

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

HELGA GABRIELA ALEME

***DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ÓLEO
DIESEL A PARTIR DE CURVAS DE DESTILAÇÃO UTILIZANDO
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS***

Belo Horizonte

2011

UFMG/ICEx.DQ.873a

T.374a

HELGA GABRIELA ALEME

***DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ÓLEO
DIESEL A PARTIR DE CURVAS DE DESTILAÇÃO UTILIZANDO
TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS***

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

BELO HORIZONTE

2011

A367d Aleme, Helga Gabriela,
2011 Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo
T diesel a partir de curvas de destilação utilizando
técnicas quimiométricas / Helga Gabriela Aleme. 2011.
xv, 149 f. : il.

Orientador: Paulo Jorge Sanches Barbeira.

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

Bibliografia: f. 137-149.

1.Química analítica - Teses 2. Combustíveis diesel
- Teses 3. Análise - Teses 4. Quimiometria - Teses
5. Calibração - Teses I. Barbeira, Paulo Jorge
Sanches, Orientador II. Título.

CDU 043



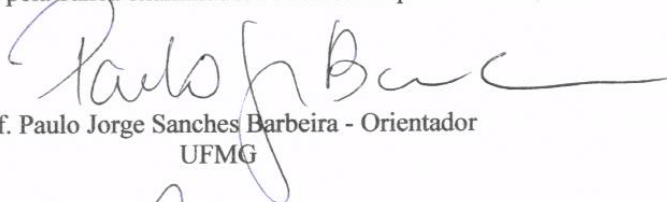
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



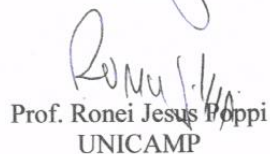
**"Determinação de Parâmetros Físico-Químicos do Óleo Diesel a partir de
Curvas de Destilação Utilizando Técnicas Quimiométricas."**

Helga Gabriela Aleme

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



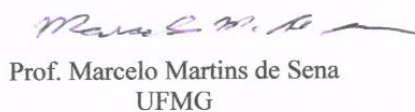
Prof. Paulo Jorge Sanches Barbeira - Orientador
UFMG



Prof. Ronei Jesus Poppi
UNICAMP



Prof. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
UFES



Prof. Marcelo Martins de Sena
UFMG



Profa. Isabel Cristina Pereira Fortes
UFMG

Belo Horizonte, 26 de agosto de 2011.

“Não nos perguntamos qual o propósito útil dos pássaros cantarem, pois o canto é o seu prazer, uma vez que foram criados para cantar. Similarmente, não devemos perguntar por que a mente humana se inquieta com a extensão dos segredos dos céus... A diversidade do fenômeno da Natureza é tão vasta e os tesouros escondidos nos céus tão ricos, precisamente para que a mente humana nunca tenha falta de alimento.”

Johannes Kepler

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida e por tudo que me permitiu realizar.

À minha família que sempre acreditou que eu poderia chegar mais longe.

Ao meu esposo Mário, pela paciência, amor, compreensão e companheirismo.

Aos meus pais Felipe e Elisabeth, pelo apoio e incentivo para concluir este trabalho.

Ao Prof. Paulo que me acompanhou e orientou desde o início do trabalho, não medindo esforços para me auxiliar nos momentos difíceis dando-me ensinamentos, por acreditar na minha capacidade e pela amizade que construímos.

Aos funcionários do LEC-UFMG, pelos momentos de descontração e pelos ensaios executados.

Aos amigos do DQ/UFMG que de alguma maneira me incentivaram e ajudaram na realização deste trabalho.

Às meninas do LIMA: Gisele, Cristina, Jaqueline, Rosilene, Conny, Arianne e Thália que sempre estiveram dispostas a me escutar, ajudar e ainda alegrar os meus dias.

Aos amigos do GMEEQ pela parceria e amizade.

Ao prof. Marcelo Sena, que desde que chegou à UFMG se dispôs a esclarecer dúvidas e introduzir novos conceitos de Quimiometria.

Às funcionárias da secretaria da pós graduação: Paulete, Kátia, Fabiana e Lilian.

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e FINEP pelo apoio financeiro.

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

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	vii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
PREFÁCIO	xiii
1. Introdução	1
1.1 Óleo Diesel Rodoviário: Aspectos Gerais	2
1.2 Motor Diesel	9
1.3 Qualidade do Óleo Diesel Brasileiro	10
1.4 Não Conformidade e Adulteração	13
1.5 Quimiometria	19
1.5.1 Tipos de dados aplicados à Quimiometria	19
1.5.2 Métodos de reconhecimento de padrões e classificação	22
1.5.2.1 Análise de Componentes Principais	22
1.5.2.2 Análise Discriminante Linear	23
1.5.3 Métodos de calibração multivariada de primeira ordem	24
1.5.3.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais	26
1.5.3.1.1 Etapas para a construção do modelo PLS	27
1.5.3.2 Validação e Figuras de Mérito em Calibração Multivariada	29
1.5.3.2.1 Validação Analítica	29

1.5.3.2.2 Figuras de Mérito em Calibração Multivariada	29
1.5.4 Aplicação da Quimiometria na Análise de Combustíveis	34
2. Objetivos	38
3. Materiais e Métodos	40
3.1 Amostras de Óleo Diesel	41
3.2 Equipamentos	41
3.2.1 Destilação	42
3.2.2 Ponto de Fulgor	43
3.2.3 Massa Específica	43
3.2.4 Viscosidade Cinemática	43
3.2.5 Teor de Biodiesel	44
3.3 Procedimento Experimental	44
3.3.1 Destilação	44
3.3.2 Ponto de Fulgor	46
3.3.3 Índice de Cetano Calculado	48
3.3.4 Massa Específica	48
3.3.5 Viscosidade Cinemática para Líquidos Transparentes	49
3.3.6 Teor de biodiesel na mistura biodiesel/óleo diesel	50
3.4 Tratamento Quimiométrico dos Dados	52
3.5 Cálculo da Repetitividade e Reprodutibilidade	53
4. Determinação da origem e tipo do óleo diesel	54
4.1 Introdução	55

4.2 Parte Experimental	61
4.3 Resultados e Discussão	63
4.3.1 Aplicação da PCA	63
4.3.2 Aplicação da LDA	68
4.4 Conclusão	71
5. Previsão da massa específica e da viscosidade cinemática do óleo diesel a partir das curvas de destilação e calibração multivariada PLS	73
5.1 Introdução	74
5.2 Parte Experimental	77
5.3 Resultados e Discussão	78
5.3.1 Construção do modelo de calibração	78
5.3.2 Avaliação do método proposto	85
<i>5.3.2.1 Massa Específica</i>	85
<i>5.3.2.2 Viscosidade Cinemática</i>	88
5.4 Conclusão	90
6. Previsão de propriedades físico-químicas relacionadas à flamabilidade do óleo diesel a partir das curvas de destilação e calibração multivariada PLS	92
6.1 Introdução	93
6.2 Parte Experimental	97
6.3 Resultados e Discussão	98
6.3.1 Construção do modelo de calibração	98
6.3.2 Avaliação do método proposto	105
<i>6.3.2.1 Ponto de Fulgor</i>	105

6.3.2.2 <i>Índice de Cetano</i>	107
6.4 Conclusão	110
7. Previsão do teor de biodiesel no óleo diesel a partir de curvas de destilação e calibração multivariada PLS	111
7.1 Introdução	111
7.2 Parte Experimental	116
7.3 Resultados e Discussão	118
7.3.1 Avaliação da adição do teor de biodiesel no óleo diesel – comportamento das curvas de destilação.	118
7.3.2 Construção do modelo de calibração	121
7.3.3 Avaliação do método proposto	128
7.4 Conclusões	132
8. Conclusões Gerais	133
9. Referências Bibliográficas	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Cidades mineiras onde deve ser comercializado o óleo diesel S500.	7
Tabela 2 – Ensaios, métodos e especificações do óleo diesel brasileiro [5].	12
Tabela 3 - Ensaio, método, volume de amostra, o tempo de execução e o custo por amostra, para cada ensaio.	18
Tabela 4 – Estudos que envolveram PCA e LDA para a avaliação da adulteração, da origem, do tipo de combustíveis, como gasolina e óleo diesel.	35
Tabela 5 – Previsão de propriedades de combustíveis, como gasolina e óleo diesel, usando diferentes técnicas analíticas e calibração multivariada.	36
Tabela 6 - Normas técnicas e equipamentos utilizados para a realização dos ensaios físico-químicos.	42
Tabela 7 – Disposição das amostras usadas na classificação das amostras de óleo diesel de acordo com a sua origem (refinarias) e tipo (S1800/S500) usando a PCA.	61
Tabela 8 - Disposição das amostras usadas na classificação das amostras de óleo diesel de acordo com a sua origem (refinarias) e tipo (S1800/S500) usando a LDA.	62
Tabela 9 – Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância explicada acumulada (%VE _{acum}).	63
Tabela 10 – Percentual de Classificação Correta (%CC) das amostras do conjunto de treinamento para a determinação da origem e do tipo do óleo diesel.	68
Tabela 11 – Distâncias de Mahalanobis entre os grupos no modelo LDA com validação cruzada para os modelos construídos.	70
Tabela 12 – Percentual de classificação correta das amostras do conjunto de validação.	70
Tabela 13 – Valores de <i>RMSEC</i> para diferentes tipos de pré-processamento na previsão da massa específica (ME) e da viscosidade cinemática (VC) do óleo diesel.	79

