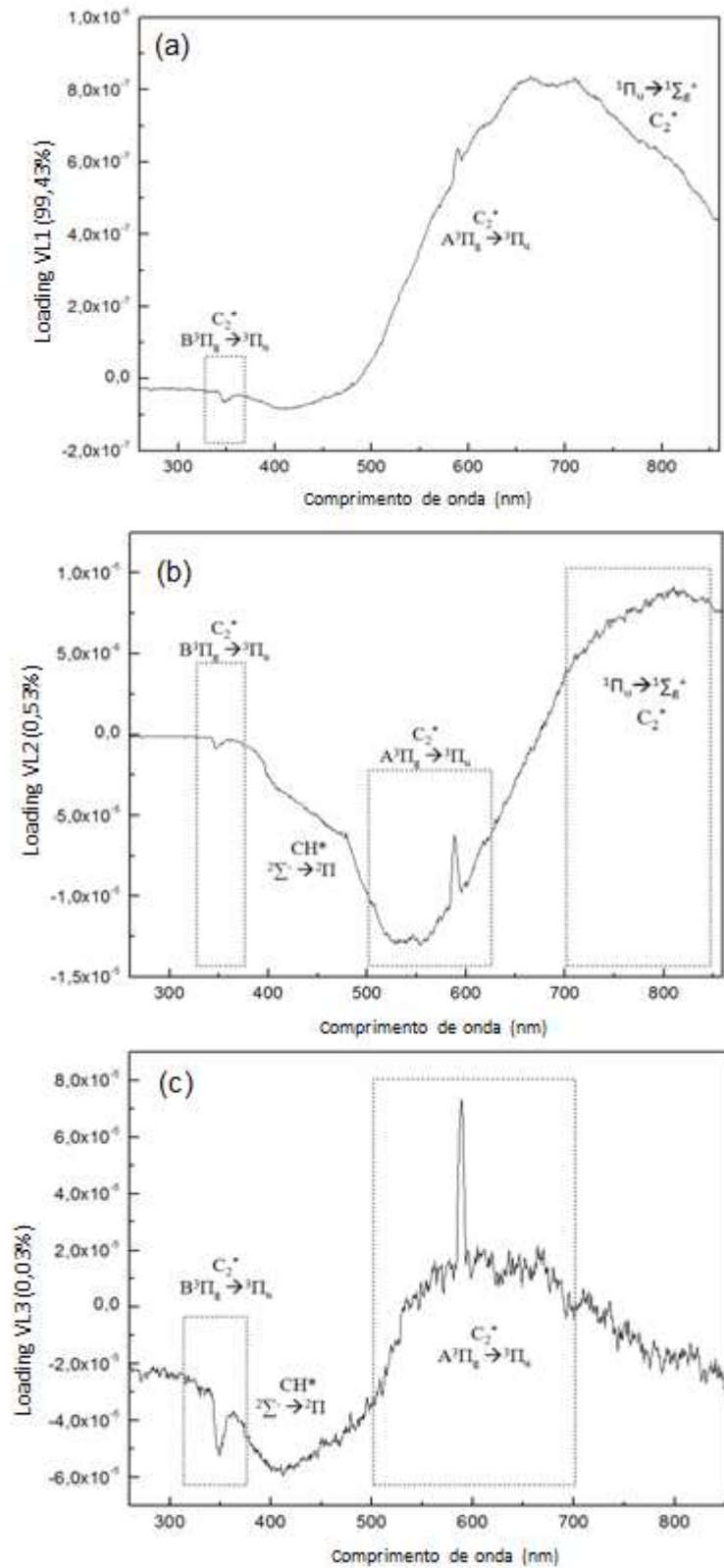


Figura 24 - Gráfico dos *loadings* dos espectros de emissão obtidos na (a) VL1; (b) VL2; (c) VL3 para a discriminação de diferentes tipos de gasolina (GC, GA e GP).

Conforme apresentado na Tabela 8, a gasolina *premium* apresenta em sua composição, uma proporção diferenciada de compostos saturados (47,6 %v/v), olefinas (1,8 %v/v) e ainda um elevado percentual de compostos aromáticos (22,4 %v/v). Uma simples análise desses parâmetros permite observar que o teor de olefinas ou aromáticos é capaz de separar esta classe de gasolina GP das demais. No entanto, não é possível separar as classes GC e GA através da simples análise desses parâmetros.

Tabela 8- Composição média de gasolinas comercializadas analisadas pelo PMQC.

Parâmetro	GC	GA	GP
Massa Específica (g mL ⁻¹)	(0,749 ± 0,002)	(0,749 ± 0,003)	(0,747 ± 0,002)
Teor de Aromáticos (% v/v)	(13,0 ± 2,0)	(13,1 ± 2,0)	(22,4 ± 2,0)
Teor de Olefinas (% v/v)	(15,5 ± 2,0)	(15,3 ± 2,0)	(1,8 ± 2,0)
Teor de Saturados (% v/v)	(43,6 ± 4,0)	(43,7 ± 4,0)	(47,6 ± 4,0)
Octanagem (MON)	(81,7 ± 1,0)	(81,7 ± 1,0)	(88,5 ± 1,0)
Octanagem (RON)	(95,6 ± 4,0)	(95,7 ± 1,0)	(101,5 ± 2,0)

Os mecanismos de queima de gasolinas GA e GC, que contém um percentual significativo de compostos olefínicos (15 %v/v), saturados (43 %v/v) e menor teor de aromáticos (13 %v/v), conduz à formação de diversos radicais. As composições médias das gasolinas utilizadas para construção do modelo estão de acordo com as especificações apresentadas na Tabela 8.

A queima de compostos aromáticos presente nas gasolinas conduzem à formação de radicais complexos como o benzil (CH₂C₆H₅ e CH₂C₆H₄CH₃), acroleína ((HC₂=CH-CHO) e compostos fenílicos tipo (CH₃C₆H₄ e (CH₃)₂C₆H₃) que não são possíveis de serem detectáveis na faixa de comprimento de onda utilizando a FES. Porém, apesar da FES não permitir a detecção

desses radicais, essas espécies são precursores para formação de fuligem e materiais particulados. [106] Além disso, a queima desses compostos gera acetileno C_2H_2 como produto intermediário da combustão que por sua vez, geram espécies muito reativas como o C_2H . Essas espécies reagem com radicais oxigenados e produzem os radicais CH^* e C_2^* identificados como sendo espécies fundamentais na classificação de amostras de gasolina conforme o tipo.

Através do modelo PLS-DA foi possível gerar o gráfico dos *loadings* apresentado na Figura 24, onde se verifica que o intervalo correspondente à maior contribuição para separação de grupos para a segunda variável latente ocorre entre 550 e 600 nm com peso negativo devido às bandas referentes a transições características de fuligem e particulados, que também se sobrepõe a transições devido a presença de radicais C_2^* .

As transições $A^3\Pi_g \rightarrow ^3\Pi_u$ também observadas nos gráficos de *loadings* (Figura 24) devido ao radical C_2^* , são conhecidas como sistema de bandas Swan (Tabela 4) e dão origem a sinais característicos em 473,7; 516,2 e 563,5 nm.

As reações descritas nas Equações 19 e 20 representam a formação dos radicais C_2H^* que são espécies intermediárias muito reativas precursoras da formação de fuligem e particulados, enquanto as equações 21 a 24 representam a formação dos radicais CH^* e C_2^* [106].



Os resultados obtidos estão de acordo com as reações descritas pelas equações acima e ainda com aquelas apresentadas nas Equações 6 a 9 (Capítulo 1), que indicam que a combustão de misturas ricas em combustível resulta num aumento da concentração dos radicais C2*. Ainda com relação aos gráficos de *loadings*, verifica-se que maiores valores positivos abrangem a faixa entre 750 e 850 nm, o que caracteriza o sistema de bandas Phillips, com transição ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$, para este mesmo radical e uma contribuição negativa devido a transição $2\Sigma^- \rightarrow 2\Pi$ do radical CH* [58, 59].

Conforme apresentado na Figura 23, a separação da classe de amostras de GC na VL3 se deve à transição $B3\Pi_g \rightarrow 3\Pi_u$ que correspondente ao radical C2*, formado pela queima de hidrocarbonetos saturados e olefínicos. Neste caso, observa-se também influência positiva devido ao sinal característico do radical CH*, entre 450 e 500 nm.

O modelo PLS-DA obtido para este conjunto de dados, indica que as porcentagens de classificação das amostras de gasolina, foram altamente significativas, sendo que a classificação mais baixa foi observada para amostras de gasolinas *premium*, com 83%, na validação interna (Tabela 9).

Tabela 9 - Sensibilidade e especificidade obtidas pelo modelo PLS-DA.

Parâmetro	Classe 1(GC)	Classe 2(GA)	Classe 3(GP)
Sensibilidade (Treinamento)	0,923	0,864	0,833
Especificidade (Treinamento)	0,882	0,840	0,943
Sensibilidade (Validação)	1,000	1,000	1,000
Especificidade (Validação)	1,000	1,000	1,000

As Figuras 25 a 27 corroboram com as informações apresentadas na Tabela 8 e indicam a classificação das amostras, permitindo 100% de acerto na previsão das amostras em cada classe de gasolinas GC, GA e GP.

Deste modo, os resultados aqui apresentados, indicam que a associação da FES e PLS-DA é uma ferramenta adequada para a classificação de amostras de gasolina, além de apresentar uma vantagem extra, ser uma técnica bastante simples e rápida, o que permite seu uso como ferramenta capaz de contribuir para o controle fiscal de comercialização destes combustíveis.

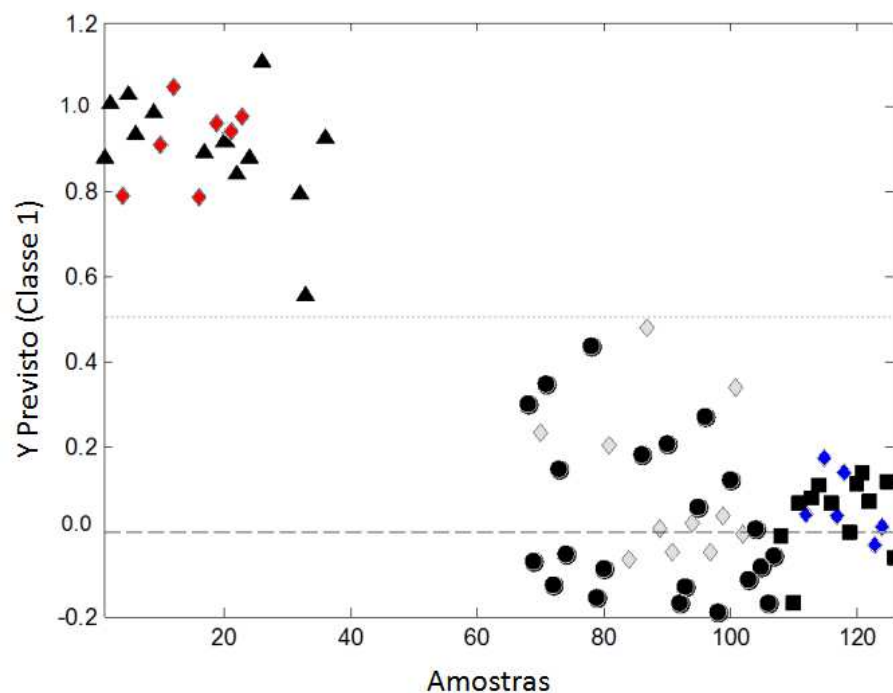


Figura 25 – Sensibilidade e especificidade para amostras de previsão usando modelo PLS-DA (Limiar adotado 0,5). Conjunto de treinamento: Classe 1(▲) Gasolina comum (GC); Classe 2 (●) Gasolina aditivada (GA); Classe 3 (■) Gasolina Premium (GP). Conjunto de validação: Classe 1 - GC (◆); Classe 2 - GA(◇); Classe 3 - GP(◇).

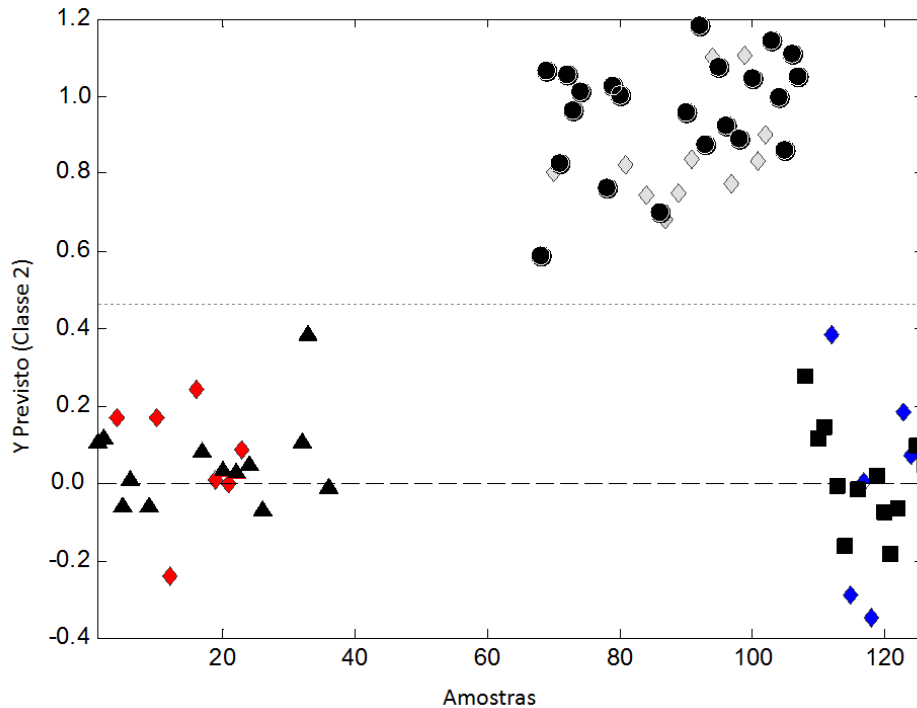


Figura 26 - Sensibilidade e especificidade para amostras de previsão usando modelo PLS-DA (Limiar adotado 0,5). Conjunto de treinamento: Classe 1(▲) Gasolina comum (GC); Classe 2 (●) Gasolina aditivada (GA); Classe 3 (■) Gasolina Premium (GP). Conjunto de validação: Classe 1 - GC (◆); Classe 2 - GA(◆); Classe 3 - GP(◆).

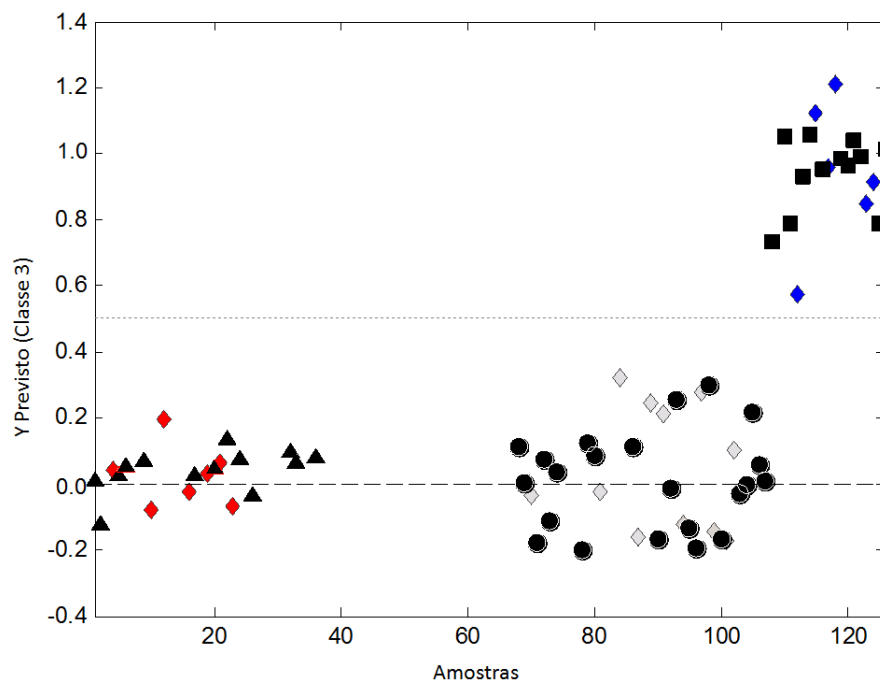


Figura 27 - Sensibilidade e especificidade para amostras de previsão usando modelo PLS-DA (Limiar adotado 0,5). Conjunto de treinamento: Classe 1(▲) Gasolina comum (GC); Classe 2 (●) Gasolina aditivada (GA); Classe 3 (■) Gasolina Premium (GP). Conjunto de validação: Classe 1 - GC (◆); Classe 2 - GA(◆); Classe 3 - GP(◆).