Tabela 14 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão da massa específica com calibração multivariada *PLS*. 85

Tabela 15 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação da massa específica. 87

Tabela 16 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão da viscosidade cinemática com calibração multivariada *PLS*. 88

Tabela 17 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na previsão da viscosidade cinemática. 89

Tabela 18 – Equipamentos, tipo de vaso, amostra, temperatura de ebulição e normas técnicas usadas para prever o ponto de fulgor usando diferentes equipamentos. 94

Tabela 19 – Valores de *RMSEC* para diferentes tipos de pré-processamento na previsão do ponto de fulgor (PF) e do índice de cetano (IC). 99

Tabela 20 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão do ponto de fulgor com calibração multivariada *PLS*. 105

Tabela 21 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação do ponto de fulgor do óleo diesel. 106

Tabela 22 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão do índice de cetano com calibração multivariada *PLS*. 108

Tabela 23 – Valores de *RMSEC* para diferentes tipos de pré-processamento na previsão do teor de biodiesel do óleo diesel para C1 e C2. 122

Tabela 24 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas na previsão do teor de biodiesel usando a calibração multivariada *PLS*. 128

Tabela 25 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na previsão do teor de biodiesel. 129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas químicas das principais substâncias encontradas no óleo diesel.	3
Figura 2 – Refinarias brasileiras e sua localização.	5
Figura 3 – Composição de preço do óleo diesel para o estado de Minas Gerais em maio de 2011.	8
Figura 4 - Funcionamento de um motor diesel de quatro tempos.	9
Figura 5 - Volume de óleo diesel comercializado no Brasil e Minas Gerais.	11
Figura 6 – Evolução das não conformidades no Brasil e em Minas Gerais.	14
Figura 7 – Evolução das não conformidades por ensaio físico-químico no Brasil no período de 2008 a junho de 2011.	15
Figura 8 - Organização dos dados na matriz X , exemplo usando espectro de infravermelho.	20
Figura 9 – Dados hipotéticos antes do pré-processamento, centrados na média e autoescalados.	21
Figura 10 – Esquema de destilação.	45
Figura 11 – Esquema de execução do ensaio de ponto de fulgor.	47
Figura 12 – Equipamento de medição da massa específica.	49
Figura 13 – Esquema da determinação da viscosidade cinemática para líquidos transparentes.	50
Figura 14 – Esquema de determinação do teor de biodiesel.	51
Figura 15 - Organização dos dados na matriz X , exemplo usando curva de destilação.	52
Figura 16 – Área amostral e localização das refinarias próximas.	55

- Figura 17** – Fluxograma que mostra como funcionou o esquema da “gasolina mineirinha”. 57
- Figura 18** – Evolução do número de amostras com origem desconhecida no período de 2001 a 2010 no estado de Minas Gerais, de acordo com o tipo de óleo diesel. 58
- Figura 19** – Separação das amostras coletadas e analisadas pelo PMQC no ano de 2010, de acordo com o tipo e a origem. 59
- Figura 20** – Curvas de destilação média a partir dos dados originais, autoescalados e centradas na média das amostras de óleo diesel usadas no estudo da previsão da origem e do tipo do óleo diesel. 64
- Figura 21** – Autovalor versus número de componentes principais obtidos para a classificação do óleo diesel de acordo com a origem e tipo. 65
- Figura 22** – Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais na classificação do óleo diesel por origem e tipo. 66
- Figura 23** – Gráfico dos pesos das duas primeiras componentes principais para determinação da origem e do tipo do óleo diesel. 66
- Figura 24** – Valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão da massa específica e da viscosidade cinemática do óleo diesel. 78
- Figura 25** – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de massa específica em kg m^{-3} . 80
- Figura 26** – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de viscosidade cinemática em mm^2s^{-1} . 81
- Figura 27** – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação da massa específica. 82
- Figura 28** – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação da viscosidade cinemática. 84
- Figura 29** – Valor de referência versus valor previsto na determinação da massa específica do óleo diesel. 87

Figura 30 – Valor de referência <i>versus</i> valor previsto na previsão da viscosidade cinemática, para amostras do conjunto de calibração e conjunto de validação.	90
Figura 31 – Valores de <i>PRESS</i> versus Número de Variáveis Latentes na previsão do ponto de fulgor e do índice de cetano do óleo diesel.	98
Figura 32 – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de ponto de fulgor.	100
Figura 33 – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de índice de cetano.	101
Figura 34 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do ponto de fulgor do óleo diesel.	102
Figura 35 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do índice de cetano.	104
Figura 36 – Valor de Referência <i>versus</i> Valor Previsto na determinação do ponto de fulgor do óleo diesel, para amostras do conjunto de calibração e conjunto de validação.	107
Figura 37 – Valor Real versus Valor Previsto na determinação do índice de cetano, para amostras do conjunto de calibração e conjunto de validação.	109
Figura 38 - Principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel de janeiro de 2010 a março de 2011.	112
Figura 39 – Gráfico de escores para a primeira e terceira componente principal, com o intervalo de teor de biodiesel de 0,4 a 20,0 %(v/v), contendo 220 amostras.	117
Figura 40 - Curvas de destilação de diferentes teores de biodiesel em óleo diesel.	118
Figura 41 - Curvas de destilação de diferentes teores de biodiesel em óleo diesel.	120
Figura 42 – Curva de destilação típica de óleo diesel e de biodiesel de soja.	120
Figura 43 – Valores de <i>PRESS</i> versus Número de Variáveis Latentes na previsão do teor de biodiesel para C1 e C2.	122
Figura 44 – Curvas de destilação em três faixas de teor de biodiesel em %(v/v) para C1.	124

Figura 45 – Curvas de destilação em três faixas de teor de biodiesel em %(v/v) para C2. 125

Figura 46 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do teor de biodiesel, para C1. 126

Figura 47 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do teor de biodiesel, para C2. 127

Figura 48 – Valor de referência *versus* valor previsto na determinação da do teor de biodiesel no óleo diesel, usando C1 e C2. 131

LISTA DE ABREVIATURAS

%CC: Percentual de Classificação Correta

%VE: Porcentagem de Variância Explicada

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

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

CIDE: Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico

COFINS: Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social

EN: European Norm

FAFEN-BA: Fabrica de Fertilizantes Nitrogenados - Bahia

FAFEN-SE: Fabrica de Fertilizantes Nitrogenados - Sergipe

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

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

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

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

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

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

GCxGC: Cromatografia Gasosa Bidimensional, do inglês *Bidimensional Gas Chromatography*

GILS: Calibração Multivariada Genética, do inglês *Genetic Inverse Least Squares*

GLP: Gás Liquefeito de Petróleo

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*

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

ICMS: Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia

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

LEC: Laboratório de Ensaio de Combustíveis

LUBNOR: Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste

MEE: Matrizes de Excitação-Emissão

MLP: Perceptron Múltiplas Camadas, do inglês *Multilayer Perceptron*

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

NAS: Sinal Analítico Líquido, do inglês *Net Analyte Signal*

NBR: Normas Brasileiras

PA: Padrão Analítico

PARAFAC: Análise de Fatores Paralelos, do inglês *Paralell Factor Analysis*

PC: Componente Principal, do inglês *Principal Component*

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

PIS: Programa de Integração Social

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

PMI: Ponto Morto Inferior

PMQC: Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis

PMS: Ponto Morto Superior

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

RBC: Rede Brasileira de Calibração

RECAP: Refinaria de Capuava

REDUC: Refinaria Duque de Caxias

REFAP: Refinaria Alberto Pasqualini

REGAP: Refinaria Gabriel Passos

REMAN: Refinaria Isac Sabbá

REPAR: Refinaria Presidente Getúlio Vargas

REPLAN: Refinaria de Paulínia

REVAP: Refinaria Henrique Lage

RLAM: Refinaira Lamdulpho Alves

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RMPG: Rede Permanente para Geodésia

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

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

RPBC: Refinaria Presidente Bernardes

RPI: Refinaria Ipiranga

S1800: Óleo diesel Contendo 1800 mg kg⁻¹ de Enxofre

S50: Óleo diesel Contendo 50 mg kg⁻¹ de Enxofre

S500: Óleo diesel Contendo 500 mg kg⁻¹ de Enxofre

SDV: Desvio Padrão dos Erros de Validação, do inglês *Standard Deviation of Validation*

SEC: Erro Padrão de Calibração, do inglês *Standard Error of Calibration*

SEP: Erro Padrão de Previsão, do inglês *Standard Error of Prediction*

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

SIX: Unidade de Industrialização de Xisto

VA: Válvula de Admissão

VL: Variável Latente

RESUMO

O óleo diesel é o combustível de maior consumo no Brasil (com 49 biL em 2010), o que está relacionado à extensa malha rodoviária brasileira. Para o consumo deste combustível, é necessário verificar se ele é adequado ao funcionamento no motor diesel. Isto é feito analisando-se parâmetros físico-químicos, tais como destilação, massa específica e viscosidade, segundo a Resolução nº33 da ANP. Estes parâmetros físico-químicos são baseados em ensaios demorados, de elevado custo de implementação e manutenção de equipamentos e que utilizam reagentes de elevada pureza. Assim, métodos alternativos para a previsão de parâmetros relacionados à fluidez, flamabilidade e ao teor de biodiesel foram propostos neste trabalho, usando calibração multivariada *PLS* e curvas de destilação. Baixos erros de previsão foram observados em todas as previsões quando comparados a outras técnicas analíticas como a espectroscopia no infravermelho, o que comprova a eficiência dos modelos de calibração construídos a partir de curvas de destilação. Além disso, coeficientes de correlação entre os valores reais e previstos acima de 0,99 foram obtidos em todas as previsões, indicando o bom ajuste dos modelos construídos. Este método possui baixo custo, reduz o tempo de análise, é fácil de ser implementado e pode substituir a metodologia normalizada usada atualmente. Além de verificar se as amostras de óleo diesel são adequadas ao consumo, é necessário determinar a sua origem e o seu tipo, visto que esta previsão pode ser um mecanismo eficiente nas ações de fiscalização e combate aos casos de evasão fiscal que estão relacionados à simulação da comercialização do óleo diesel para estados onde o imposto seja inferior. Assim, as técnicas quimiométricas PCA e LDA juntamente com curvas de destilação foram usadas para classificar e prever a origem e o tipo de amostras de óleo diesel de cinco refinarias e dois tipos. Com a PCA foi possível classificar as amostras em seis grupos, de acordo com a origem e o tipo, enquanto que com a LDA pode-se prever a origem e o tipo, com 95,3% de acerto.

ABSTRACT

Diesel is the most consumed fuel in Brazil (49 biL in 2010), which is related to extensive road network in this country. For the consumption of this fuel, it is necessary to verify whether it is appropriate to operating in the diesel engine. This is carried out by analyzing physicochemical parameters, such as distillation, specific gravity, and viscosity, according to Resolution No. 33 of ANP. These physicochemical parameters are time consuming, have high cost of implementation and maintenance of equipment, and consume high purity solvents. Thus, alternative methods for predicting parameters related to the fluidity, flammability and content biodiesel in diesel were proposed in this paper, using multivariate calibration PLS and distillation curves. Low prediction errors were obtained in all predictions, when compared to other analytical techniques, such as infrared spectroscopy, which proves the efficiency of the calibration models constructed from distillation curves. In addition, high correlation between reference and predicted values were obtained in all predictions, indicating the good fit of the models built. This method has low cost, reduces analysis time, is easy to implement and can replace the currently used standard methodology. In addition to evaluate whether the samples of diesel oil are suitable for consumption, it is necessary to determine their origin and type, since this prediction may be an efficient mechanism in enforcement actions and combat cases of tax evasion that are related to simulation of the commercialization of diesel to the states where the tax is lower. Thus, the chemometric techniques PCA and LDA jointly with distillation curves were used to classify and predict origin and type of diesel samples from five refineries and two types. With the PCA it was possible to classify the samples into six groups, according to the origin and type, while by using LDA the origin and type were predicted, with 95.3% accuracy.

PREFÁCIO

Com a tendência mundial de exigências ambientais mais rigorosas com relação às emissões veiculares gasosas e de particulados, melhorias na qualidade do óleo diesel tornam-se necessárias, principalmente a redução do teor de enxofre. Esta redução causa modificações significativas nos parâmetros físico-químicos usados na avaliação da qualidade do combustível, como por exemplo, massa específica, viscosidade, ponto de fulgor e índice de cetano. Estes ensaios são realizados a partir de métodos normatizados que dispõem de desvantagens uma vez que demandam tempo, equipamentos específicos, pessoal técnico treinado e custos. Desta forma, o desenvolvimento de métodos alternativos que simplifiquem o processo analítico é uma necessidade crescente.

Neste contexto, a associação de técnicas analíticas e a calibração multivariada vêm crescendo ao longo dos anos. As técnicas comumente descritas na literatura são a espectrometria no infravermelho, espectrofluorimetria, ressonância magnética nuclear e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, mas dentre estas a espectrometria na região do infravermelho é, sem dúvida, a mais difundida e utilizada. Como método de calibração multivariada, a regressão linear múltipla (RLM), a regressão por componentes principais (PCR) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) são as usadas para o desenvolvimento destes métodos alternativos, sendo a regressão PLS a de maior uso na maioria dos trabalhos.

Levando em consideração os aspectos acima descritos, o presente trabalho teve como principal objetivo a aplicação de métodos quimiométricos associados a curvas de destilação para a previsão de parâmetros físico-químicos do óleo diesel automotivo. Os modelos de calibração multivariada desenvolvidos foram validados através do cálculo das figuras de mérito e por comparação com resultados obtidos a partir de métodos de referência, baseado em métodos normatizados.

Além da avaliação da qualidade do óleo diesel, por meio de parâmetros físico-químicos, a determinação da origem e do tipo do óleo diesel é importante, pois a ausência da origem pode estar relacionada à comercialização de combustíveis adulterados, denúncias de fraudes fiscais e sonegação de impostos. Na literatura, esta determinação foi feita usando métodos de reconhecimento de padrão e classificação associado a técnicas analíticas, como a ressonância magnética nuclear. Assim, nesta tese também se propõe a determinação da origem e do tipo do óleo diesel usando métodos PCA e LDA associado a curvas de destilação.

A presente tese está dividida em 9 capítulos incluindo as conclusões e as referências utilizadas. No primeiro capítulo há uma introdução na qual são abordados os aspectos gerais e os fundamentos dos principais tópicos descritos no trabalho.

No capítulo 2 os objetivos desta tese são descritos, mostrando a importância deste trabalho, enquanto que no capítulo 3 são descritos os materiais e métodos usados para o desenvolvimento do trabalho.

O capítulo 4 aborda a determinação da origem e do tipo do óleo diesel a partir do uso de métodos de reconhecimento de padrão e classificação (PCA e LDA) e de curvas de destilação.

No capítulo 5 são previstas duas propriedades físico-químicas relacionadas à fluidez do óleo diesel: massa específica e viscosidade cinemática, usando curvas de destilação e calibração multivariada PLS.

O capítulo 6 aborda a previsão do ponto de fulgor e do índice de cetano, que são propriedades relacionadas à flamabilidade do óleo diesel, aplicando o método de calibração multivariada PLS em dados de curvas de destilação.

O capítulo 7 apresenta a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel, a partir de curvas de destilação e calibração multivariada PLS.