5.4 Conclusão

A metodologia proposta neste Capítulo baseia-se na classificação multivariada (PLS-DA) associada à técnica de espectroscopia de emissão em chama (FES) e permite concluir que:

- A associação da FES com PLS-DA se mostra uma ferramenta adequada para a discriminação de diferentes tipos de gasolinas C (comum, aditivada e premium) comercializadas em postos de combustíveis sem a necessidade de nenhum tipo de preparo das amostras.
- O modelo PLS-DA apresentado permitiu uma taxa de previsão com 100% de acerto para todo o conjunto de amostras estudado utilizando espectros obtidos a partir da FES.
- A análise espectral realizada através dos gráficos dos *loadings* indicou que a maior contribuição para separação de grupos se deve pela detecção de radicais C2* com sinais característicos em 473,7; 516,2 e 563,5 nm. Além da presença deste radical, também foram observados *loadings* positivos que abrangem a faixa entre 750 e 850 nm o que caracteriza o sistema de bandas Phillips com transições $1\Pi_u \rightarrow 1\Sigma_g^+$ e $2\Sigma^- \rightarrow 2\Pi$ para o radical CH*.
- Os resultados obtidos associando a FES ao PLS-DA, indicam um elevado potencial para aplicação desta metodologia para fins de fiscalização e controle na comercialização de diferentes tipos de gasolinas.

CAPÍTULO 6

ESTUDO DE ADULTERAÇÃO DE GASOLINAS POR ADIÇÃO DE SOLVENTES

6.1 Introdução

A adulteração da gasolina automotiva com solventes de menor preço é uma prática muito comum em diversas partes do mundo [44]. No Brasil, a comercialização de combustíveis carrega elevadas taxas de tributos cobrados pelos Estados, fazendo com que o produto fique mais caro em relação aos solventes, que apresentam pouco ou nenhum imposto embutido no seu preço final. Além disso, outros fatores que favorecem esta prática são a facilidade de aquisição de solventes no mercado e a grande miscibilidade na gasolina [13]. A adição de compostos ilegais aos combustíveis pode trazer prejuízos diretos aos consumidores como risco ambiental, devido ao aumento na emissão de vapores e gases tóxicos, como CO e NO_x, menor durabilidade de motores veiculares, além da concorrência desleal do preço dos combustíveis gerando evasão fiscal para os Estados.

Os solventes mais usados na adulteração da gasolina incluem o óleo diesel, querosene e refinados petroquímicos, álcool anidro em excesso, tolueno, xileno, hexano, dentre outros que compõem as classes de solventes alifáticos leves como o solvente de borracha (C6 a C8), aromáticos e alifáticos pesados como aguarrás (C13-C15) e querosene (C9 a C16) [20-13]

Existe uma grande dificuldade na identificação de adulterações em gasolinas, pois a maioria dos solventes industriais utilizados em práticas de adulterações são constituintes da própria gasolina [42].

Em 2001, a ANP investiu no programa de marcação de solventes, que tem por objetivo detectar casos de comercialização de gasolinas adulteradas em todo o Brasil. O programa estabelece a obrigatoriedade de adição de compostos químicos (marcadores) em todo solvente comercializado no Brasil [109]. Deste modo, a presença do marcador adicionado à gasolina denuncia a adulteração com o solvente, porém trata-se de processo trabalhoso que também exige análises de laboratório e toda uma logística para a marcação.

A literatura científica tem reportado um grande número de estudos demonstrando a ampla aplicação de métodos quimiométricos em conjunto com diversas técnicas analíticas convencionais como as citadas anteriormente, principalmente na detecção de adulterações de gasolina.

Pereira e col. [42] empregaram a análise de componentes principais (PCA) e análise discriminante linear (LDA) em conjunto com espectroscopia no infravermelho (FTIR) para a identificação de amostras adulteradas e o tipo de solvente utilizado na adulteração. Teixeira e col. [43] também estudaram adulterações de gasolinas brasileiras utilizando dados obtidos por espectroscopia no infravermelho e ferramentas quimiométricas .

Wiedemann e col. [111] realizaram um estudo para detecção de adulterações em amostras de gasolina utilizando os resultados obtidos a partir das propriedades físico-químicas e dados de cromatografia em fase gasosa das amostras em conjunto com HCA. Monteiro e col. [29] utilizaram ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) de amostras de gasolina comerciais juntamente com análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) na distinção entre amostras conformes e não conformes. Os resultados mostraram que existe uma tendência de agrupamento de amostras não conformes com o aumento do teor de solvente adicionado.

Em 2007, Skrobot e col. [3] associaram a cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas com ferramentas quimiométricas como Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Discriminante Linear (LDA), para determinação de adulteração de combustível com solventes como nafta, *thinner* e querosene.

A Tabela 10 apresenta um resumo de estudos recentes utilizando resultados obtidos através de métodos tradicionais de análise química com PLS, bem como os erros associados a cada trabalho.

Tabela 10 - Estudos recentes utilizando PLS para quantificação de adulterantes de gasolina

Autor	Solvente	RMSEC	RMSEP	Método	Referência
Pedroso <i>e col.</i>	Querosene		3.3	GC e PLS	[112]
	<i>Thinner</i>		3.3		
	Etanol		8.2		
Teixeira <i>e col.</i>	Aguarrás	1.9	1.6	FTIR e PLS	[43]
	Querosene	1.8	1.6		
	<i>Thinner</i>	1.8	1.6		
Barbeira <i>e col.</i>	Etanol		0.69	Curvas de destilação e PLS	[113]
Mendes <i>e col.</i>	Etanol	0.38	0.68	FT-NIR and FT-Raman	[114]
Wiziacka <i>e col.</i>	Etanol	2.7		Transdutores de massa e capacitância	[110]

Associando a possibilidade de detecção de radicais quimioluminescentes através da FES à necessidade da avaliação da qualidade das gasolinas automotivas, a proposta deste capítulo é apresentar uma metodologia analítica capaz de classificar e quantificar adulterações por adição de solventes como etanol, solvente de borracha, thinner, aguarrás e querosene associando a FES com técnicas quimiométricas de classificação (PLS-DA) e calibração (PLS) .

6.2 Parte Experimental

6.2.1 Amostragem

Para o estudo de adulterações, as amostras foram preparadas a partir da adição volumes de solventes em concentrações variando na faixa de 0 a 50% (v/v), com incrementos de 1 em 1% v/v, a uma gasolina A proveniente da Refinaria Gabriel Passos (REGAP) perfazendo um total de 250 amostras. Em todos os casos, na composição final da gasolina manteve-se a concentração de etanol de 25% (v/v). Todos os solventes, bem como as amostras de gasolina, foram fornecidos pela Petrobrás, exceto o *thinner* obtido comercialmente (Dissolminas 3500).

6.2.2 Materiais e Métodos

Os espectros de emissão foram gerados a partir de sinais analíticos obtidos por um espectrômetro EPP 2000 (StellarNet Inc.), na faixa de 260 a 860 nm, conforme condições descritas na Seção 3.4, Capítulo 3.

Para cada amostra (n) os espectros obtidos foram organizados em uma matriz de dados de modo que para cada amostra foi construído um vetor linha (n x 1219). Todos os dados foram centrados na média. Os modelos foram desenvolvidos utilizando PLS-DA para classificação e PLS para quantificar os teores de solventes.

Os modelos foram desenvolvidos com as matrizes considerando a intensidade de todos os sinais gerados. Para a validação do modelo PLS-DA utilizou-se a validação cruzada *leave-one-out* e a validação externa. O algoritmo *Kennard-Stone* foi utilizado para selecionar as amostras do conjunto de treinamento e validação, sendo utilizadas 167 amostras para o treinamento e 83 amostras para a validação do modelo. A escolha do número de variáveis latentes foi realizada com base no menor valor de *RMSECV* (*Root Mean Square Error Cross Validation*).

Após classificação, foram desenvolvidos modelos PLS para cada solvente (aguarrás, querosene, solvente de borracha, *thinner* e etanol) individualmente. Foram preparadas 50 amostras com concentrações entre 0 a 50% (v/v) conforme descrito anteriormente. Para o desenvolvimento dos modelos PLS, as amostras foram selecionadas, utilizando o algoritmo *Kennard-Stone*. Assim, cada modelo foi construído utilizando 33 amostras para o conjunto de calibração e 17 para validação do modelo.

6.3 Resultados e discussões

Os espectros obtidos para as amostras de gasolinas adulteradas com diferentes solventes são apresentados na Figura 28. Verifica-se que é possível detectar as espécies formadas durante a queima da gasolina, através dos diversos radicais oriundos da fragmentação das moléculas na chama.

A Figura 28 apresenta os espectros de emissão obtidos para as amostras onde se observa um pico em 580 nm. Este sinal se refere ao sinal característico do sódio oriundo de contaminações tanto do sistema de produção quanto de armazenamento do etanol [110] adicionado à gasolina automotiva e que está presente em elevada concentração no thinner também (Figura 28C).

Nos espectros de emissão obtidos para todos os solventes observam-se também sinais de baixa intensidade em 350 e 450 nm, que caracterizam a emissão de radicais C_2^* . Os resultados estão de acordo com os descritos na literatura [51], onde normalmente as reações de combustão de hidrocarbonetos são apresentadas seguindo a formação de radicais C_2^* , CH^* fuligem e particulados que são comumente descritas pelas equações 6 a 9 (Capítulo 1) e 19 a 24 (Capítulo 5).

De acordo com a equação 9, Capítulo 1 a formação do radical C_2^* está relacionado com a presença de hidrogênio que é produzido em grandes quantidades em chamas com excesso de combustível, como nas chamas de gasolina obtidas nestas condições [60]. A formação de radicais

CH*, descrita na equação 7, depende da presença de oxigênio na chama. Os espectros de emissão obtidos para amostras adulteradas com diferentes solventes são devidos à formação desses radicais na chama.

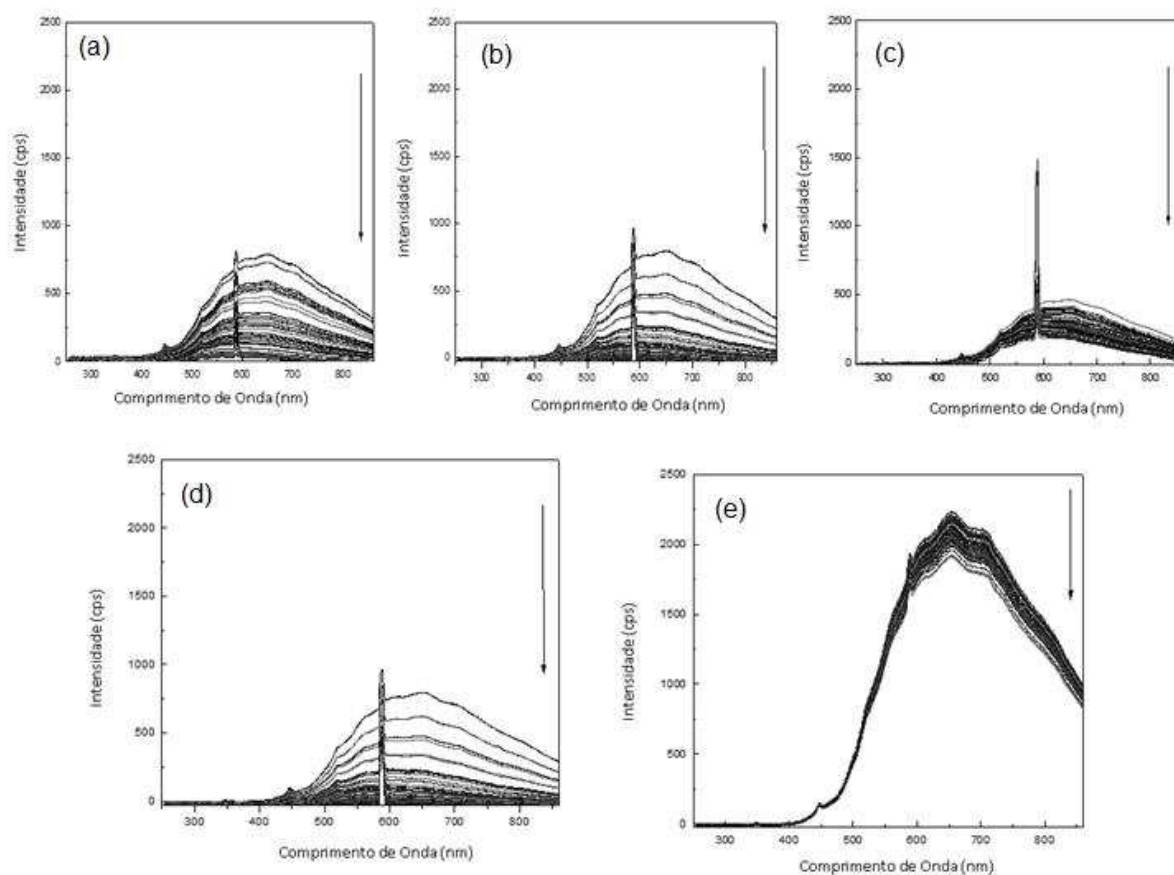


Figura 28 - Espectros de emissão de amostras de gasolina adulteradas com (A) querosene (B) aguarrás (C) thinner (D) etanol (E) solvente de borracha. A seta indica o aumento da concentração dos solventes adicionados em amostras de gasolina.

No caso dos solventes que se caracterizam como solventes alifáticos pesados, como aguarrás (C13 a C15), que é uma fração do querosene (C9 a C16), a formação desses radicais segue mecanismos cinéticos semelhantes, o que gera espectros muito similares (Figura 28A e Figura 28B).

Por outro lado, diferentes mecanismos cinéticos são responsáveis pela formação de radicais nas amostras dopadas com solvente de borracha, cuja composição inclui solventes alifáticos leves (C6 a C8), olefinas e compostos saturados em concentrações superiores aos observados nos outros solventes estudados. Neste caso, a alta intensidade dos sinais obtidos para amostras dopadas com solvente de borracha é devido à elevada concentração de radicais na chama, permitindo a diferenciação dessa classe de adulterante dos demais.

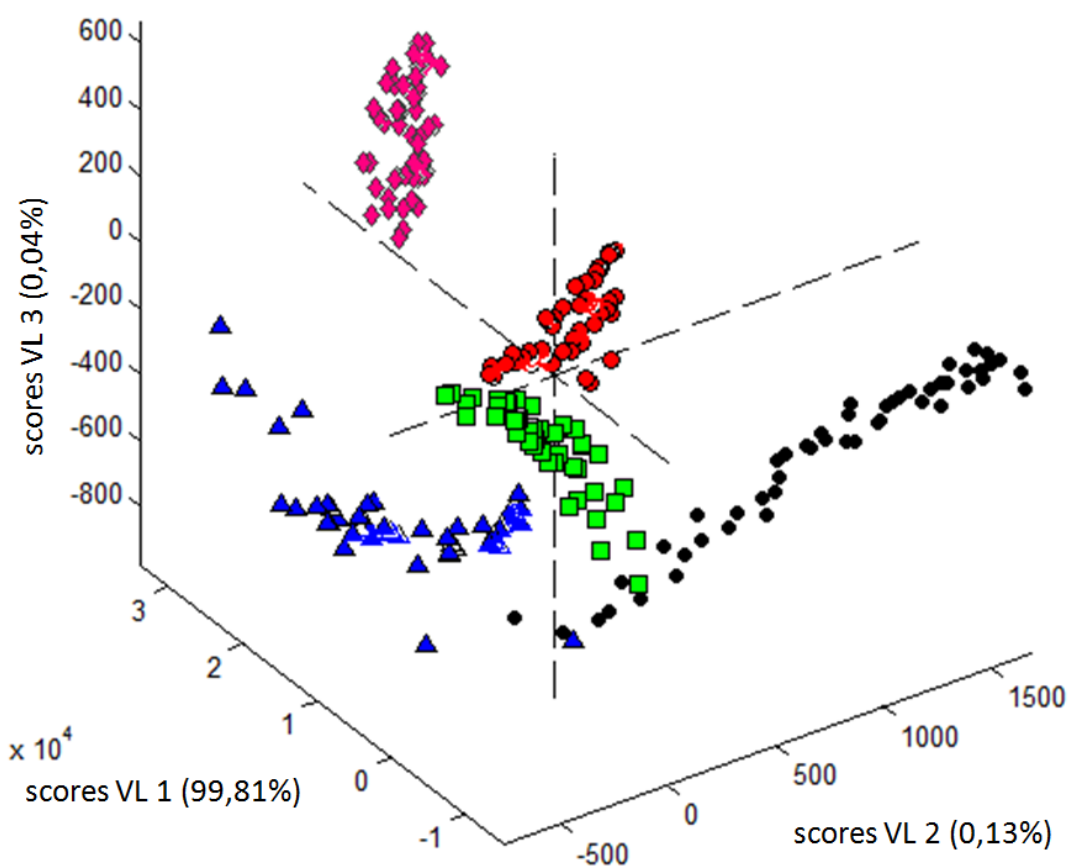
De um modo geral, a identificação de adulterações não é uma tarefa fácil. Em muitos casos as bandas devido às transições de cada espécie se sobrepõem e a identificação de cada um deles torna-se muito difícil. Assim, de posse dos espectros apresentados na Figura 28, os dados espectrais foram tratados utilizando diferentes ferramentas quimiométricas.

Inicialmente, os sinais analíticos obtidos para cada solvente foram organizados em uma matriz de dados, conforme descrito anteriormente. Para construção do modelo PLS-DA, a escolha das variáveis latentes foi realizada com base nos menores valores de *RMSECV*. Assim, cinco variáveis latentes (*VL*) foram utilizadas para construção do modelo PLS-DA, permitindo uma variância acumulada de 100% em *X* e 73,87% em *Y* (Tabela 11).