O capítulo 8 se refere às conclusões do trabalho, enquanto que o capítulo 9 descreve as referências bibliográficas usadas no trabalho.

Capítulo I - Introdução

1.1 Óleo Diesel Automotivo: Aspectos Gerais

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo amplamente utilizado em veículos de elevada potência, como caminhões, tratores, máquinas para mineração e dragagem [1]. Ele é constituído principalmente por hidrocarbonetos saturados (parafínicos e naftênicos) e aromáticos, que destilam na faixa de temperatura de 130 a 380 °C [2]. A distribuição relativa dos hidrocarbonetos neste combustível depende do processo de estocagem e do esquema de processamento do combustível, visto que nas refinarias, para suprir a demanda no mercado, há uma variação na composição de hidrocarbonetos em função da estação do ano. Assim, quando o clima está mais frio, as refinarias incluem um teor maior de componentes com baixa faixa de temperatura de ebulição e um teor maior de componentes com elevada faixa de temperatura de ebulição para estações mais quentes [3].

Dentre os constituintes do óleo diesel, os hidrocarbonetos saturados de cadeias longas de alcanos de C10 a C20 são os majoritários, com faixas de temperatura de ebulição variando de 174 a 344 °C [3]. E também estão presentes os cicloalcanos alquilados, tais como os alquilciclohexanos, os decahidronaftalenos e os perhidrofenantrenos (Figura 1). Os teores de componentes naftênicos dependem da natureza do óleo cru e das misturas estocadas, bem como dos parâmetros de processamento [3].

Os compostos aromáticos presentes no óleo diesel incluem os alquilbenzenos, indanos, naftalenos, tetralenos, bifenís, acenaftenos, fenantrenos, crisenos e pirenos (Figura 1) [3], sendo que os presentes em maior abundância são os diaromáticos com estrutura do tipo naftaleno. Além destes três tipos de hidrocarbonetos, que na sua estrutura química apresentam somente carbono e hidrogênio, existem em menor quantidade compostos que apresentam heteroátomos tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio.

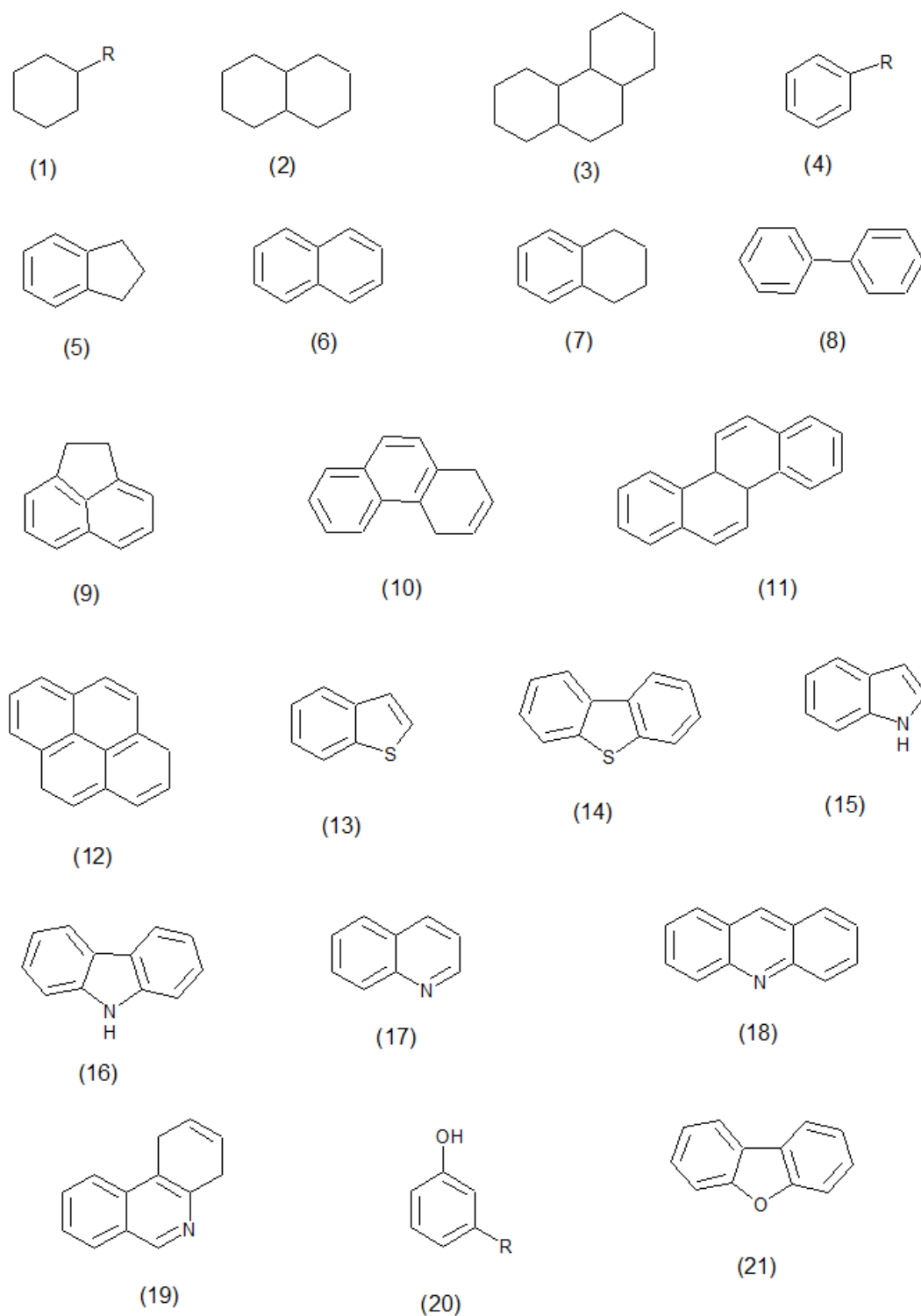


Figura 1 – Estruturas químicas das principais substâncias encontradas no óleo diesel.

(1) alquilhexano, (2) decahidronaftaleno, (3) perhidrofenantreno, (4) alquilbenzeno, (5) indano, (6) naftaleno, (7) tetraleno, (8) bifenil, (9) anafteno, (10) fenantreno, (11) criseno, (12) pireno, (13) benzotiofeno, (14) dibenzotiofeno, (15) indol, (16) carbazol, (17) quinolina, (18) acridina, (19) fenantridina, (20) alquilfenol, (21) dibenzofurano.

Os compostos sulfurados encontrados no óleo diesel apresentam elevado peso molecular e estruturas com maior número de anéis aromáticos que na gasolina. Dentre estes compostos estão as classes de benzotiofenos e dibenzotiofenos. Estão presentes também compostos nitrogenados, que incluem as classes dos indóis, carbazóis, quinolinas, acridinas e fenantridinas. Já os compostos oxigenados presentes são os fenóis alquilados e os dibenzofuranos [3].

Em geral, a formulação deste combustível é realizada por meio da mistura de diversas frações provenientes das etapas de processamento do petróleo bruto, sendo as proporções destes componentes ajustadas de forma a enquadrar o produto dentro das especificações legais e garantir um bom desempenho dos motores [4]. A principal etapa envolvida no processamento do petróleo bruto para a obtenção do óleo diesel é a destilação. Nesta etapa, o petróleo é separado em GLP (gás liquefeito de petróleo), naftas, querosene de aviação, óleo diesel, gasóleo pesado e resíduo de vácuo. Para aumentar o rendimento dos compostos de maior valor agregado, como naftas e óleo diesel, o gasóleo pesado e o resíduo de vácuo são submetidos aos processos de craqueamento catalítico e coqueamento retardado, respectivamente [5].

O craqueamento catalítico se baseia na conversão de frações do petróleo de elevada temperatura de ebulição (como piche e graxa) em produtos de menor temperatura de ebulição. Este processo é realizado em uma faixa de temperatura entre 480 e 540 °C e pressão de 10 a 20 psi, sendo necessário o uso de um catalisador sólido (por exemplo, sílica-alumina), que pode ser regenerado quando queimado na presença de ar [4].

O coqueamento retardado é um processo de craqueamento térmico, em que é usado calor e altas pressões para efetuar a conversão de moléculas grandes em estruturas de menor peso molecular [4]. Neste processo, um forno com tubos horizontais é usado para alcançar a temperatura de quebra das moléculas, a qual pode variar a temperatura de 485 a 505 °C. Com um curto tempo de residência nos tubos do forno, o coqueamento da carga (neste caso o resíduo de vácuo) é “retardado” até que alcance os tambores de coqueamento. Essas unidades operam de forma semi-contínua. Assim, o fluxo de

alimentação do forno é contínuo e a corrente é alternada entre dois tambores. Um tambor fica em linha, enquanto o outro está sendo submetido à descoqueificação [6].