A Figura 29, gráfico de *scores*, indica que a primeira variável latente (*VL1*) é responsável pela separação do conjunto de amostras adulteradas com solvente de borracha das adulteradas com etanol, aguarrás e thinner. Na mesma Figura, observa-se que *LV2* é a responsável pela separação entre o conjunto de amostras adulteradas com solvente de borracha, daquelas adulteradas com querosene e aguarrás. Enquanto *VL3* é responsável pela separação das amostras adulteradas com etanol, querosene, aguarrás e *thinner*.

Tabela 11 - Porcentagem de variância explicada através do modelo PLS-DA.

Número de Variáveis latentes (VL)	Bloco X		Bloco Y	
	VL	Variância acumulada	VL	Variância acumulada
1	99,80	99,80	21,14	21,14
2	0,12	99,92	19,51	40,65
3	0,04	99,96	15,16	55,81
4	0,03	99,99	15,91	71,73
5	0,01	100,00	1,14	73,87

**Figura 29** - Gráfico de *scores* LV1xLV2xLV3 dos espectros de emissão obtidos utilizando espectroscopia de emissão em chama para gasolinas adulteradas com diferentes solventes.

(▲ querosene; ■ thinner; ● etanol; ● aguarrás; ◆ solvente de borracha).

A Figura 30 apresenta o gráfico de *loadings* de LV2 x LV3. O sinal do sódio presente nas amostras dopadas com diferentes solventes, em diferentes concentrações, foi o responsável pelas classificações obtidas utilizando o modelo PLS-DA. Analisando o perfil espectroscópico obtido para as amostras dopadas com solvente de borracha verifica-se que o pico do sódio está sobreposto pela presença de outros radicais na chama (Figura 28E). Nas amostras dopadas com querosene e aguarrás (Figura 28A e Figura 28B) a diferenciação dos espectros somente é possível através do uso do PLS-DA (Figura 29).

Assim, a variável de maior importância é caracterizada por transições observadas para o radical $C2^*$. Em comprimentos de onda que compreende a faixa entre 450 a 550 nm verifica-se a transição $A^3\Pi_g \rightarrow 3\Pi_u$ característica do sistema de bandas denominado *Swan* com contribuição significativa em LV2 (Figura 30). Para os demais picos, verifica-se que apresentam praticamente a mesma importância. O sinal observado em 350 nm é devido a transições $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Pi_g$ do radical $C2^*$. Verifica-se ainda, um pico característico do sistema de bandas Phillips em 770 nm devido a transição $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ observada na LV2. Um sinal de baixa intensidade é observado em 400 nm, característico da presença de radicais CH^* .

A principal diferença observada entre amostras adulteradas com solvente de borracha, daquelas adulteradas com querosene e aguarrás, é atribuída à composição química, uma vez que o primeiro se caracteriza como solvente alifático leve (C6 a C8) enquanto os dois últimos são considerados solventes alifáticos pesados (C13 a C19). A separação entre essas classes de amostras é fortemente influenciada pela presença de radicais $C2^*$ na chama. Os mecanismos de queima para diferentes classes de solventes seguem rotas de queima distintas, permitindo que as variações nas concentrações desses radicais sejam detectadas espectrofotometricamente, tornando possível a separação dessas classes.

Do mesmo modo, as transições responsáveis pelas separações observadas na LV3 (Figura 28B) se devem, em grande parte, pela presença do pico do sódio principalmente nas

amostras dopadas com etanol e thinner e ainda, novamente são observadas contribuições características dos radicais C2* oriundos da fragmentação dos solventes alifáticos pesados (aguarrás e querosene).

A Tabela 12 apresenta os parâmetros sensibilidade e especificidade do modelo, obtidos por PLS-DA. Os resultados indicam 100% de acerto na previsão das amostras adulteradas.

Uma vez identificado o adulterante, e definidas as transições responsáveis pela separação dos grupos, modelos de calibração multivariada PLS foram empregados para quantificar o teor de cada solvente adicionado à gasolina. Os resultados associando a FES com PLS são apresentados a seguir. A Tabela 13 apresenta os parâmetros obtidos utilizando PLS para quantificar a presença de adulterantes em amostras de gasolina.

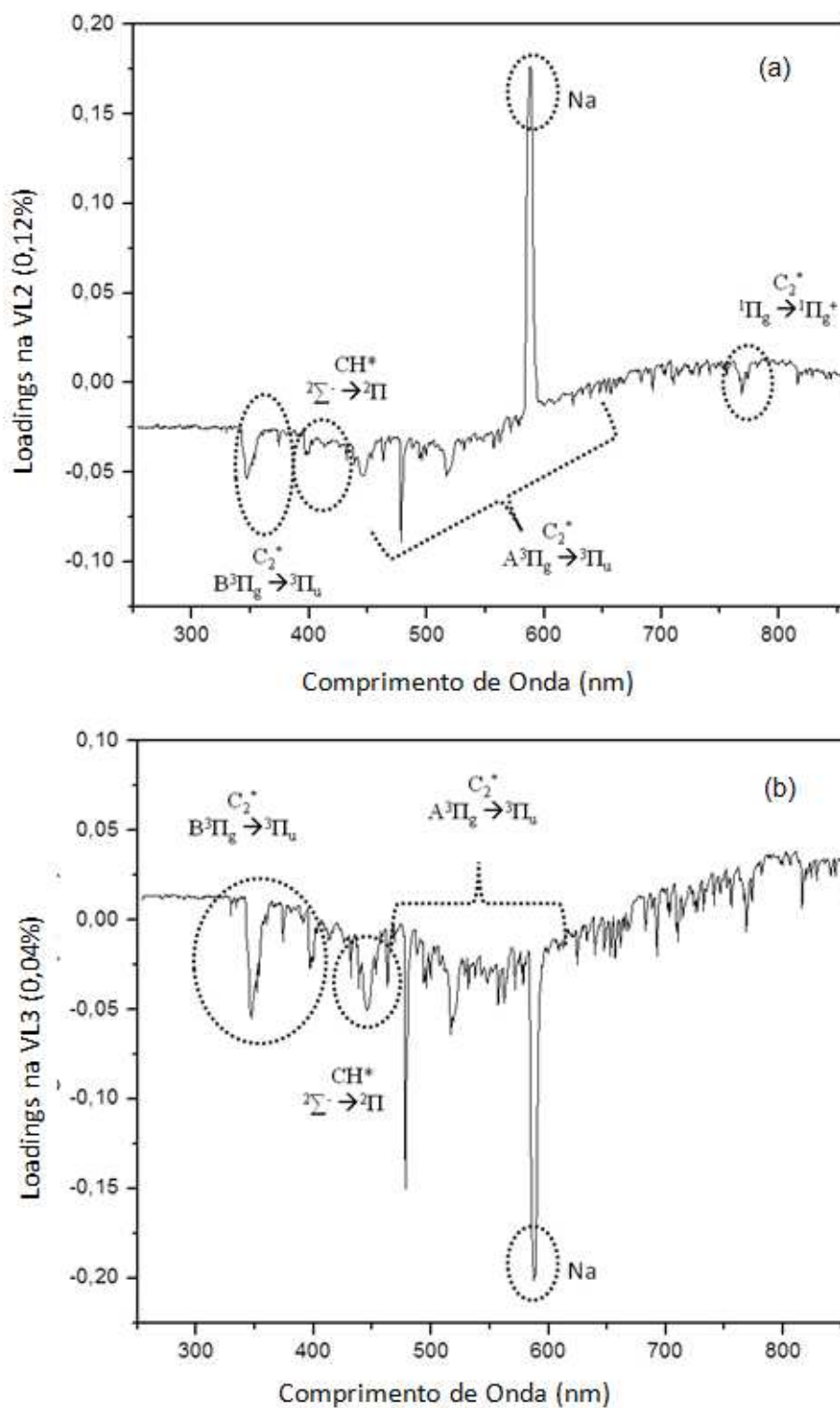


Figura 30 - Gráfico de *loadings* na (a) LV2; (b) LV3 dos espectros de emissão obtidos utilizando FES para amostras de gasolina adulteradas com diferentes solventes.

Tabela 12 - Sensibilidade e especificidade obtido pelo modelo PLS-DA.

Parâmetro	Classe 1 (Querosene)	Classe 2 (Aguarrás)	Classe 3 (Thinner)	Classe 4 (Etanol)	Classe 5 (Solvente de Borracha)
Sensibilidade (Calibração)	1,000	0,971	1,000	1,000	1,000
Especificidade (Calibração)	1,000	1,000	0,956	0,970	0,993
Sensibilidade (Previsão)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Especificidade (Previsão)	1,000	1,000	0,937	0,984	0,983
Erro de Classificação (Calibração)	0,000	0,015	0,022	0,015	0,003
Erro de Classificação (Previsão)	0,000	0,000	0,032	0,008	0,008

Tabela 13 - Parâmetros obtidos utilizando PLS para adulteração de gasolina com diferentes solventes.

	R^2	<i>RMSEC</i>	<i>RMSEP</i>
Querosene	0,996	0,92	0,97
Aguarrás	0,996	0,88	0,93
<i>Thinner</i>	0,986	1,1	2,5
Teor alcoólico	0,991	0,34	0,48
Solvente de borracha	0,995	0,75	1,4

Os parâmetros obtidos para o modelo PLS, para cada solvente mostram que os maiores erros de calibração (*RMSEC*) e de validação (*RMSEP*) foram observados para as amostras dopadas com thinner. Ainda assim, tanto para as amostras dopadas com thinner, quanto para as amostras dopadas com querosene os valores de *RMSEC* e *RMSEP* foram menores que os reportados em artigos recentemente publicados utilizando as técnicas GC e FTIR (Tabela 13).

Neste capítulo, o modelo PLS construído para as amostras dopadas com etanol, a regressão por mínimos quadrados parciais forneceu R^2 de 0,991, valores de *RMSEC* igual a 0,34 e *RMSEP* igual a 0,48. Conforme apresentado na Tabela 13, estes resultados foram menores que alguns valores encontrados por outros autores na previsão do teor alcoólico da gasolina utilizando diferentes técnicas analíticas.

Da mesma maneira que o observado na previsão do teor alcoólico, *thinner* e querosene, os resultados obtidos neste capítulo para amostras dopadas com aguarrás apresentaram erros de calibração e validação menores que aqueles obtidos utilizando FTIR (Tabela 13).

Em linhas gerais, resultados obtidos através associação da FES com PLS permitiu a determinação de adulterantes em gasolina, com baixos erros de calibração e previsão e ainda valores menores que os reportados na literatura utilizando diferentes técnicas espectroscópicas.

6.4 Conclusão

O método associando FES/PLS apresentado neste Capítulo permite identificar e quantificar a presença de diferentes solventes com erros menores que aqueles descritos na literatura usando outras técnicas espectroscópicas. Além disso, verifica-se que:

- A classificação das amostras adulteradas com diferentes solventes se deve principalmente à presença de sódio e à distribuição de radicais CH^* e $C2^*$ na chama. Esta classificação, embora envolva complexos mecanismos cinéticos de formação de radicais é possível de ser realizada através da associação da FES com ferramentas quimiométricas como PLS-DA, sem a necessidade de detalhar os modelos cinéticos envolvidos.
- O modelo apresentado associando FES a ferramentas como PLS-DA permitiu a classificação do conjunto de amostras adulteradas com querosene, solvente de borracha, thinner, aguarrás e etanol utilizando cinco variáveis latentes.
- Foi possível determinar a sensibilidade e especificidade com valores próximos de um para todos os conjuntos de amostras estudados, o que permite concluir que a metodologia proposta neste trabalho se apresenta como um bom método de classificação e previsão de adulterações em amostras de gasolina.
- Os resultados indicaram valores de $RMSEC$ menores que um para todos os solventes e 1.14 apenas para amostras adulteradas com thinner.
- Diante do exposto neste capítulo, a metodologia proposta pode ser explorada com intuito de detectar adulterações de maneira rápida, simples, de baixo custo e ainda utilizando pequenos volumes de amostras.

CAPÍTULO 7

DETERMINAÇÃO DA OCTANAGEM DE GASOLINAS AUTOMOTIVAS

7.1 Introdução

A octanagem ou número de octanas se refere a uma medida prática da resistência de um combustível à autoignição em comparação com uma escala de mistura de combustíveis de referência. A escala de octanagem foi proposta por Grahamm Edgar em 1926 sendo consolidada em 1929 e tem sido usada desde então. Nesta escala, dois hidrocarbonetos puros, com propriedades físicas semelhantes foram selecionados como combustíveis de referência, também denominados por alguns autores como combustível padrão e mais recentemente conhecidos como simulacros. Um dos simulacros usados é o isoctano (2,2,4 trimetilpentano) que apresenta alta resistência à detonação, sendo atribuído a ele um valor de referência arbitrário estabelecido como sendo igual a 100. O outro simulacro utilizado na escala de octanagem é o n-heptano, que apresenta baixa resistência à detonação, e assume valor de octanagem zero na escala estabelecida por Grahamm Edgar [1].

A octanagem é mensurada pelos parâmetros MON, RON e IAD de um combustível corresponde ao volume percentual da mistura isoctano/n-heptano que apresenta a mesma eficiência quando o combustível é testado em motores especiais (*CFR Cooperative Fuel Research*), monocilíndricos de razão de compressão variável, equipados com a instrumentação necessária e montados numa base estacionária [117].

Os testes realizados nestes motores seguem normas estabelecidas pela ASTM. O método usado para determinação de octanagem MON (Motor Octane Number) é descrito pela norma ASTM D2700 e avalia a resistência do combustível à detonação quando o motor opera em condições severas de funcionamento, mantendo-se a rotação de 900 ± 9 rpm, com temperatura do óleo lubrificante mantida em 58 ± 8 °C e do líquido de refrigeração mantida em 100 ± 2 °C [34,102].

A norma ASTM D2699 descreve o método utilizado para determinação do parâmetro RON (*Research Octane Number*) que avalia o quanto o combustível resiste à detonação quando o motor está em plena carga e em baixas rotações. Neste caso, as condições de ensaio consideram rotação igual a 600 ± 6 rpm com temperatura do óleo de 58 ± 8 °C e a do líquido de refrigeração mantida em 100 ± 2 °C [113].

Após todas as condições serem estabelecidas, realiza-se a leitura da amostra e dos simulacros. O valor de octanagem é calculado através da interpolação dos valores médios de intensidade de detonação dos combustíveis, e que deve apresentar um valor dentro da faixa de octanagem dos simulacros utilizados [1].

Os valores de octanagem das gasolinas variam de acordo com a composição de cada combustível. A legislação vigente determina o valor mínimo para a octanagem MON de 82,0 para gasolinas C comum. Quanto ao Índice Antidetonante (IAD), este deve estar entre 87,0 (mínimo para gasolina C comum) e 91,0 (mínimo para gasolina C Premium), sendo este índice a média aritmética dos resultados obtidos pelos métodos MON e RON.

Muito embora o controle de octanagem de gasolinas seja feito de acordo com ensaios laboratoriais padronizados, há um consenso geral relativo a alguns problemas intrínsecos a eles: os motores padrão utilizados são extremamente caros, consomem grandes volume de amostras e de simulacros (aproximadamente 500 mL por ensaio), os motores são ruidosos, produzem gases de exaustão, requerem frequentes períodos de limpeza e manutenção e a análise é lenta (aproximadamente 30 minutos por amostra) [110].

A fim de superar esses inconvenientes, a literatura científica tem reportado diversos métodos alternativos para a determinação da octanagem de gasolinas utilizando métodos convencionais de análises, como espectroscopia Raman, NIR, cromatografia gasosa e curvas de destilação associados a métodos quimiométricos [15-18]. Estas metodologias alternativas

permitem extrair o máximo de informação dos dados [21, 36-38] favorecendo cada vez mais a obtenção de resultados confiáveis. .

Os métodos quimiométricos como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), a regressão por componentes principais (PCR), a análise de componentes principais (PCA) e a análise de componentes hierárquicos (HCA) têm sido associados aos métodos convencionais, permitindo extrair o máximo de informação dos dados [13].

Baseado nesses princípios, analisadores automáticos, baseados na espectroscopia na região do infravermelho (NIR) com calibração multivariada estão disponíveis comercialmente para esta aplicação [119]. Maiores detalhes sobre estes equipamentos são apresentados na seção 7.2.3.

Dentre os trabalhos descritos na literatura, também é possível destacar a eficiência da calibração multivariada como técnica para estimar parâmetros de octanagem de gasolinas. Ferreira e col. [28] associaram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) com regressão linear múltipla para determinara composição e a octanagem de gasolinas tipo C. Pasadakis e col. [40] utilizaram modelos com redes neurais artificiais (ANN) para prever o número de octanagem (RON). Modelos PLS também têm sido empregados para correlacionar dados espectrais obtidos utilizando espectroscopia Raman com valores de MON e RON de combustíveis derivados do petróleo [31]. Kelly e col. [15] associaram PLS com espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para previsão de octanagem de gasolinas. Os autores obtiveram valores de RMSEC de 0,383 e 0,355 para parâmetros MON e RON, respectivamente.