Análogo ao craqueamento catalítico, o hidrocraqueamento converte hidrocarbonetos de elevado peso molecular em estruturas de menor peso molecular. A diferença entre estes processos é que no hidrocraqueamento é necessário o fornecimento de hidrogênio em alta pressão para minimizar a polimerização e reações de condensação que podem levar à formação de coque [3].

O óleo diesel brasileiro é produzido em 13 refinarias, das 16 existentes (Figura 2), sendo que as refinarias FAFEN-SE e FAFEN-BA são produtoras de fertilizantes e a LUBNOR produz principalmente óleo lubrificante, asfalto e gás natural [7].



Figura 2 – Refinarias brasileiras e sua localização.

Nas refinarias são produzidos óleos diesel de diferentes tipos, dependendo da demanda do mercado e da legislação brasileira [4]. O diesel que é produzido em maior escala é o chamado óleo diesel automotivo comum que, dependendo do teor de enxofre, o qual pode variar entre 50 a 1800 mg kg⁻¹, pode ser denominado como S50, S500 ou S1800 [8]. A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) estipulou que o óleo diesel S50 deverá exclusivamente ser usado nas frotas cativas de ônibus urbanos de Belo Horizonte, Curitiba, Salvador, Porto Alegre, de 75 cidades do estado de São Paulo e de 21 cidades do estado do Rio de Janeiro. Além disso, ele deve ser exclusivamente comercializado em cinco cidades do Pará, 12 cidades do Ceará e 14 cidades de Pernambuco. Já o S500 deverá ser obrigatoriamente comercializado, com exceção das cidades citadas acima, nos centros urbanos onde há uma elevada frota de veículos, como Rio de Janeiro e Guarulhos. As cidades mineiras em que há a comercialização do diesel S500 estão na Tabela 1. Os demais municípios comercializam o diesel S1800 [8].

Para diferenciar visualmente o óleo diesel S1800 dos demais, desde 2003, é adicionado um corante vermelho. Além do óleo diesel automotivo comum, são fabricados no Brasil, pela Petrobrás, os óleos diesel aditivado, podium e inverno. A Petrobrás também produz, além de diferentes tipos de óleo diesel automotivo, os óleos diesel marítimo e o padrão.

O óleo diesel aditivado possui um pacote de aditivos dispersantes, detergentes, anti-espumantes, anti-corrosivos e demulsificantes que lhe conferem características diferenciadas e garantem maior eficiência e rendimento no motor diesel. Já o diesel podium é recomendado para motores de alto desempenho, como “*pickups*”, enquanto que o diesel inverno é indicado para veículos e equipamentos que necessitam operar em áreas onde ocorrem temperaturas abaixo de 0 °C [9]. O diesel marítimo é produzido exclusivamente para utilização em motores de embarcações marítimas, enquanto o diesel padrão é desenvolvido para atender às exigências específicas dos testes de avaliação de consumo e emissão de poluentes pelos motores diesel [9].

Tabela 1 – Cidades mineiras onde deve ser comercializado o óleo diesel S500 [8].

Aiuruoca	Caxambu	Itapeva	Prudente de Moraes
Alagoa	Claraval	Itaú de Minas	Raposos
Albertina	Conceição da Aparecida	Jaboticatubas	Ribeirão das Neves
Alfenas	Conceição das Pedras	Jacui	Rio Acima
Alpinópolis	Conceição do Rio Verde	Jacutinga	Rio Manso
Alterosa	Conceição dos Ouros	Jequitiba	Sabará
Andradas	Confins	Jesuânia	Santa Luzia
Andrelândia	Congonhal	Juatuba	Santa Rita de Caldas
Araçaí	Consolação	Juruia	Santa Rita do Sapucaí
Arantina	Contagem	Lagoa Santa	Santana da Vargem
Arceburgo	Coqueiral	Lambari	Santana do Paraíso
Areado	Cordisburgo	Liberdade	São Bento Abade
Baependi	Cordislândia	Machado	São Gonçalo do Sapucaí
Baldim	Coronel Fabriciano	Maravilhas	São João Batista do Glória
Bandeira do Sul	Córrego do Bom Jesus	Maria da Fé	São João da Mata
Belo Horizonte	Cristina	Mário Campos	São Joaquim de Bicas
Betim	Cruzília	Marmelópolis	São José da Barra
Bocaina de Minas	Delfim Moreira	Mateus Leme	São José da Lapa
Bom Jardim de Minas	Delfinópolis	Matozinhos	São José do Alegre
Bom Jesus da Penha	Divisa Nova	Minduri	São Lourenço
Bom Repouso	Dom Viçoso	Monte Belo	São Pedro da União
Borda da Mata	Elói Mendes	Monte Santo de Minas	São Sebastião da Bela Vista
Botelhos	Esmeraldas	Monte Sião	São Sebastião do Paraíso
Brasópolis	Esp. Santo do Dourado	Mosenhor Paulo	São Sebastião do Rio Verde
Brumadinho	Estiva	Munhoz	São Thomé das Letras
Bueno Brandão	Extrema	Muzambinho	São Tomás de Aquino
Cabo Verde	Fama	Natércia	São Vicente de Minas
Cachoeira da Prata	Florestal	Nova Lima	Sapucaí-Mirim
Cachoeira de Minas	Fortaleza de Minas	Nova Resende	Sarzedo
Caetanópolis	Fortuna de Minas	Nova União	Senador Amaral
Caeté	Funilândia	Olímpio Noronha	Senador José Bento
Caldas	Gonçalves	Ouro Fino	Seritinga
Camanducaia	Guapé	Papagaios	Serrania
Cambuí	Guaranésia	Paraguaçu	Serranos
Cambuquira	Guaxupé	Paraisópolis	Sete Lagoas
Campanha	Heliodora	Paraopeba	Silvianópolis
Campestre	Ibiraci	Passa Quatro	Soledade de Minas
Campo do Meio	Ibirité	Passa Vinte	Taquaraçu de Minas
Campos Gerais	Ibitiura de Minas	Passos	Timóteo
Capetinga	Igarapé	Pedralva	Tocos do Moji
Capim Branco	Ilicínea	Pedro Leopoldo	Toledo
Capitólio	Inconfidentes	Pequi	Três Corações
Careaçu	Inhaúma	Piranguçu	Três Pontas
Carmo da Cachoeira	Ipatinga	Piranguinho	Turvolândia
Carmo de Minas	Ipuina	Poço Fundo	Varginha
Carmo do Rio Claro	Itajubá	Poços de Caldas	Vespasiano
Carvalhópolis	Itamogi	Pouso Alegre	Virgínia
Carvalhos	Itamonte	Pouso Alto	Wescleslau Braz
Cássia	Itanhandu	Pratápolis	

A cadeia de comercialização do óleo diesel inicia-se a partir da venda do combustível das refinarias para as companhias distribuidoras. Nestas, há a adição de biodiesel (atualmente no intervalo de $5,0 \pm 0,5$ % v/v) oriundo das usinas produtoras. As distribuidoras, então, revendem o óleo diesel já misturado ao biodiesel para os postos de abastecimento.

O preço do óleo diesel comercializado no país está dividido em cinco parcelas, que correspondem aos impostos da federação (CIDE, PIS e COFINS) e do estado (ICMS), e aos preços de revenda das refinarias, do produtor de biodiesel e dos postos de abastecimento, como detalhado na Figura 3 [10].