Em 2012, Barbeira e col. [34] determinaram a octanagem de gasolinas através da associação de dados obtidos a partir de curvas de destilação com PLS. Os valores de RMSEC obtidos pelos autores foram de 0,051 para MON e 0,078 para RON. A associação dos resultados obtidos a partir de curvas de destilação com PLS conduziram a baixos erros de previsão, sendo os valores de RMSEP iguais a 0,063 e 0,085 para os parâmetros MON e RON respectivamente.

A Tabela 14 resume diversos trabalhos utilizando PLS associado com diferentes técnicas analíticas para determinação de MON e RON.

Tabela 14 - Estudos realizados utilizando PLS para determinação de octanagem de gasolinas.

Autor	Parâmetro	SEC	RMSEC	RMSEP	Método	Ano
Cooper e col.	RON	0,535	---	---	FT-Raman/ PLS	1995
	MON	0,415	---	---		
Cooper e col.	RON	---	0,355	---	FT-NIR/PLS	1989
	MON	---	0,383	---		
Flumingan e col.	RON	0,8	---	---	GC-FID/PLS	2008
	MON	0,6	---	---		
Kelly e col.	RON	---	0.355	---	FT-NIR/PLS	1989
	MON	---	0.383	---		
Barbeira e col.	RON	---	0,051	0,085	Curvas de destilação/PLS	2012
	MON	---	0,078	0,063		

Além das diversas técnicas descritas na literatura, a espectroscopia de emissão em chama, através da detecção dos radicais formados durante a queima de combustíveis, revelou sua potencialidade em distinguir diferenças nas composições da gasolina [35], que combinada com a quimiometria, também pode ser aproveitada para determinar parâmetros relativos ao controle de qualidade de combustíveis como a octanagem.

Apesar de a FES ser descrita com diferentes aplicações, trabalhos envolvendo a detecção de radicais normalmente são propostos ora para determinar temperatura de chama [30], ora em estudos de mecanismos cinéticos aplicados a processos que envolvem combustão [52,60]

Este Capítulo descreve o estudo realizado utilizando dados obtidos por FES associados a ferramentas quimiométricas PLS visando correlacionar as informações obtidas a partir de dados espectrais de espécies intermediárias como CH* e C2*, com a octanagem de gasolinas.

7.2 Parte Experimental

7.2.1 Amostragem

Para o modelo PLS desenvolvido para previsão do parâmetro MON, 51 amostras foram estudadas sendo que 34 foram utilizadas para o modelo de calibração, enquanto 17 foram utilizadas para validação do modelo.

Para o parâmetro RON das 40 amostras estudadas 30 foram utilizadas para construção do modelo de calibração e 10 amostras foram utilizadas para validação.

Todas as amostras foram coletadas como parte da amostragem realizada pelo PMQC entre os meses de março a maio de 2011 e selecionadas conforme a faixa de octanagem apresentada na Tabela 15. Conforme apresentado anteriormente, a área de amostragem conta com uma grande variedade de amostras oriundas de refinarias distintas.

Tabela 15 - Determinação de MON e RON (GS-1000)

Parâmetro	Faixa
MON	80,8 – 85,2
RON	92,2 – 100,0
IAD	86,5 – 92,6

7.2.2 Materiais

Inicialmente os parâmetros (MON e RON) foram determinados experimentalmente utilizando o analisador portátil de gasolina - GS-1000 *plus* da marca *Petrospec*. Este equipamento emprega a espectroscopia na região do infravermelho para quantificar os vários componentes da amostra através de comparação dos dados de absorção da amostra com relação aos valores de absorção de amostras-padrão que são resultados de octanagem obtidos através de determinações experimentais realizadas em motor.

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. Estas quantificações são realizadas por correlação com os bancos de dados com os teores de hidrocarbonetos, etanol, benzeno, bem como os valores de MON e RON na construção de um modelo de calibração multivariado.

O analisador de infravermelho utiliza os espectros obtidos para um conjunto de amostras de calibração de referência e os seus valores de MON e RON, e realiza correlações para a obtenção de um modelo de calibração multivariada através de regressão linear múltipla (MLR). PCR e PLS também são exemplos de técnicas de calibração multivariadas que são comumente usadas para o desenvolvimento do modelo de calibração neste tipo de equipamento.

O resultado do modelo de calibração multivariado construído é aplicado à análise de espectros de amostras desconhecidas para estimar valores de propriedades dessas amostras.

O equipamento requer uma calibração regular, visto que tanto a legislação brasileira, quanto o processos de refino do petróleo e, portanto as gasolinas comercializadas sofrem alterações na sua composição. Assim, o processo de calibração requer um banco de dados expressivo, compatível com a gasolina a ser analisada. Deste modo, neste trabalho, a metodologia foi devidamente calibrada e validada usando dados obtidos por atualização avaliados

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, benzeno e etanol) [119]. O equipamento foi verificado antes e depois dos ensaios com uma amostra de gasolina da REGAP, dos Programas Interlaboratoriais ou equivalente.

7.2.3 Procedimento

As amostras de gasolina foram mantidas resfriadas desde o recebimento até momento das análises. Posteriormente, foram transferidos cerca de 20 mL da amostra para o frasco de amostragem do equipamento. Os resultados foram obtidos em média após três minutos.

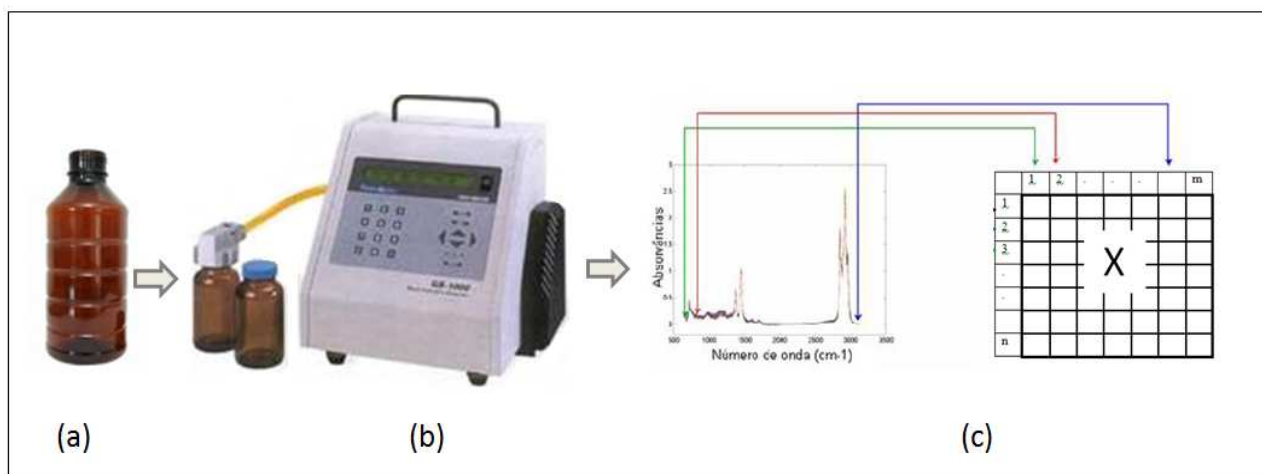


Figura 31 - Determinação de octanagem via Infravermelho. (a) Amostra de gasolina; (b) Analisador portátil GS-1000; (c) Dados espectrais.

Após determinação experimental dos parâmetros MON e RON, as mesmas amostras foram analisadas utilizando a espectroscopia de emissão em chama (FES) conforme descrito anteriormente na Seção 3.4 (Capítulo 3).

A escolha das variáveis latentes foi realizada utilizando a validação cruzada no qual o erro mínimo de previsão é determinado.

Os valores esperados para previsão dos resultados de octanagem MON e RON via FES foram os obtidos através das análises utilizando o equipamento GS-1000.

A avaliação da capacidade do modelo em prever amostras de concentrações desconhecidas foi realizada através do cálculo da raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV). A validação externa foi feita utilizando o método *leave-one-out* e em seguida determinou-se a repetitividade do método proposto conforme descrito na seção 7.4 deste Capítulo.

7.3 Resultados e discussão

Após obtenção dos valores de MON e RON utilizando o método padrão (equipamento GS-1000), conforme descrito anteriormente, os resultados foram avaliados e uma pré-seleção de amostras foi realizada de modo que os resultados obtidos para cada parâmetro abrangesse a maior faixa de valores possível para MON e RON. Os valores obtidos para cada conjunto de amostras, utilizando o GS-1000 são apresentados na Tabela 14.

A Figura 32 apresenta os espectros de emissão em chama obtidos para todo o conjunto de amostras estudado. Os espectros obtidos são semelhantes aos apresentados nos capítulos anteriores para gasolina comum. Conforme discutido anteriormente o perfil espectral observado se deve a detecção de diversos radicais oriundos da fragmentação das moléculas na chama.

A partir dos dados dos espectros de emissão apresentados na Figura 32, foram construídos modelos de calibração multivariada PLS. Com base nos resultados, realizou-se a identificação e remoção de *outliers* para assegurar que as amostras formem um conjunto homogêneo.

Para detecção de *outliers* utilizou-se os gráficos de T^2 Hotelling e Q, considerando *outliers* amostras com alto *leverage* (ou influência) e altos resíduos, tanto em X quanto em Y.

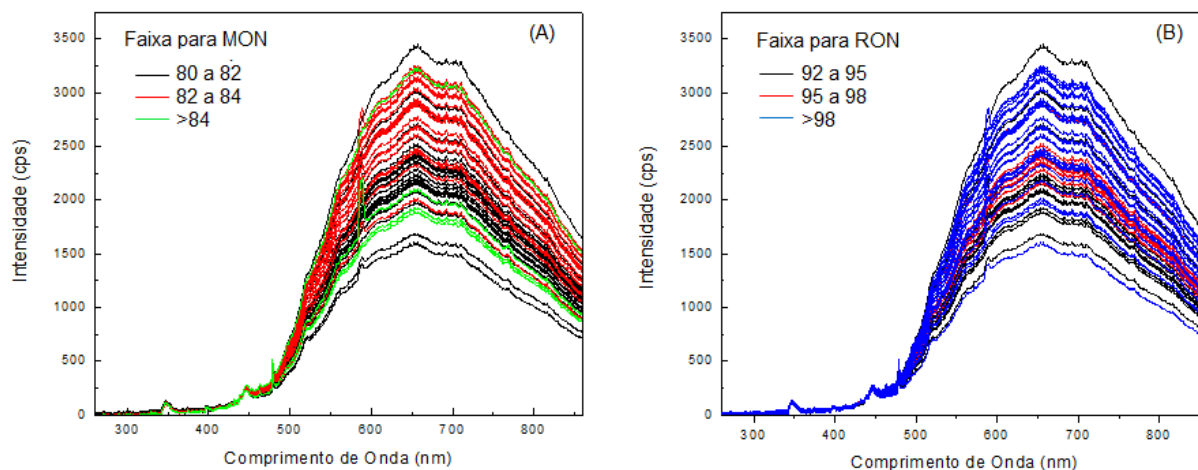


Figura 32 - Espectros de emissão de diferentes amostras de gasolina (A) MON (B) RON.

As Figura 33 a e b, apresentam os valores de T^2 Hotelling e Q para o modelo PLS construído com nível de confiança de 95%, após retirada das amostras *outliers*. Para o modelo de calibração da octanagem MON três amostras apresentaram alto resíduo, porém apenas uma amostra foi excluída do modelo de calibração por apresentar alta influência no modelo.

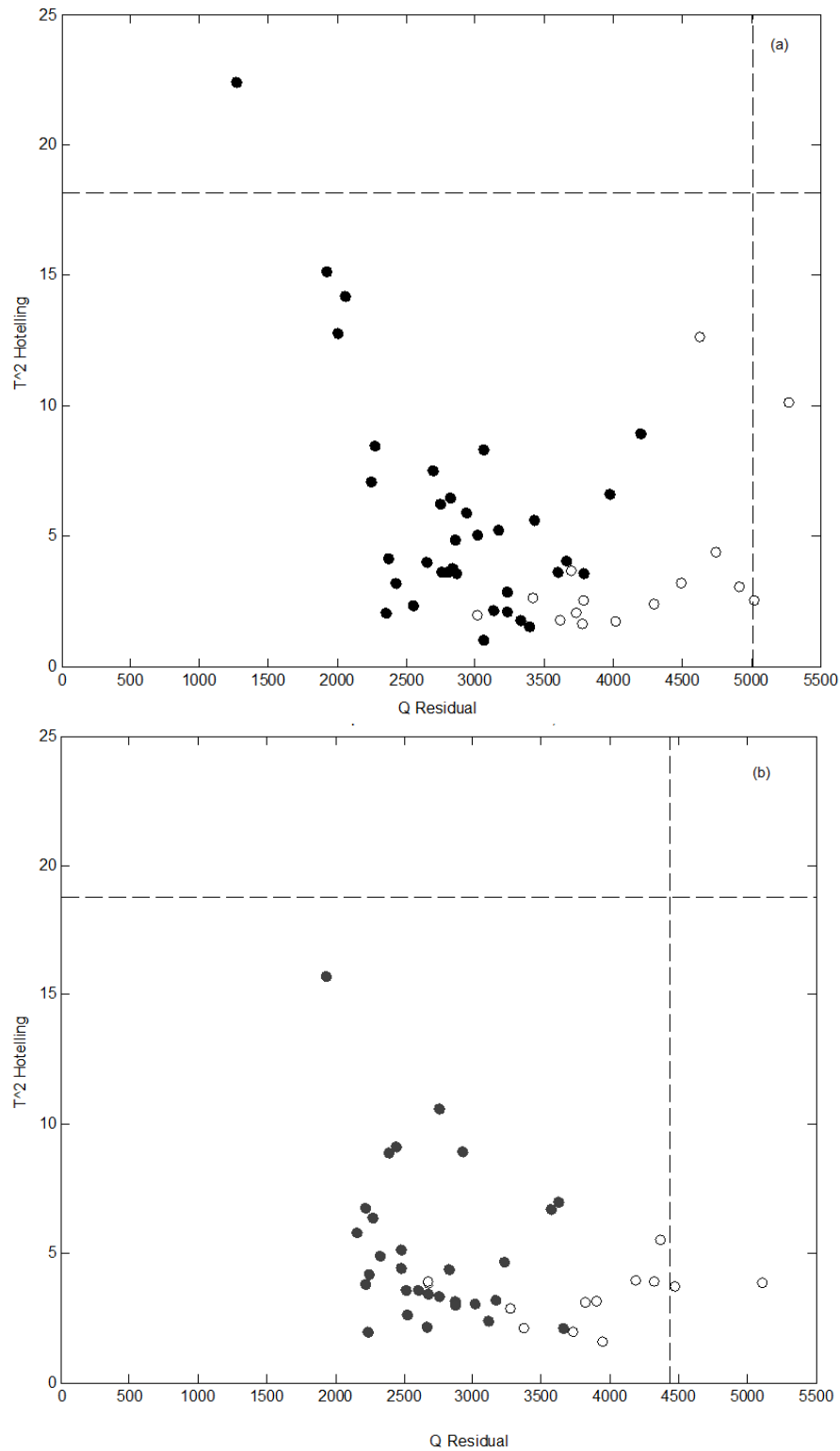


Figura 33 - Valores de Hotelling T^2 e Q para modelo PLS construído para o parâmetro (a) MON (b) RON. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.

Para escolha do melhor modelo de calibração multivariada para previsão da octanagem MON e RON, foram utilizados dois tipos de pré-tratamento tendo sido avaliados o comportamento dos dados autoescalados e centrados na média mantendo-se a validação cruzada *leave-one-out*.

As Tabelas 15 e 16 indicam que os modelos com melhor capacidade preditiva foram obtidos para os dados centrados na média como era de se esperar, pois o objetivo de autoescalar dados é dar o mesmo peso em todas as variáveis, no caso deste trabalho existe um interesse em diferenciar a contribuição de diferentes variáveis em diferentes comprimentos de onda.

Um total de seis variáveis latentes foi utilizado para construção do modelo MON e cinco para RON. Os gráficos de *loadings* (Figura 34 e 35) permitem uma visualização mais clara dos fenômenos observados principalmente quando da análise das quatro primeiras variáveis latentes para o parâmetro MON.

Tabela 16 - Porcentagem de variância explicada em X para as seis primeiras variáveis latentes do conjunto de calibração para os dados autoescalados e centrados média na previsão de MON com validação cruzada *leave-one-out*.

VL	Pré-tratamento	
	Dados autoescalados Variância Explicada (Bloco X)	Dados centrados na média Variância Explicada (Bloco X)
1	81,72	99,84
2	16,57	0,11
3	0,74	0,03
4	0,68	0,02
5	0,05	0,01
6	0,05	0,01

Tabela 17 - Porcentagem de variância explicada em X para as seis primeiras variáveis latentes do conjunto de calibração para os dados autoescalados e centrados média na previsão de RON com validação cruzada *leave-one-out*.

VL	Pré-tratamento	
	Dados autoescalados Variância Explicada (Bloco X)	Dados centrados na média Variância Explicada (Bloco X)
1	80,80	15,21
2	17,92	52,22
3	0,64	5,56
4	0,40	6,68
5	0,02	14,28

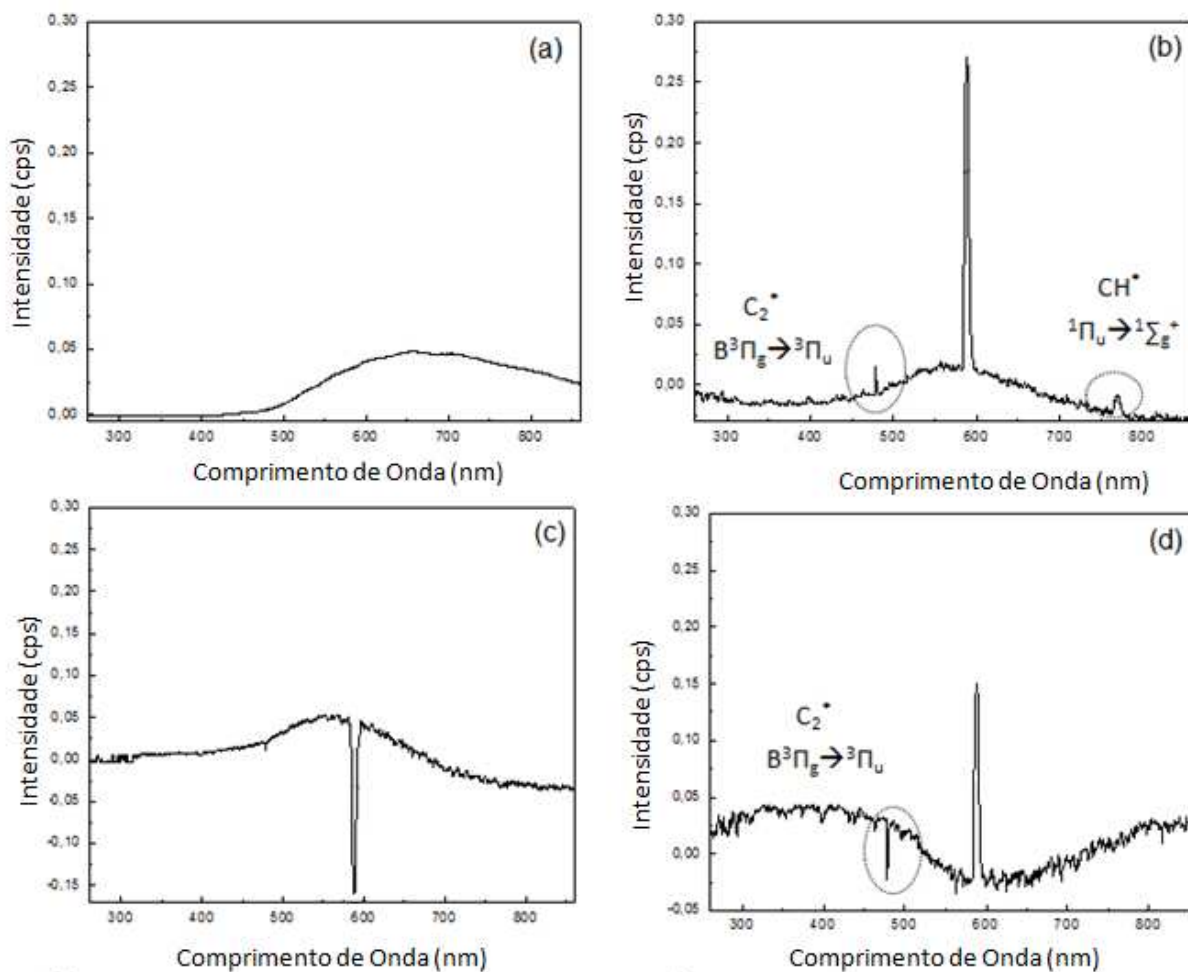


Figura 34 - Gráfico de *loadings* obtidos através do modelo PLS para determinação do parâmetro MON com dados centrados na média (a) Variável latente 1; (b) Variável latente 2; (c) Variável latente 3; (d) Variável latente 4;

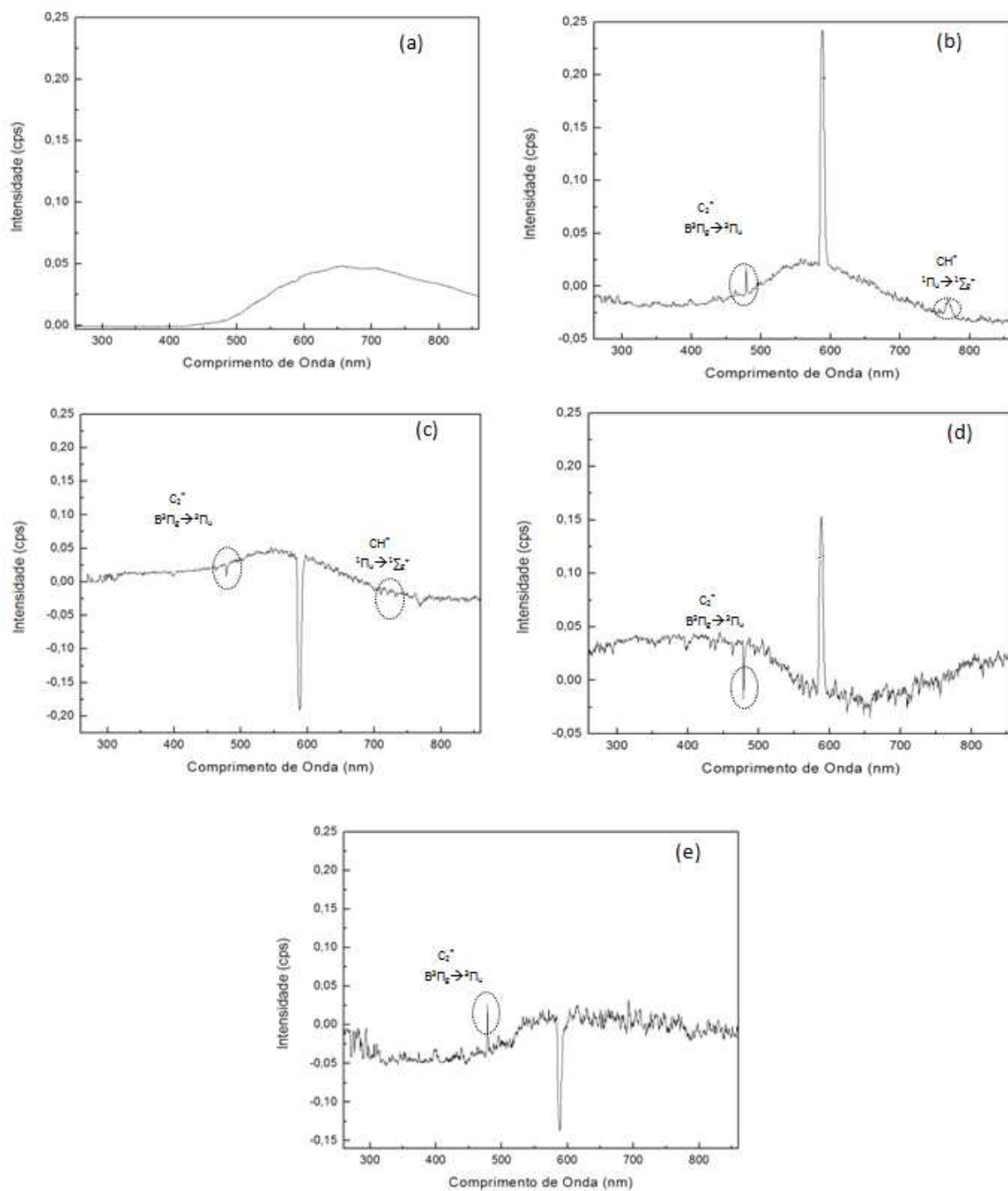


Figura 35 - Gráfico de *loadings* obtidos através do modelo PLS para determinação do parâmetro RON com dados centrados na média (a) Variável latente 1; (b) Variável latente 2; (c) Variável latente 3; (d) Variável latente 4; (e) Variável latente 5.

O modelo proposto neste capítulo para determinação da octanagem só se torna possível graças à detecção da presença de diversos radicais na chama. Assim, a octanagem é diretamente influenciada pela natureza dos compostos, que estão presentes na gasolina e, portanto, pelos radicais que são formados durante a queima.

Todas as características químicas do combustível são refletidas nos espectros obtidos utilizando a FES. Verifica-se, portanto, que a estrutura química dos hidrocarbonetos que compõem o combustível tem enorme influência tanto na tendência a causar detonação no motor quanto nos mecanismos de queima. As parafinas de cadeia linear têm menor resistência à detonação do que as parafinas de cadeia ramificada, as olefinas e hidrocarbonetos cíclicos. Os naftênicos (cíclicos saturados) têm maior tendência à detonação do que os aromáticos (cíclicos insaturados). Deste modo, quanto maior a concentração de compostos parafínicos de cadeia linear maior a tendência à detonação, apresentando baixos valores de octanagem [120].

Com relação à queima desses compostos, a mistura desses hidrocarbonetos em diferentes proporções conduz à formação de radicais que geralmente são observados pela FES devido à presença de espécies diatômicas como o C_2^* , CH^* , OH^* , fuligem, materiais particulados e em alguns casos ainda são detectados sinais relativos à presença de metais [35].

Dois modelos PLS distintos foram construídos para a previsão de MON e RON. Em ambos verifica-se que as maiores contribuições foram devido aos sinais observados em aproximadamente 474; 588 e 768 nm. O sinal observado em 474 nm destaca-se principalmente na segunda, terceira e quarta variáveis latentes e se deve às transições $B^3\Pi_g \rightarrow 3\Pi_u$ para os radicais C_2^* . Este sinal é parte de um sistema de bandas conhecido como sistema de banda Swan onde normalmente são observadas transições em 474, 516 e 564 nm.

Apesar da elevada importância da região do espectro onde aparece o pico do sódio (Na), destacado no gráfico de *loadings* (Figuras 34 e 35), este sinal surge como uma sobreposição devido à quimiluminescência e excitação eletrônica do radical C_2^* sobreposto à presença de

fuligem e material particulado. Neste caso, a presença das espécies incandescentes na chama foi visivelmente comprovada pela luminosidade amarela característica desses compostos. Segundo Bertran [106], as espécies intermediárias descritas nas equações 19 e 20 são consideradas possíveis precursores para formação de particulados e fuligem. Essas espécies apresentam sinais característicos entre 550 e 600 nm estão de acordo com as contribuições positivas e negativas observadas nos gráficos de *loadings* apresentados nas Figuras 34 e 35.

Conforme discutido no capítulo anterior, estudos apresentados por Glaydon [58] indicam que espectros obtidos a partir da queima de compostos orgânicos como a gasolina conduzem a formação de radicais CH* e C2* que estão presentes devido à forte excitação na zona de reação da chama. A detecção de radicais CH* pode ser atribuída devido à reação de espécies como C₂ e C₂H oriundos da decomposição das olefínicos, compostos saturados e aromáticos que compõem o combustível.

Os mecanismos de queima de gasolinas proporcionam a formação de espécies CH* bem como de C2* são resumidamente apresentados nas equações 20 a 24 e consolidadas pelos gráficos de *loadings* apresentados nas Figuras 34 e 35.

A detecção de radicais C2* dá origem a sinais com intensidade de emissões apreciáveis em 474 nm e são formadas a partir da reação descrita na equação 24 e ainda pelas equações descritas a seguir:



Analogamente, a presença do sinal característico em 768 nm se deve à formação de radicais CH* (Equações 21 a 23) que constituem o sistema de bandas Phillips com transição $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ com contribuições positivas nas VL2 e VL4 [54,58].

Conforme descrito nas equações 19 e 20 verifica-se que a formação de C_2H , que são espécies muito reativas, pode reduzir as fontes de radicais CH^* e C_2^* na chama.

Deve-se considerar ainda a presença de compostos oxigenados oriundos da presença do etanol que são aditivos de alta octanagem acrescentados na gasolina Brasileira cuja principal função é tornar o combustível mais resistente às reações de decomposição, atribuindo ao combustível uma maior resistência à detonação. Conforme apresentado nas equações 21 a 23, a presença desses compostos interfere nas reações de pré-chama e conseqüentemente nos mecanismo de queima [27].

Apesar de haver a formação de diversas espécies na chama, a presença dos radicais CH^* , C_2^* , fuligem e particulados são os principais responsáveis com pela determinação dos parâmetros MON e RON.

Os gráficos obtidos para valores reais versus previsto tanto para previsão da octanagem MON quanto para RON, utilizando diferentes pré-tratamentos dos dados, são apresentados nas Figuras 36 a 39.

Os parâmetros estatísticos para previsão da octanagem MON e RON, utilizando diferentes pré-tratamentos dos dados, são apresentados nas Tabelas 17 e 18 respectivamente.

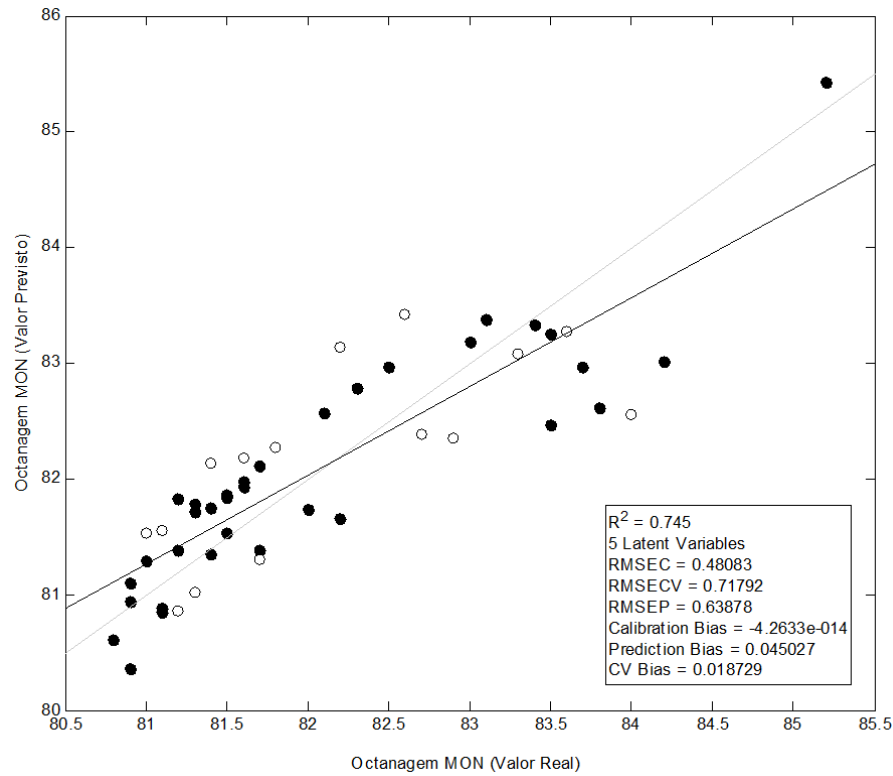


Figura 36 - Valores reais versus previstos para octanagem MON - Dados Autoescalados. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.

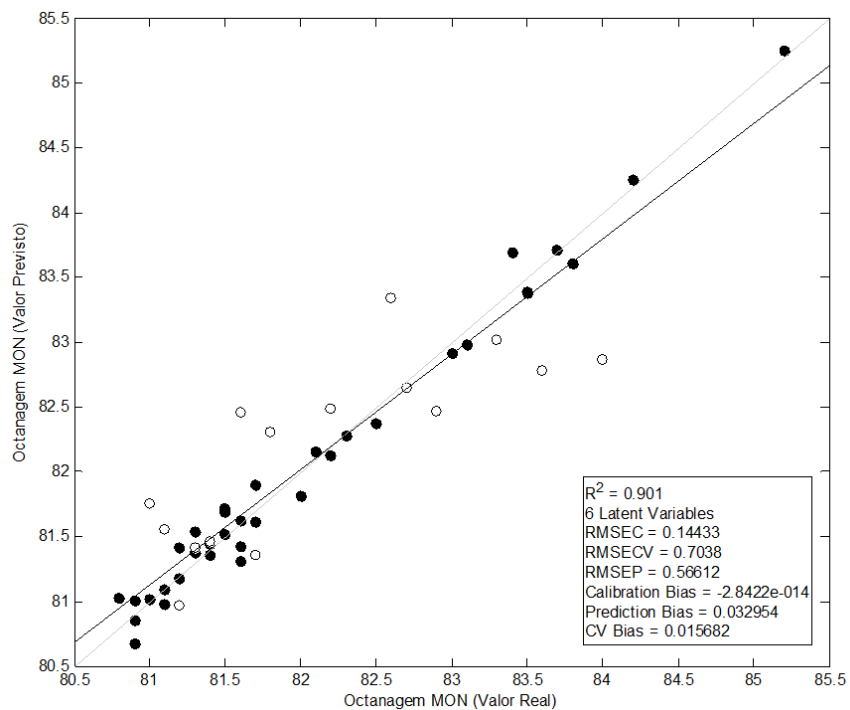


Figura 37 - Valores reais versus previstos para octanagem MON - Dados Centrados na Média. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.