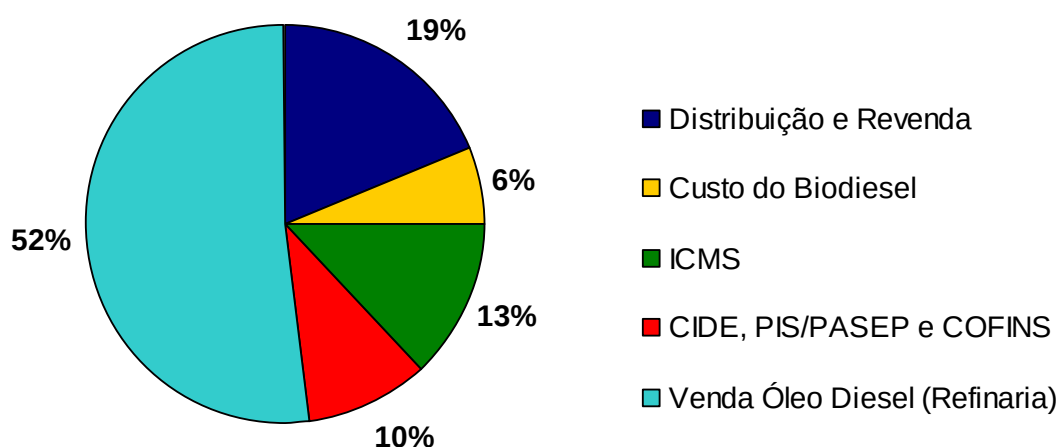


Figura 3 – Composição de preço do óleo diesel para o estado de Minas Gerais em maio de 2011 [10].

O item “Venda Óleo Diesel (Refinaria)” representa mais da metade do preço do combustível (52%) enquanto os impostos são responsáveis por uma alíquota de 23%. Entretanto, quando estes valores são comparados aos da gasolina verifica-se que este combustível apresenta um maior percentual de impostos (40%) e uma menor porcentagem na venda do combustível (27%).

1.2 Motor Diesel

O motor a diesel ou motor de ignição por compressão é um motor de combustão interna patenteado pelo engenheiro alemão Rudolf Diesel (1858-1913), em que a combustão do combustível se faz pelo aumento da temperatura provocado pela compressão da mistura inflamável. Este motor funciona em quatro tempos, que são responsáveis pela aspiração, compressão e combustão do combustível, e pela descarga dos gases produzidos [11]. Na Figura 4 tem-se um esquema do funcionamento de um motor de quatro tempos.

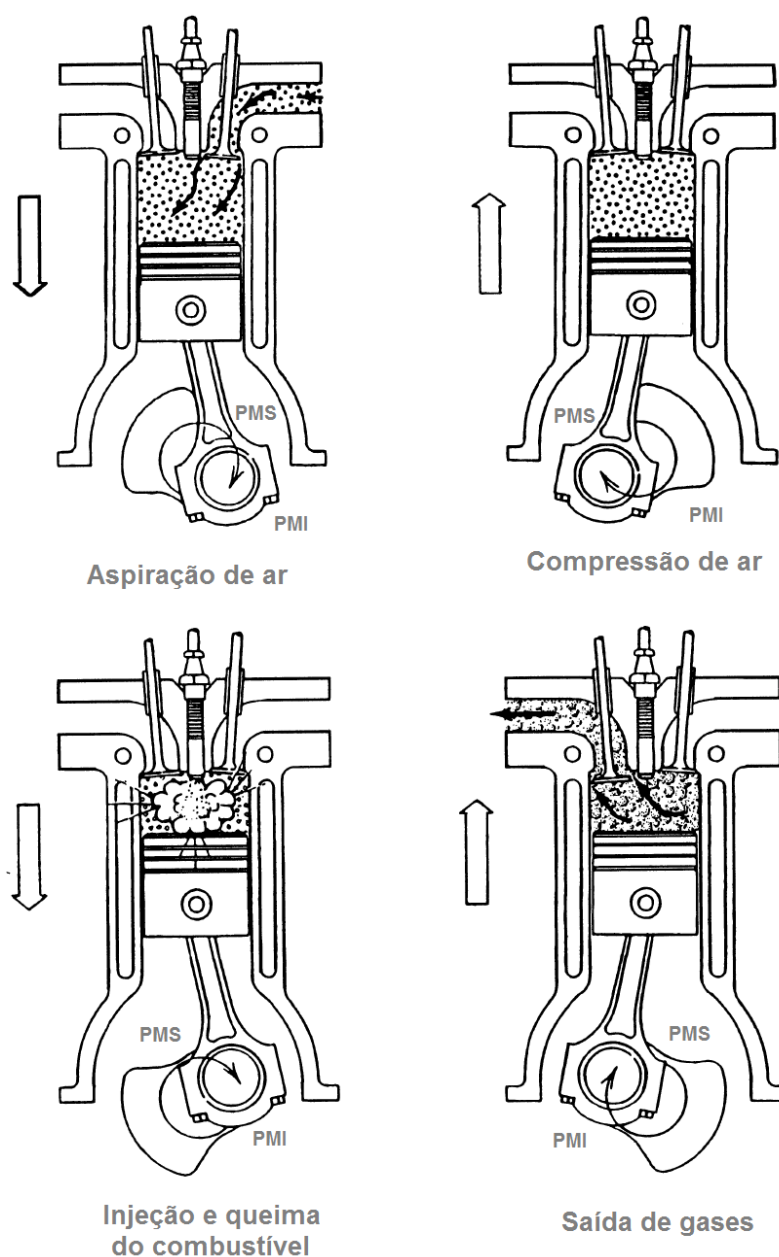


Figura 4 - Funcionamento de um motor diesel de quatro tempos [12].

No primeiro tempo, a válvula de admissão (VA) se abre e o êmbolo, ao descer do Ponto Morto Superior (PMS) até o Ponto Morto Inferior (PMI), aspira o ar para dentro do cilindro. Na etapa posterior, o ar aspirado no motor é comprimido. Nesta etapa, a temperatura do ar dentro do cilindro aumenta substancialmente devido à diminuição do volume. No terceiro tempo, o combustível é injetado na câmara de combustão e quando entra em contato com o ar comprimido que se encontra a elevada pressão e temperatura, incendeia-se espontaneamente, empurrando energeticamente o pistão em direção ao PMI. Na última etapa, a válvula de descarga se abre, permitindo a saída dos gases provenientes da combustão, que se encontram em alta pressão [11].

O combustível mais adequado para ser utilizado neste motor é aquele que apresenta temperaturas de ebulição entre 250 e 350 °C, intervalo em que está o óleo diesel.

1.3 Qualidade do Óleo Diesel Brasileiro

O óleo diesel, com aproximadamente 49 bilhões de litros em 2010 (cerca de 42% do total), é o combustível mais consumido no Brasil, devido à grande frota de caminhões utilizada no transporte de cargas. A Figura 5 mostra o volume crescente de óleo diesel comercializado nos últimos vinte anos, no Brasil e no estado de Minas Gerais, responsável por uma das maiores comercializações (em média 5,2 bilhões de litros), superado apenas pelo estado de São Paulo, que tem em média 9,6 bilhões de litros [13].

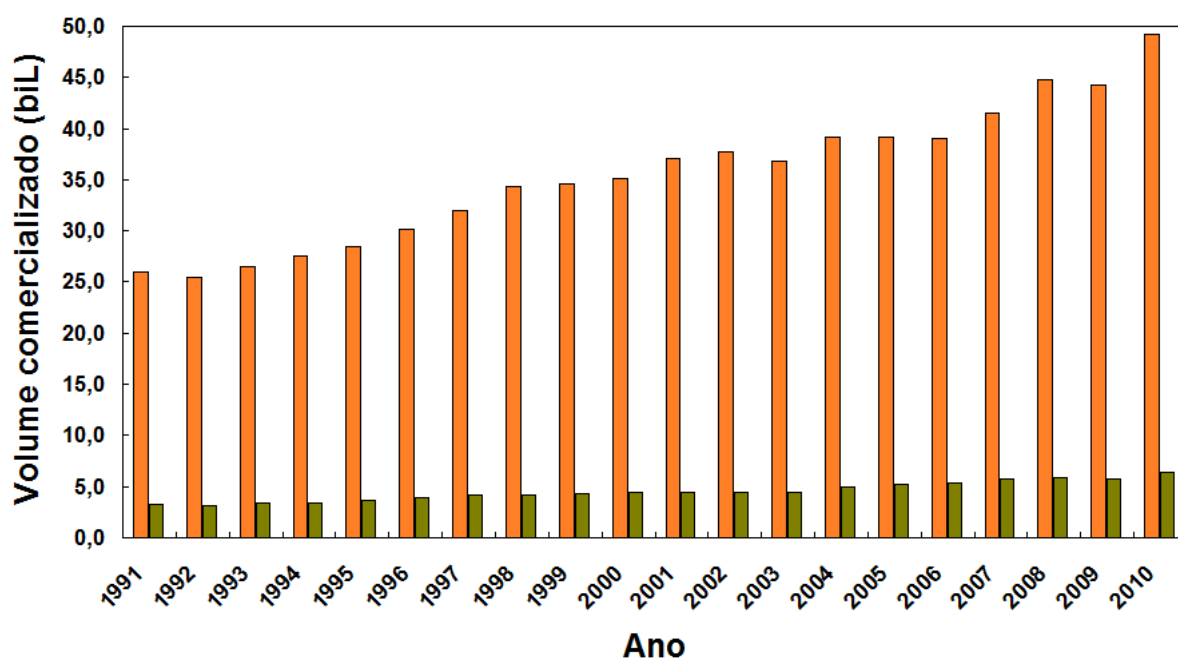


Figura 5 - Volume de óleo diesel comercializado no Brasil (laranja) e Minas Gerais (verde).

Devido ao elevado consumo deste combustível no país, se faz necessário o controle da qualidade do óleo diesel comercializado, que é realizado por uma série de ensaios físico-químicos, cujos limites e métodos analíticos são estabelecidos pela Resolução nº 33 da ANP [8] e que estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Ensaio, métodos e especificações para o óleo diesel brasileiro [8].

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		TIPO A e B			ABNT NBR	ASTM
		S50	S500	S1800		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas			Visual	
Cor	-	Incolor a amarela		Vermelho	Visual	
Cor ASTM, máx.	-	3,0			14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel	% volume	5,0 ± 0,5			15568	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	-	-	D2622 D5453 D7220
		-	500	1800	14533	D2622 D4294
Destilação					9619	D86
10% vol., recuperados	°C	Anotar				
50% vol., recuperados		245,0 a 310,0				
85% vol., recuperados, máx.		-	360,0	370,0		
90% vol., recuperados		360,0 (máx.)	Anotar	Anotar		
Massa específica a 20°C	kg/m³	820 a 850	820 a 865	820 a 880	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0			7974 14598	D56 D93
Viscosidade a 40°C	mm²/s	2,0 a 5,0			10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	12			14747	D6371
Número de cetano, mín.	-	46	42	42	-	D613
Índice de Cetano, mín.	-	-	45	45	14759	D4737
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx	% massa	0,25			14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010			9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1			14359	D130
Água	mg/kg	Anotar	-	-		D6304
Contaminação total	mg/kg	Anotar	-	-	-	-
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05				D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	% massa	Anotar	-	-	-	D5186 D6591
Estabilidade à oxidação	mg/100mL	Anotar	-	-	-	D2274 D5304
Índice de neutralização	mg KOH/g	Anotar	-	-	14248	D974
Lubricidade, máx.	µm	460-520		-	-	D6079
Condutividade elétrica, mín	pS/m	25	-	-	-	D2624 D4308

1.4 Não Conformidade e Adulteração

A aprovação da Lei do Petróleo (Lei 9478/97) trouxe resultados imprevistos em relação à eficiência dos setores petroquímicos e à ampliação de suas atividades. Isto porque, diferente do esperado com o aumento da concorrência (queda nos preços dos combustíveis e elevada qualidade dos produtos oferecidos), observou-se um aumento de denúncias de fraudes fiscais, sonegações de impostos e a comercialização de combustíveis adulterados [14].

Para combater a comercialização de combustíveis adulterados, a ANP criou em 1999 o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) e estabeleceu convênios com várias instituições (como centros de pesquisas e universidades), visando monitorar a qualidade dos combustíveis comercializados. No estado de Minas Gerais, os órgãos responsáveis pelo monitoramento da qualidade são os Laboratórios de Ensaio de Combustíveis da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais) e do CETEC (Centro Tecnológico de Minas Gerais). O LEC-UFMG é responsável pelo monitoramento da qualidade dos combustíveis comercializados na região leste do estado de Minas Gerais (compreendendo 550 municípios e aproximadamente 2000 postos revendedores) enquanto o LEC-CETEC monitora a região restante do Estado, segundo ensaios normatizados e de acordo com as Portarias da ANP [8,15,16].

Para uma amostra de óleo diesel ser considerada apropriada para o consumo, ou seja, “conforme”, ela deve estar dentro de todas as especificações estabelecidas pela Resolução nº 33 da ANP [8]. Porém, se a amostra apresentar resultados que estão fora em um ou mais parâmetros físico-químicos avaliados, ela deve ser considerada como “não conforme”.

A Figura 6 apresenta a evolução do percentual de não conformidades, identificados pelo PMQC nos últimos dez anos. As não conformidades do estado de Minas Gerais e do Brasil apresentaram perfis diferentes. No Brasil, uma queda sistemática das não conformidades pode ser observada até o ano de 2007 e um crescimento nestes valores a

partir de 2008. Já para Minas Gerais observa-se níveis elevados de não conformidades em 2003 e no intervalo de 2005 a 2010 quando comparados aos níveis nacionais. Estes resultados mostram a importância da atuação da ANP e de seus conveniados no controle da qualidade do óleo diesel comercializado no Brasil e em especial no estado de Minas Gerais.

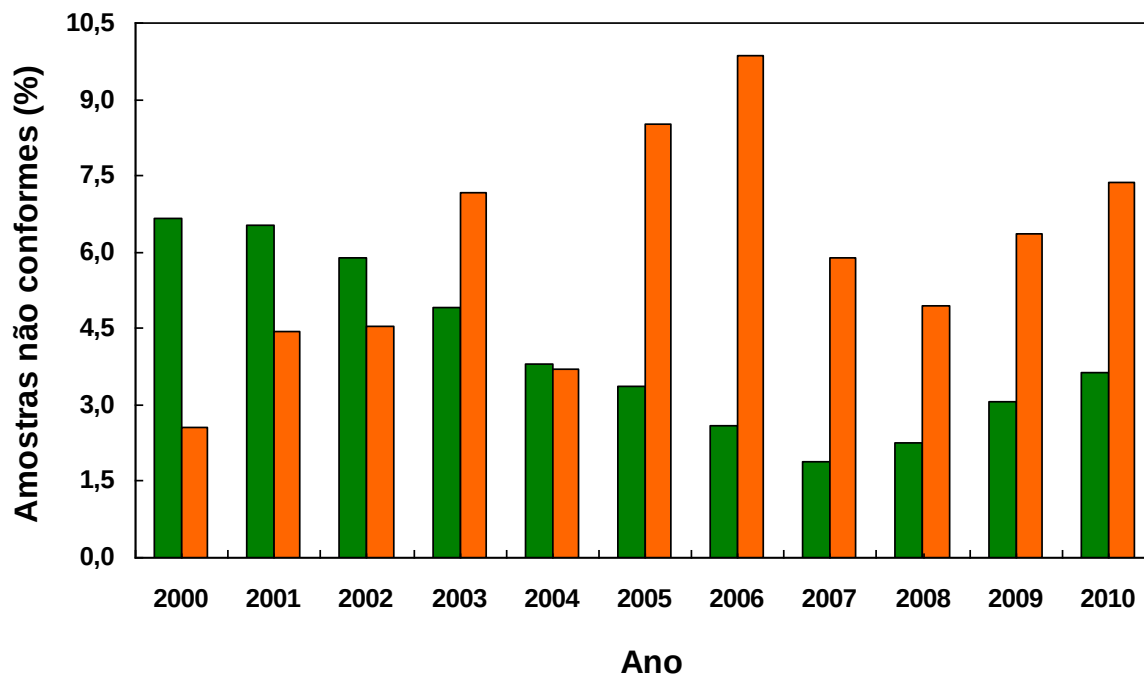


Figura 6 – Evolução das não conformidades no Brasil (verde) e em Minas Gerais (laranja).

Ao investigar os ensaios de maior incidência em amostras fora das especificações da ANP observou-se que ponto de fulgor, teor de biodiesel, aspecto e cor do combustível apresentaram elevados percentuais de não conformidades (Figura 7) [13].

A Figura 7 mostra que o parâmetro aspecto do combustível apresentou elevado percentual de não conformidades. A presença de material particulado no óleo diesel pode estar relacionada à presença de ferrugem (originária dos tanques de armazenamento), o que pode ocasionar o entupimento do filtro do motor. Outra não conformidade no aspecto pode estar relacionada à contaminação do combustível com água, que pode ser resultado da condensação da umidade dos tanques de armazenagem, da entrada de água da chuva, de ação de sabotagem, de manuseio inadequado, de contaminação acidental ou do próprio

processo de produção do óleo diesel [17]. Além do aspecto, o teor de biodiesel foi um dos ensaios de maior percentual de não conformidade. Outro ensaio físico-químico que apresentou elevados percentuais de não conformidades foi o ponto de fulgor, o que pode indicar adulterações no combustível ou contaminação deste com material particulado ou água.