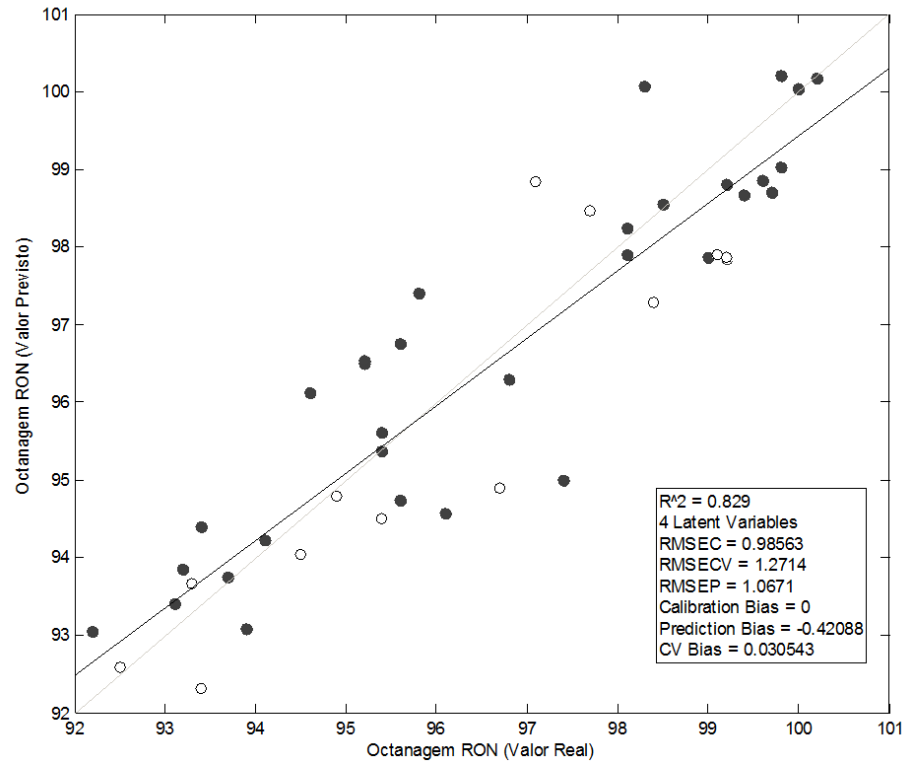


Figura 38 - Valores reais versus previstos para octanagem RON - Dados Autoescalados. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.

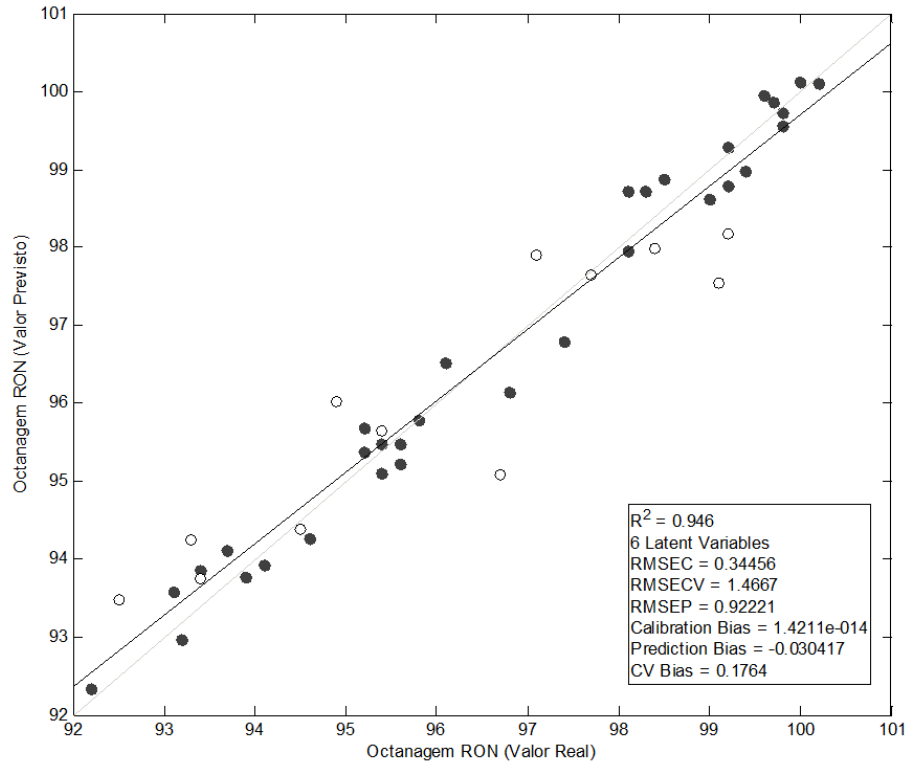


Figura 39 - Valores reais versus previstos para octanagem RON - Dados Centrados na média. (●) Amostras de calibração; (○) Amostras de validação.

Tabela 18 - Parâmetros estatísticos obtidos pelo modelo PLS para previsão de octanagem MON.

	Pré-tratamento	
	Dados autoescalados	Dados centrados na média
R ²	0,745	0,901
VL	5	6
RMSEC	0,481	0,144
RMSECV	0,718	0,704
RMSEP	0,639	0,566

Tabela 19 - Parâmetros estatísticos obtidos pelo modelo PLS para previsão de octanagem RON.

	Pré-tratamento	
	Dados autoescalados	Dados centrados na média
R ²	0,829	0,946
VL	4	6
RMSEC	0,986	0,344
RMSECV	1,27	1,47
RMSEP	2,067	0,922

Conforme apresentado nas Tabelas 17 e 18, os modelos distintos para calibração multivariada PLS, com base nos dados obtidos a partir da FES, apresentaram bons ajustes lineares ($R^2 > 0,90$) tanto para MON, quanto para RON. Baixos valores de RMSEC e RMSEP apresentando melhores resultados quando os dados foram centrados na média.

Tabela 20 - Parâmetros estatísticos obtidos através do modelo PLS para MON e RON considerando dados centrados na média.

Parâmetro	MON	RON
Número de variáveis latentes	6	6
RMSEC	0,14	0,34
RMSEP	0,57	0,92
Repetitividade (método proposto)	0,21	0,43
Repetitividade máxima (FTIR)	0,20	0,20
Reprodutibilidade (FTIR)	0,90	0,70

Neste estudo, foi possível obter baixos valores de RMSEC sendo 0,14 para MON e 0,33 para RON, enquanto os valores de RMSEP foram 0,57 e 0,92. Os valores obtidos, associando FES e PLS indicam melhores resultados que aqueles apresentados por Kelly e col. [15] utilizando FT-NIR e PLS sendo apresentados valores de RMSEC de 0,355 e 0,383 para os parâmetros MON e RON respectivamente. Porém, os resultados obtidos neste trabalho, apresentaram valores ainda maiores que os apresentados por Barbeira e col. associando curvas de destilação e PLS [34] cujos valores de RMSEC foram de 0,085 para o parâmetro RON e 0,063 para MON, conforme apresentado na Tabela 13. Entretanto, os valores obtidos encontram-se abaixo da reprodutibilidade do método normatizado.

7.4 Repetitividade do método

Medidas de precisão do método são importantes para demonstrar que o método é apropriado para a finalidade pretendida apresentando as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida [95-99]. Essas medidas permitem indicar a variabilidade dos resultados.

As duas principais medidas de precisão são definidas como repetitividade e reprodutibilidade. Segundo o guia de validação do INMETRO (DOQ-CGCRE-008) [96], a repetitividade de um método permite avaliar os resultados sob mesmo procedimento de medição, mesmo observador, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições no menor espaço de tempo possível. Enquanto a reprodutibilidade representa o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.) [96].

A avaliação da repetitividade foi realizada através de resultados obtidos pelo mesmo analista, sob mesmas condições ao longo do mesmo dia. Foram avaliadas também as variações dos resultados com repetições em 5 dias diferentes.

A Figura 40 apresenta os espectros obtidos para uma mesma amostra de gasolina comum tipo C, registrados ao longo de um mesmo dia e repetições realizadas em dias diferentes. Conforme observado na Figura 40B, para o parâmetro MON observou-se uma pequena variabilidade dos dados para os resultados obtidos em um mesmo dia. A oscilação observada para os resultados obtidos em dias diferentes indicam em média uma variação de duas unidades para a determinação da octanagem MON. A avaliação do parâmetro RON é apresentada na Figura 40C e indica uma maior variabilidade entre os resultados avaliados ao longo de um mesmo dia.

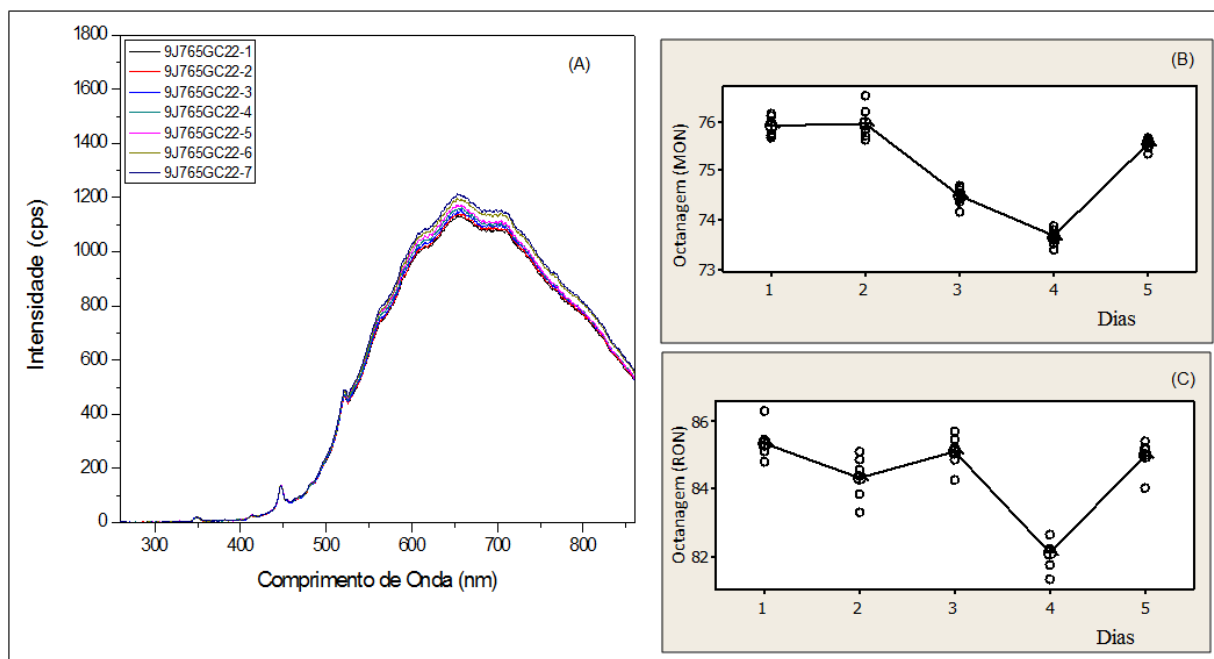


Figura 40 - Espectros de gasolina C (A) e avaliação de variabilidade dos dados para o parâmetro MON (B) e RON (C) obtidos sob mesmas condições de ensaio em dias diferentes.

Os resultados apresentados na Figura 40 permitem avaliar qualitativamente a repetitividade das respostas utilizando a FES. Os resultados indicam que é possível reproduzir o sinal para amostras de gasolinas, com baixa variabilidade, mesmo em dias diferentes, desde que sejam subtraídos os sinais referentes à chama base para cada amostra analisada, e as vazões de aspersão para nebulização das amostras e as condições de pressão e vazão dos gases sejam mantidas controladas.

Em seguida avaliou-se a reprodutibilidade do método. Para tanto, utilizou-se como base a combinação dos desvios-padrão dos valores estimados pelo método PLS de 11 amostras, cada amostra foi analisada seis vezes durante cinco dias diferentes, conduzindo a 30 resultados por amostra. As Figuras 41 a 43 apresentam os resultados obtidos para determinação dos parâmetros MON e RON.

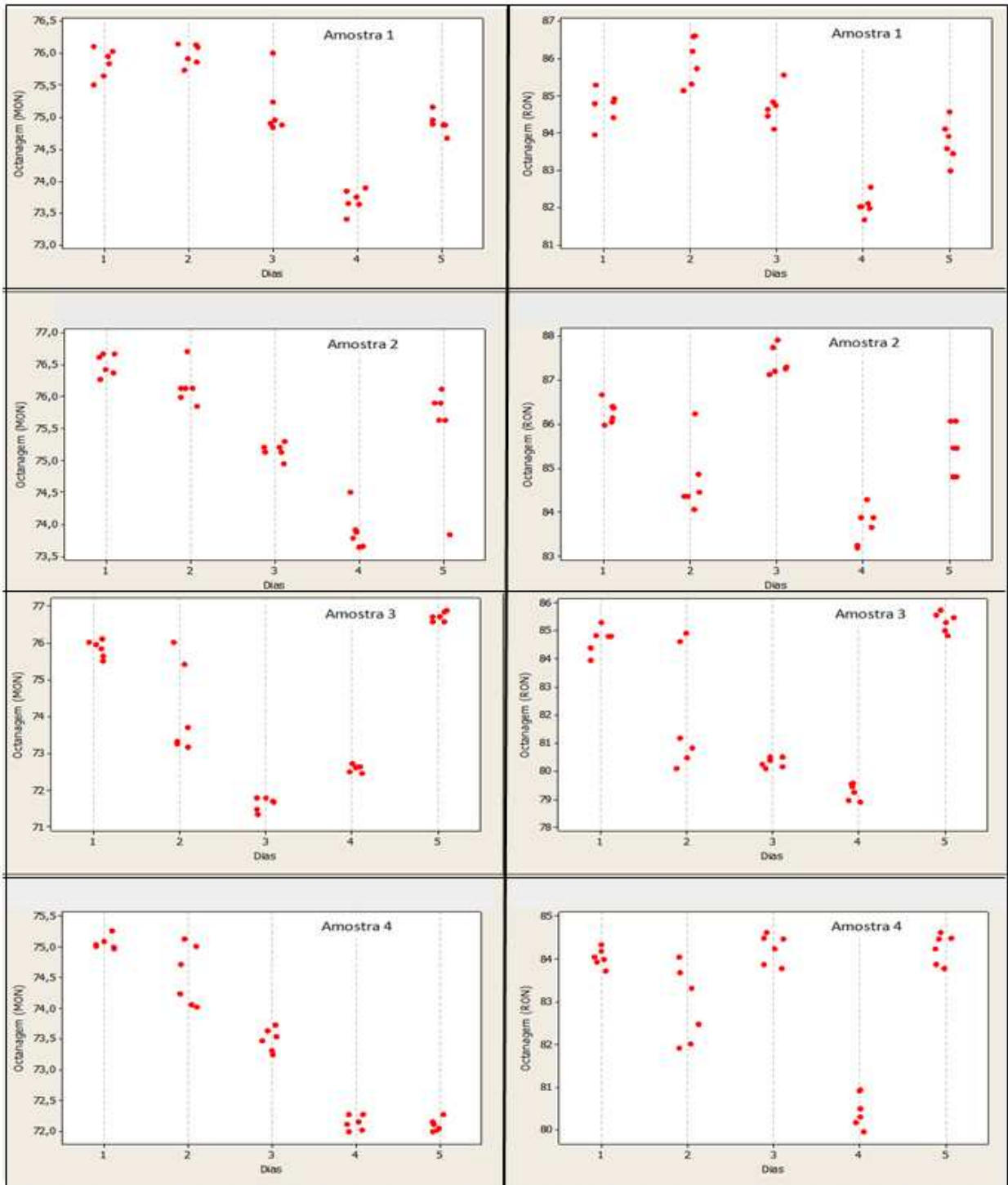


Figura 41 - Determinação dos parâmetros MON e RON para avaliação de reprodutibilidade utilizando FES (Amostras 1 a 4).

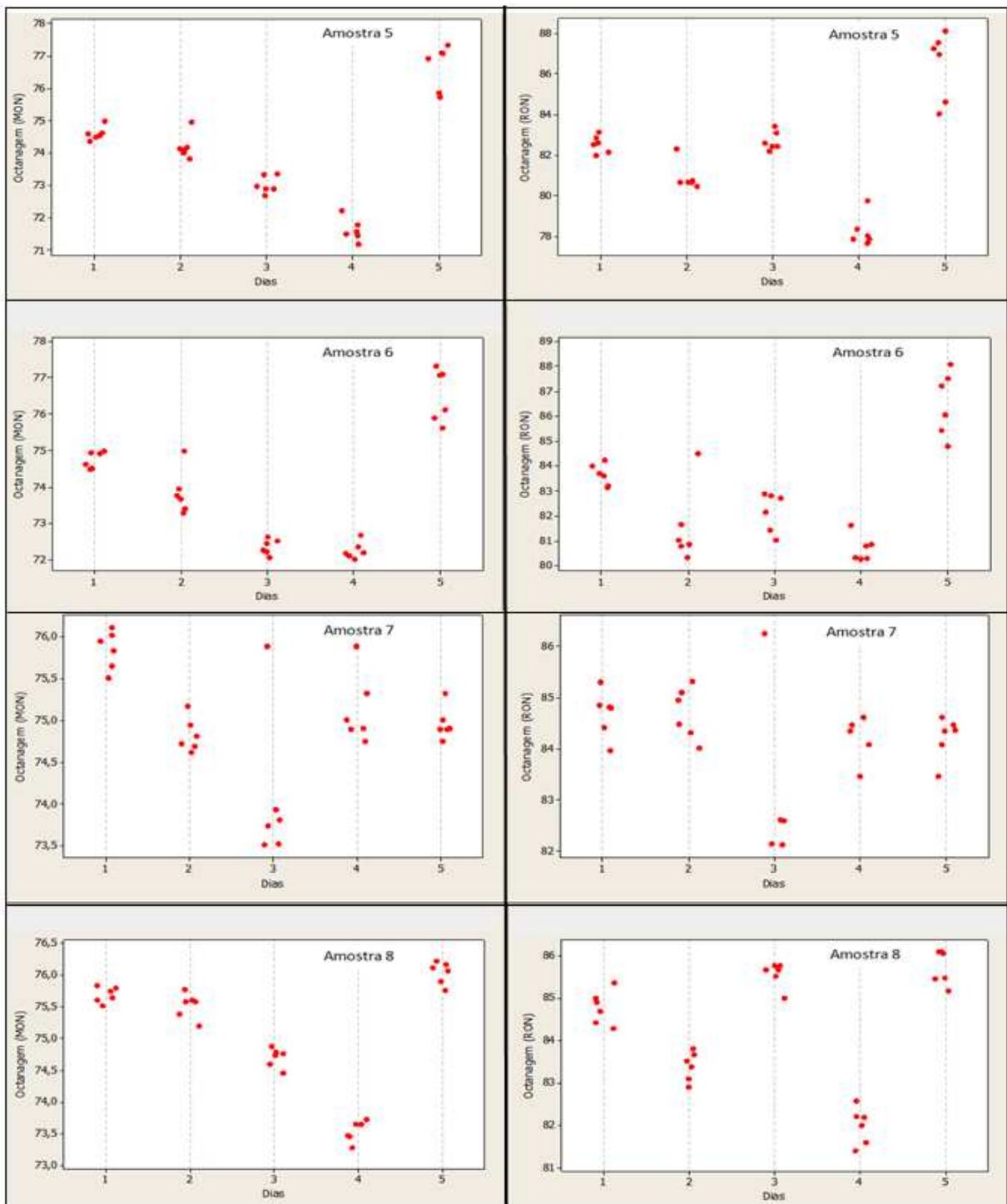


Figura 42 - Determinação dos parâmetros MON e RON para avaliação de reprodutibilidade utilizando FES (Amostras 5 a 8).

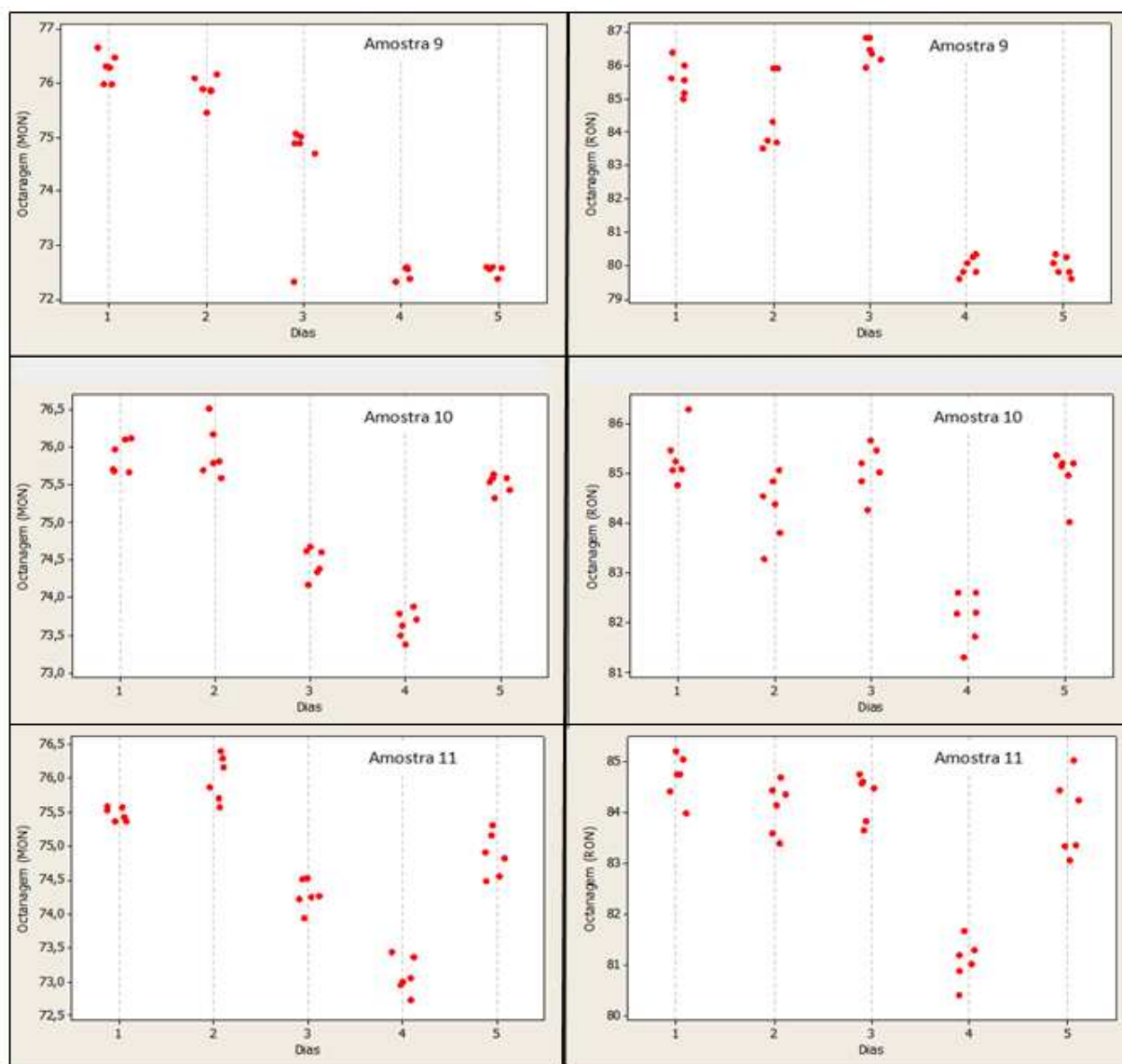


Figura 43 - Determinação dos parâmetros MON e RON para avaliação de reprodutibilidade utilizando FES (Amostras 9 a 11).

Os cálculos da repetitividade foram realizados segundo a norma ISO /IEC 5725-2 [99] em duas etapas. Inicialmente realizou-se a verificação de “outliers” utilizando os testes de Grubbs e teste Q. Após a realização destes testes, calcularam-se os desvios padrão da repetitividade apenas dos resultados válidos.

O teste de Grubbs detecta valores anômalos dispersos, maiores ou menores, que aparecem 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 [99].

Para todo o conjunto de amostras também foi aplicado um teste para rejeição de *outliers* conforme proposto por Dixon. Esse teste é popularmente conhecido como teste Q e trata-se de um teste bilateral, isto é, são testados os valores mínimos e máximos. Trata-se de 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} a um determinado grau de confiança (95,99%)

Para os resultados apresentados neste estudo considerou-se um total de 6 medidas para 11 amostras o que conduz a um $Q_{99\%} = 0,740$. Após a realização dos testes supracitados, valores máximos, mínimos e as variações foram considerados para os resultados válidos.

A repetitividade dos resultados apresentados para determinação de octanagem MON e RON utilizando a FES associados aos modelos PLS foram comparados com resultados obtidos pelo método padrão (Tabela 20).

Neste capítulo, a repetitividade obtida indica que o método apresenta a mesma precisão do método de referência para a determinação da octanagem MON, entretanto, para a determinação de RON, a variação foi maior que os valores obtidos pelo método de referência.

A boa repetitividade do método pode ser atribuída ao fato de manter as mesmas condições da chama base, sendo possível manter o mesmo perfil com sinais de baixa intensidade.

Conclusão

Neste capítulo foi realizado um estudo a partir da associação de dados obtidos utilizando a FES com PLS a fim de correlacionar as informações obtidas a partir de dados espectrais de espécies intermediárias, com a octanagem de gasolinas. Os resultados aqui obtidos indicam que:

- A associação da FES com PLS permite identificar a existência da correlação entre a estrutura química dos compostos constituintes de gasolinas e as octanagens MON e RON.

- Radicais como CH*, C2* e a presença do sódio na gasolina foram identificados em diferentes comprimentos de onda e, embora em alguns casos haja a sobreposição dos sinais detectados na chama, a análise multivariada por mínimos quadrados parciais demonstraram que a correlação entre a octanagem e a composição química da gasolina pode ser obtida de maneira simples, conduzindo a baixos valores RMSEC e RMSEP com precisão próxima ao método padrão utilizado para esta finalidade.

- A aplicação desta técnica revela-se vantajosa, pois surge como uma proposta inovadora por se tratar de um método prático, rápido e de baixo custo, que pode ser explorada com intuito de ser usada como técnica alternativa ao método padrão comumente utilizado no controle de qualidade de gasolinas automotivas comercializadas no Brasil.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES FINAIS

8 CONCLUSÕES FINAIS

O advento de mercados abertos e complexos, como o de combustíveis, geralmente dá-se de forma muito dinâmica [9]. A rapidez do mercado, muitas vezes não é acompanhada pela formalidade dos atos regulatórios e nem pelo desenvolvimento de novas metodologias analíticas que atendam a demanda. Essa diferença entre a necessidade e o desenvolvimento é, portanto, um constante desafio, tanto para os órgãos reguladores, quanto para os setores de pesquisa e desenvolvimento.

Neste sentido, o desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de atender às necessidades atuais do mercado é oportuno, principalmente por permitir o aprimoramento do controle de qualidade de combustíveis.

Com os resultados descritos deste trabalho entende-se que:

- Os métodos propostos são capazes de associar a necessidade do desenvolvimento de métodos rápidos, simples, de baixo custo e ainda utilizando pequenos volumes de amostras. Além disso, este tipo de proposta torna-se ainda mais interessante, pois possibilita que o consumidor final receba um produto de melhor qualidade. Assim, os resultados apresentados contribuem grandemente com os interesses do consumidor final.
- No Capítulo 5 um método baseado na classificação multivariada (PLS-DA) para discriminar diferentes tipos de gasolinas C (comum, aditivada e premium) empregando a espectroscopia de emissão em chama (FES) foi desenvolvido. A metodologia quimiométrica proposta permitiu a discriminação de diferentes tipos de gasolinas sem a necessidade de nenhum tipo de preparo das amostras.
- O modelo PLS-DA apresentado permitiu uma taxa de previsão com 100% de acerto para todo o conjunto de amostras estudado utilizando espectros obtidos a partir da FES.

- Os resultados obtidos associando a FES ao PLS-DA, indicam um elevado potencial para aplicação deste método para fins de fiscalização e controle na comercialização de diferentes tipos de gasolinas.
- No Capítulo 6 foi construído um modelo PLS-DA que permitiu a classificação do conjunto de amostras adulteradas com querosene, solvente de borracha, thinner, aguarrás e etanol utilizando cinco variáveis latentes.
- Através do modelo PLS-DA foi possível determinar a sensibilidade e sensibilidade com valores próximos de 1 para todos os conjuntos de amostras estudados, o que permite concluir que a metodologia proposta neste trabalho se apresenta como um bom método de classificação e previsão de adulterações em amostras de gasolina. Através do modelo PLS foi possível propor modelos de calibração, bem como a validação destes para os diferentes solventes. Os resultados indicaram valores de *RMSEC* menores que um para todos os solventes e 1,14 apenas para amostras adulteradas com *thinner*. Diante do exposto neste trabalho, a metodologia proposta pode ser explorada com intuito de detectar adulterações de maneira rápida, simples, de baixo custo e ainda utilizando pequenos volumes de amostras.
- No Capítulo 7 os resultados obtidos são baseados no conceito da existência da correlação entre a estrutura química dos compostos constituintes da gasolina com o desempenho deste combustível conduzindo diferentes resultados de octanagem MON e RON conduzindo a baixos valores *RMSEC* e *RMSEP* com precisão próxima ao método padrão utilizado com esta finalidade.

Este trabalho abre oportunidades para desenvolvimento de projetos futuros com aplicações que podem abranger o desenvolvimento de metodologia para estudos de novos simulacros de biodiesel e gasolina, controle de qualidade de diesel combustível e ainda combustíveis alternativos como biodiesel e etanol.

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Owen, K.; Coley T. *Automotive fuels reference book*. 2th. Ed. E.U.A. Society of automotive Engineers. 1995. 963p.
2. Resolução Agência Nacional do Petróleo nº 57 (21-10-2011) – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 03 Mar. 2013.
3. Skrobot, V.L.; Pereira, R.C.C., Castro, E.V.R, Fortes, I.C.P, Pasa, V.M.D. *Use or principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) in gas chromatographic (GC) data in the investigation of gasoline adulteration*. Energy e Fuels. 2007. 3394-3400.
4. PUC-RIO – Certificação digital nº 9716242. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/9716243_03_cap_02.pdf>. Acesso em 29 Mar. 2013.
5. Souza, E.J.J. *Combustão de líquidos*. III Escola de Combustão. 2011. Salvador. 165p.
6. PUC-RIO – Certificação digital nº 9716243. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/4333/4333_3.PDF>. Acesso em 29 Mar. 2013.
7. Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <www.petrobras.com.br/> Acesso em 03 Mar. 2013.
8. Rodrigues, J.M. *Crescimento da frota de automóveis e motocicletas nas metrópoles brasileiras 2001/2011*. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT). 2011. Disponível em: <http://observatoriodasmetrolopes.net/download/relatorio_automotos.pdf>. Acesso em Março 2013.

9. Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso 10 Mar de 2013.
10. *Boletim de monitoramento da qualidade dos combustíveis*. Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 10 Mar. 2013.
11. Portaria Agência Nacional do Petróleo nº 8 (09-02-2011) – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP). Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso 10 em Mar. 2013).
12. Corgozinho, C.N.C. *Utilização de técnicas espectrofluorimétricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel*. 2009.140f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.
13. Barbeira PJS. *Using statistical tools to detect gasoline adulteration*. Engenharia Técnica 1 (2002) 48-50.
14. Flumigani DL, Silva CEF, Ferreira FO, Tanaka GT, Oliveira JE 4ºPDPetro. *Seleção de amostras de gasolina para análise de marcadores através da análise exploratória quimiométrica dos parâmetros físico-químicos de monitoramento*. Campinas. 2007.
15. Kelly, J.J.; Barlow, C.H., Jinguji, T.M., Callis, J.B. (1989). *Prediction of Gasoline Octane Numbers from Near-Infrared Spectral Features in the Range 660-1215 nm*. Analytical Chemistry, 1989, 61, 313-320.
16. Muhl, J.; V. Srica. *Determination of luid catalytic crackin gasolina octane number by RMN spectrometry*. Fuel, 1987, 66, 1146-1149.

17. Guan, L., Feng, Z.C.L.; Lin G.M. *Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy*. Fuel, 2009, 88, 1453-1459.
18. Leeuwen, J.A.V.; Jonker R.J.; Gill R. *Octane number prediction based on gas chromatographic analysis with non-linear regression techniques*. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 199?, 25, 325-340.
19. Andrade, J.M., Muniategui S., Prada D. *Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT-NIR and PLS*, Fuel, 1997, 76, 1035-1042.
20. Battiste, D.R.F; White S. E.; Scoggins F. T.; Mcwillians, M. W. *Determination of ethanol in gasoline by infrared spectrometry*. Analytical chemistry, 1981, 53, 1096-1099.
21. Bessler, E. *Determinação Quantitativa de Álcool Etílico em Gasolina por espectrometria no infravermelho*. Ciência e cultura, 1977, 28, 928-930.
22. Honorato F.A.; Barros Neto B.; Pimentel, M.F.; Stragevitch L.; Galvão, R.K.H. *Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties*. Fuel, 2008, 87, 3706–3709.
23. Valderrama, P., *Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleria por espectroscopia no infravermelho próximo*. 2005. 128f. Dissertação de mestrado. Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.
24. Valderrama, P.; Braga, J.W.; Poppi. R.J. *Variable Selection, Outlier Detection, and Figures of Merit Estimation in a Partial Least-Squares Regression Multivariate Calibration Model. A Case Study for the Determination of Quality Parameters in the Alcohol Industry by Near-Infrared Spectroscopy*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2007, 52, 8331-8338.

25. Wong, J.L.; Jaselskis B. *Determination of Ethanol in Gasoline Mixtures by a near-infrared method analyst*. 1982, 107, 1282-1285.
26. Balabin, R.M.S.; Safieva, R.Z. *Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data*. Fuel, 2008, 87, 1096-1101.
27. Balabin, R.M.S.; Safieva, R.Z. E.I., Lomakina. *Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques*. Analytica Chimica Acta. 2010, 671, 27-35.
28. Ferreira, F.O.; Flumignani, D.L.; Oliveira, J.E. *Determinação da composição e da octanagem de gasolinas C por espectroscopia de RMN 1H e regressão linear múltipla*. 4º PDPetro. 2007.
29. Monteiro, M.R.; Ambrozin, A.R.P.; Lião, L. M.; Boffo, E. F.; Tavares, L. A.; Ferreira, M. M. C.; Ferreira, A. G. *Study of Brazilian Gasoline Quality Using Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (1H NMR) Spectroscopy and Chemometrics*. Energy & Fuels, 2009, 23, 272-279.
30. Arden, W. M.; Hirschfeld, T. B.; Klainer, S. M.; Mueller, W. A. *Studies of Gaseous Flame Combustion Products by Raman Spectroscopy*. Applied Spectroscopy. 1974, 28, 554-557.
31. Flecher, P.E.; Welch, W.T.; Albin, S.; Cooper, J.B. *Determination of octane numbers and Reid vapor pressure in commercial gasoline using dispersive fiber-optic Raman spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part A, 1997, 53, 199-206.
32. Wiedemann, L.S.M.; d'Avila, L.A.; Azevedo, D.A. *Brazilian gasoline quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography*. Jornal Brasileiro da Sociedade Brasileira de Química, 2005, 16, 139-146.

33. Barbeira, P.J.S.; Aleme, H.G.; Costa, L.M. *Determination of gasoline origin by distillation curves and multivariate analysis*. Fuel, 2008, 87, 3664-3668.
34. Barbeira, P.J.S.; Mendes, G.; Aleme, H.G.; *Determination of octane numbers in gasoline by distillation curves and partial least squares regression*. Fuel, 2012, 97, 131-136.
35. Barbeira, P. J.; de Paulo, J. M.; Mendes, G.; Barros, J. E.; *A study of adulteration in gasoline samples using flame emission spectroscopy and chemometrics tools*. Analyst, 2012, 137.24, 5919-5924.
36. Assis, J. C.; dos Santos, H. C.; Sobrinho, E. V.; Guimarães, P. R.; Pontes, L. A.; Teixeira, L. S. *Aplicação da matriz de Doehlert para avaliação da influência dos principais componentes da gasolina na octanagem*. III P&D em petróleo e gás. 2004.
37. Almeida, S.Q. *Estudo do efeito da adição de solventes nos parâmetros físico-químicos que caracterizam a qualidade da gasolina automotiva*. 2002. 138p. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Salvador, Salvador, 2002.
38. Geladi, P.; Kowalsky, B.R. *Partial least-squares regression: a tutorial*. Analytical Chimica Acta, 1986, 185, 1-17.
39. Barbeira, P.J.S.; Pereira, R.C.C.; Corgozinho, C.N.C. *Identification of Gasoline Origin by Physical and Chemical Properties and Multivariate Analysis*. Energy & Fuels, 2007, 21.4, 2212-2215.
40. Pasadakis, N.; Gaganis, V.; Foterinopoulos, C. *Octane number prediction for gasoline blends*. Fuel Processing Technology. 2006, 6, 505-509.
41. Cooper, J.B.; Wise, K.L.; Welch, W.T.; Bledsoe, R.R.; Sumner, M.B. *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.

42. Pereira, R.C.C.; Skrobot, V.L.; Castro, E.V.R.; Pasa, V.M.D. *Determination of gasoline adulteration by principal components analysis-Linear discriminant analysis applied to FTIR spectra*. Energy & Fuels, 2006, 20, 1097-1102.
43. Teixeira, L.S.G.; Oliveira, F.S.; Santos, H.C.; Cordeiro, P.W.L.; Almeida, S. Q. *Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline*. Fuel, 2008, 87, 346-352.
44. Wiedemann, L.S.M.; d'Avila, L.A.; Azevedo, D.A. *Adulteration detection of Brazilian gasoline samples by statistical analysis*. Fuel, 2005, 84, 467-473.
45. Naes, T; Isaksson, T.; Feam, T; Davis, T. *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification*. Chichester, UK: NIR Publications; 2002.
46. Hieftje, G.M. *Atomic emission spectroscopy – it last and last and last*. Journal of Chemical Education. 2000, 77, 577-582.
47. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental analysis*. 6^a ed., Cengage Learning. Chicago. 2007.
48. Raposo, J.D.A., *Determinação simultânea de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama utilizando emulsão como preparo de amostra*. Dissertação de mestrado. Departamento de química. 2010, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
49. Harris, D.C. *Análise química quantitativa*. 6 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2005.
50. Vogel, A. *Análise Química Quantitativa*. 6 ed., LTC, Rio de Janeiro. 1992.
51. Laidler, K.J.; Shuler, K.E. *Kinetics of combustion relation to emission flame spectroscopy*. Industrial and engineering chemistry. 1951, 1, 2758-2761.

-
52. Santos, A. M.; Sbampato, M. E.; Santos, L. R.; Carinhana Jr. *Métodos Experimentais de análise aplicados à combustão*. 1ª Ed. Papel Brasil. São José dos Campos. 2010.
 53. Carinhana, D.J. *Determinação de temperatura de chama por espectroscopia de emissão*. 2006. 129p. Tese (Doutorado em química). Instituto de química. Universidade Federal de Campinas. Campinas. 2006.
 54. Zizak, G. *Flame emission spectroscopy: Fundamental and applications*. Training Course on Laser Diagnostics of Combustion Processes. 2000, 53, 97p.
 55. Arias, L.T., Sbarbaro, S.; Negendakumana, P. *On the spectral bands measurements for combustion monitoring*. Combustion and flame. 2011, 158, 423-433.
 56. Docquier, N.C., Candel, S. *Combustion control and sensors: a review*. Progress in energy and combustion science. 2002, 28, 107-150.
 57. Eckbreth, A.C. *Laser diagnostics for combustion temperature and species*. 3ed., Taylor e Francis. London. 1996.
 58. Gaydon, A.G. *Flames: Their Structure, Radiation, and Temperature*. 4ed. Chapman and Hall. London. 1979.
 59. Carinhana Jr.; Dermeval, B.; Rocha, L., C. J.; Santos, A. M.; Bertran, C. A. *Determination of liquefied petroleum flame temperatures using emission spectroscopy*. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2008, 19(7), 1326-1335.
 60. Carinhana Jr.; Dermeval, B.; Rocha, L., C. J.; Santos, A. M.; Bertran, C. A. The effect of lambda-doublet levels in ethanol flame temperature estimation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2010, 21(9), 1770-1775.

61. Cancino, L. R. *Desenvolvimento e aplicação de modelos cinéticos detalhados para etanol e combustíveis hidrocarbonetos contendo etanol*. 2009. 147f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2009.
62. Gonçalves, E.A. *Simulação de espectros do radical C2* para estudos de combustão*. 2009. 143f. Dissertação (Mestrado em Combustão e Propulsão). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2009.
63. Dagnall, R.M.S.; Thompson, D.J.; West, K.C.; *Emission spectra obtained from the combustion of organic compounds in hydrogen flames*. *Analyst*, 1969, 94, 871-878.
64. Ikeda, Y.; Kurahashi, T.; Kawahara, N.; Tomita, E. *Temperature measurements of laminar propane/air premixed flame using detailed OH* spectra intensity ratio*. 12th International Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics. Portugal. 2004.
65. Morrell, M.R.; Seitzman, J.M.; Wilensky, M.; Lubarsky, E.; Lee, J.; Zinn, B. *Interpretation of Optical Emissions for Sensors in Liquid Fuelled Combustors*. American Institute of Aeronautics and Astronautics. 2001, 787, 1-12.
66. Bounaceur, R.; Fournet, G.; Warth, R.; Battin-Leclerc; F. *Detailed kinetic models for the low-temperature auto-ignition of gasoline surrogates*. *Proceeding of the European Combustion Meeting*. 2009, 04, 2967.
67. Curran, J.; Gaffuri, P.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K. *A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation, in Combustion and Flame*. *Combustion and Flame*. 1998, 114,1235.

-
68. Fisher, E.M.; Pitz, W. J.; Curran, H. J.; Westbrook, C. K. *Detailed Chemical Kinetic Mechanisms for Combustion of Oxygenated Fuels*. Proceedings of the Combustion Institute. 2000. 28(2), 1579-1586.
69. Heghie, I.C. *C1-C4 Hydrocarbon Oxidation Mechanism*. Doctorate Thesis (Natural Sciences). 2006. 117f. Faculty of Chemistry of the Rupertus Carola. University of Heidelberg, Germany. 2006.
70. Herbinet, O.; Pitz, W.J.; Westbrook, C.K. *Detailed Chemical Kinetic Oxidation Mechanism for a Biodiesel Surrogate*. Combustion Flame. 2008. 154. 507-528.
71. Huynh, L.K.; Lin, K.C.; Violi, A. *Kinetic Modeling of Methyl Butanoate in Shock Tube*. The Journal of Physical Chemistry A. 2008. 52. 13470-13480.
72. Leclerc, B.F. *Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates*. Progress in energy and combustion science. 2008. 34. 440-498.
73. Oliveira, A.A.M.; Cancino, L.R. *Combustão em turbinas a gás*. 1ª Ed. Papel Brasil. São José dos Campos. 2009.
74. Passaro, A.C., Gonçalves, Jr.D; Silva, E.A.; Guimarães, M.M.; Abe, N.M. *The use of molecular spectra simulation for diagnostics of reactive flows*. Journal of Aerospace Technology Management. 2011. 3(1). 13-20.
75. Chevalier, C.; Melenk, H.; Warnatz J. *Automatic Generation of Reaction Mechanisms for Description of Oxidation of Higher Hydrocarbons*. ZIB. Institut für Technische Verbrennung. 1990.

-
76. Sokolnikova, J.V.V.; Menshikov, I.E. *Determination of trace alkaline metals in quartz by flame atomic emission and atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B. 2003. 58. 387-391.
77. Zeiner, M.S., Cindric, I. *Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization*. Microchemical Journal, 2005. 81. 171-176.
78. Aucélio, R.Q.S.; Campos, R.M.; Miekeley, R.C.; Silveira, N. *The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B. 2007. 62. 952-961.
79. ABNT NBR ISO/IEC 15554:2008 - Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos. Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica. Rio de Janeiro. 2008.
80. Korn, M.G.A.S.; Welz, D.S.S.; Vale, B.; Teixeira, M.G.R.; Lima, A.P.; Ferreira, S.L.C. *Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review*. Talanta. 2007. 73. 1-11.
81. Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Antunes, K. C. P.; De Magalhães, A. *Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation*. Fuel. 2009. 88(4), 764-766.
82. Okumura, F.; Cavalheiro, É. T.; Nóbrega, J. A. *Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica*. Química Nova. 2004. 27(5), 832-836.
83. ABNT NBR ISO/IEC 10422: 2007. Álcool etílico - Determinação da concentração de

- sódio - Método da fotometria de chama. Rio de Janeiro. 2007.
84. Chaves, E. S.; Ramos, J. C.; Fontana, K. B.; Modolon, S.; Curtius, A. J. *Simple and fast method for the determination of Na and K in raw glycerin from biodiesel production by flame atomic emission spectrometry*. Brazilian Journal of analytical chemistry. 2010. 98(1), 62-65.
85. Bruns, R.E.; Faigle, J.F.G. *Quimiometria*. Química nova. 1985. 4. 84-98.
86. Barker, M.; Rayens, W. *Partial least squares for discrimination*. Journal of chemometrics, 2003. 17(3). 166-173.
87. Zorzetti, B. M.; Harynuk, J. J. *Using GC x GC-FID profiles to estimate the age of weathered gasoline samples*. Analytical and bioanalytical chemistry. 2011. 401(8). 2423-2431.
88. Wold, S.; Sjöström, M.; Eriksson, L. *PLS-regression: a basic tool of chemometrics*. Chemometrics and intelligent laboratory systems. 2001. 58(2), 109-130.
89. Honorato, F. A.; de Barros Neto; B., Martins; M. N., Galvão, R. K. H.; Pimentel, M. F. *Transferência de calibração em métodos multivariados*. Química Nova. 2007. 30(5). 1301.
90. Kennard, R. W.; Stone, L. A. *Computer aided design of experiments*. Technometrics. 1969. 11(1), 137-148.
91. Otto, M.; *Chemometrics – Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*. 2^a Ed. Ed. Willey-VCH, New York, **2007**.
92. Xu, L.; Schechter, I. *A calibration method free of optimum factor number selection for*

- automated multivariate analysis. Experimental and theoretical study. Analytical Chemistry.* 1997, 79, 3722-3730.
93. Matos, G. D.; Filho, E. R. P.; Poppi, R. J.; Arruda, M. A. Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. *Analytica.* 2006. 6. 1783-1789.
94. Braga, J.W.B. Rotina para identificação de outliers em amostras de validação e calibração de um modelo PLS. PLS_TOOLBOX 4.0/4.02. 2007.
95. ANVISA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução RE n°899. Brasil. 2003.
96. INMETRO, DOC –CGCRE-008. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.* 2010, Rio de Janeiro.
97. EPA. *Guidance for methods development and methods validation for the RCRA program SW-846 Methods.* 1992. Disponível em <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/methdev.pdf>. Acesso em Abril, 2013.
98. EURACHEM. *The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation an related topics.* 1998.
99. ABNT NBR ISO/IEC 5725-2: 1998. Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and Results Part 3: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, International Organization for Standardization . 1998.
100. http://www.almg.gov.br/procon/pesquisa_preco/ Acesso em Maio de 2013.

-
101. Ichikawa, M.; Nonaka, N.; Takada, I.; Ishimori, S. Mass spectrometric analysis for distinction between regular and premium motor gasoline. *Analytical Sciences*. 1993. (9). 261- 266.
102. Pierce, K.M.; Hope, J.L.; Johnson, K.J.; Wright, B.W.; Synovec, R.E. *Classification of gasoline data obtained by gas chromatography using a piecewise alignment algorithm combined with feature selection and principal component analysis*. *Journal of Chromatography A*. 2005 (1096), 101-110.
103. Rudnev, V. A.; Boichenko, A.P.; Karnozhytskiy, P.V. *Classification of gasoline by octane number and light gas condensate fractions by origin with using dielectric or gas-chromatographic data and chemometrics tools*. *Journal of Chromatography A*. 2005. (1096) 101–110.
104. Li, Sheng; Dai, L. *Classification of gasoline brand and origin by Raman spectroscopy and novel R-weighted LSSVM algorithm*. *Fuel*. 2012. (96).146-152.
105. Khanmohammadi, M.; Garmarudi, A.B.; Ghasemi, K. *Quality based classification of samples by ATR-FTIR spectrometry using spectral feature selection with quadratic discriminant analysis*. *Fuel*. 2013. (11) 96-102.
106. Bertran, C. A.; Marques, C. S. T.; Benvenutti, L. H. *Mapping of luminescent species in a flame front*. *Combustion science and technology*. 1998. 139(1), 1-13.
107. ASTM D2700. *ASTM - American Society for Testing and Materials. Standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel*. West Conshohocken, 2009.
108. ASTM-D2699. *Standard test method for Research Octane Number of spark-ignition engine fuel*. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 1999.

109. <http://www.anp.gov.br> - Portaria Agência Nacional do Petróleo nº 274 (20-12-2002) – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (ANP). (Acesso em Março 2013).
110. Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Mehl, M.; Curran, H. J. *Detailed chemical kinetic models for large n-alkanes and iso-alkanes found in conventional and FT diesel fuels*. 6th US National Combustion Meeting. 2009.
111. Wiedemann, L. S.; d'Avila, L. A.; Azevedo, D. D. A. *Brazilian gasoline quality: study of adulteration by statistical analysis and gas chromatography*. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2005. 16(2). 139-146.
112. Pedroso, M.P.G.; L.A.F.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J.; Augusto, F. *Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing*. Journal of chromatography A. 2008. 1201. 176-182.
113. Barbeira, P.J.S.; Aleme, H.G.; Costa, L.M.; *Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis*. Talanta. 2009. 78(4). 1422-1428.
114. Mendes, L.S.O.; F.C.C., Suarez; P.A.Z.; Rubim, J.C. *Determination of ethanol in fuel ethanol and beverages by Fourier transform (FT)-near infrared and FT-Raman spectrometries*. Analytica Chimica Acta. 2003. 493. 219-231.
115. Wiziack, N. K. L.; Catini, A.; Santonico, M.; D'Amico, A.; Paolesse, R.; Paterno, L. G.; Di Natale, C. *A sensor array based on mass and capacitance transducers for the detection of adulterated gasolines*. Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. 140(2). 508-513.

116. Mendes, G. *Detecção de adulterações em gasolinas e previsão de parâmetros físico-químicos a partir de curvas de destilação associadas à ferramentas quimiométricas*. 2011.144f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.
117. Cruz, J.F.M. *Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT – Raman*. 2003. 150f. Tese de Doutorado (Doutorado em Química), Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
118. Oliveira, F. C.; de Souza, A. T. P. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C.; Rubim, J. C. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. *Química Nova*. 2004. 27(2); 218-225
119. Petrospec Calibration Update Software Windows Version Operating Manual Version 1 May-1999.
120. Guedes, C. L. B.; Adão, D. C.; Quessada, T. P.; Borsato, D.; Galão, O. F.; Di Mauro, E.; Rocha, J. D. *Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina*. *Química Nova*. 2010. 33(4). 781-786.
121. www.tmsoldoa.nosapo.pt/tipos%20de%20chama.htm. (Acesso em Agosto, 2013).