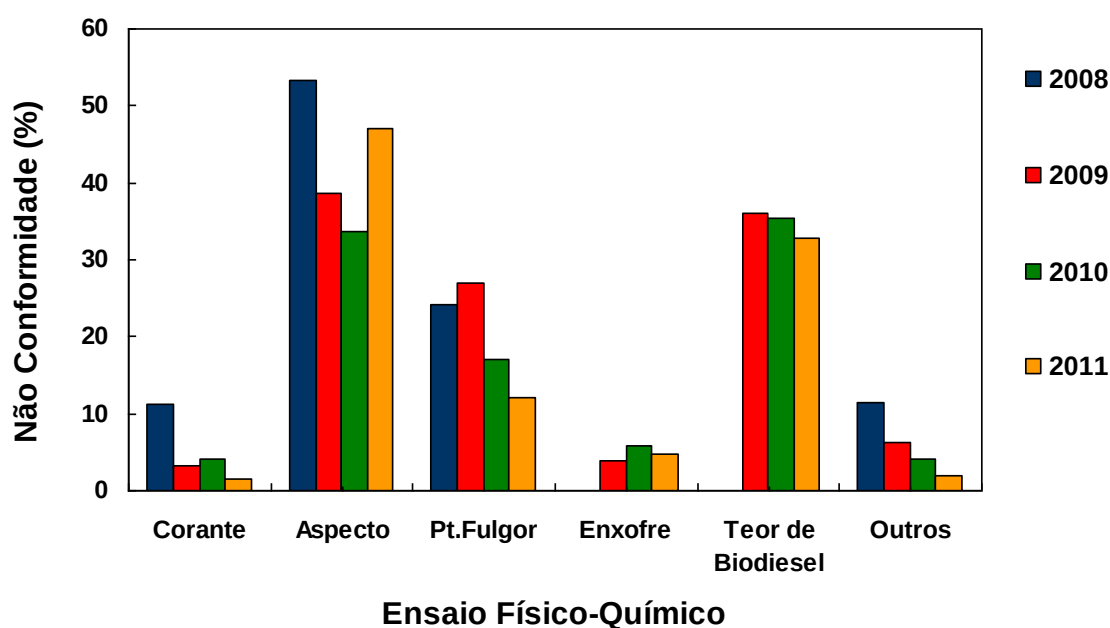


Figura 7 – Evolução das não conformidades por ensaio físico-químico no Brasil no período de 2008 a junho de 2011.

Diferente do senso comum, uma não conformidade no combustível não significa que o mesmo esteja adulterado. Isso porque este combustível, por exemplo, pode ter sido mal acondicionado nos tanques reservatórios gerando o aparecimento de material particulado ou turvação. Por outro lado, adulterações criteriosas podem gerar combustíveis que estejam dentro dos limites especificados pela agência reguladora.

A adulteração de combustíveis se baseia na adição de qualquer produto que modifique as características originais do combustível, que são feitas de forma a atender as especificações vigentes e a outras propriedades também necessárias ao perfeito funcionamento do motor [4]. Uma forma simples de adulteração do óleo diesel é a adição de

óleo vegetal não transesterificado, bem como a adição de óleos residuais (óleo vegetal usado para fritura de alimentos). Outra possibilidade de adulteração é a adição de solventes como o querosene.

Devido à demanda atual em se detectar a adulteração de combustíveis, estudos vem sendo propostos, envolvendo a detecção de adulterações do óleo diesel com óleo vegetal [18,19], a determinação do teor de óleos vegetais no óleo diesel [18,20-22] e a determinação da adulteração do óleo diesel com querosene [23].

A determinação do teor de querosene em óleo diesel foi realizada por Divya e Mishra [23] com base em matrizes de excitação-emissão (MEE) obtidas por espectrofluorimetria juntamente com PARAFAC (Análise de Fatores Paralelos, do inglês *Paralell Factor Analysis*). O modelo de calibração composto de diferentes composições de óleo diesel e querosene, na faixa de 0 a 100 %(v/v), foi construído e a seleção do número de variáveis latentes foi feita a partir da validação cruzada “*leave-one-out*”. O valor de *RMSEP* obtido foi de 2,28 %(v/v), o que indica a confiabilidade e a robustez do modelo.

A adulteração do óleo diesel com óleo vegetal residual foi detectada usando espectrofluorimetria total 3D e PCA (Análise de Componentes Principais, do inglês *Principal Component Analysis*) [19] por Meira *et al.* Este método permitiu classificar grupos provenientes de amostras puras de óleo diesel, biodiesel, óleo vegetal e óleo residual. Foi ainda possível identificar adulterações no óleo diesel, pela adição de óleo residual resultante de fritura ao invés de biodiesel, ou em decorrência do excesso de biodiesel, ultrapassando os valores permitidos por lei.

Foglia *et al.* [20] usaram a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para quantificação de óleos e gorduras no óleo diesel, na faixa de 1 a 30 %(v/v). A precisão do método proposto (usando o detector de ultravioleta) para a determinação de óleo de soja em diesel variou entre 0,4 e 7,5 %.

Calibração Multivariada (PLS, do inglês *Partial Least Squares*), análise de componentes principais (PCA) e análise discriminante linear (LDA), associadas à espectrofluorimetria sincronizada, foram utilizados por Corgozinho *et al.* [18] para identificar

e quantificar o óleo vegetal residual em óleo diesel A (óleo diesel sem biodiesel) e B2 (óleo diesel acrescido de 2% de biodiesel). Na PCA, três agrupamentos foram observados (óleo diesel A, B2 e B2 acrescido de óleo residual), usando cinco componentes principais, com 99,8% da variância do sistema. Esta separação foi novamente observada pelo uso da LDA que apresentou um percentual de classificação correta (das amostras nestes três grupos) de 100%. A quantificação do óleo residual em B2 foi realizada na faixa de 0 a 25 %(m/m) usando a calibração PLS, com valores de *RMSEC* variando de 0,26 a 0,48 %(m/m) e *RMSEP* na faixa de 1,6 a 2,6 %(m/m), respectivamente.

O uso de combustível não conforme pode gerar prejuízos financeiros e ambientais, uma vez que corrói peças essenciais ao bom funcionamento do motor, ocasionando problemas, como aumento no consumo, perda no rendimento, entupimentos e falhas na bomba de combustível. Além disso, os veículos podem apresentar o aparecimento de borra no tanque (biomassa), entupimento de filtro de combustível, corrosão e aumento das emissões de poluentes [24].

Diferentemente da gasolina, atualmente não existe uma política para verificar a presença de solventes industriais marcados no óleo diesel. Apesar disso, o crescimento do percentual de não conformidade em outros ensaios como ponto de fulgor e teor de biodiesel pode indicar a necessidade de um programa de marcação de solventes também para o óleo diesel.

Estes ensaios usados para avaliar a qualidade do óleo diesel apresentam desvantagens como elevado custo de aquisição e manutenção de equipamentos, elevado consumo de amostra, além de serem demorados. A Tabela 3 apresenta o volume de amostra gasto em cada ensaio, o tempo para a realização do mesmo e o custo por amostra.

Tabela 3 - Ensaio, método, volume de amostra, o tempo de execução e o custo por amostra, para cada ensaio.

Ensaio	Método	Volume de amostra (mL)	Tempo de ensaio (min)	Custo por amostra R\$*
Destilação	ASTM D86	100	40	64,00
Massa Específica	ASTM D4052	0,7	1	25,00
Número de Cetano	ASTM D613	500	30	-
Ponto de Fulgor	ASTM D93	70	10	65,00
Viscosidade Cinemática	ASTM D445	10	30	50,60
Índice de Cetano	ASTM D4737	-	2	10,00
Teor de Biodiesel	EN 14078	0,2	10	72,00

*Preço de mercado baseado nas tabelas dos estados de São Paulo e Rio de Janeiro.

Observa-se pela Tabela 3 que o ensaio de maior custo é o de teor de biodiesel, devido ao custo do equipamento (espectrômetro de infravermelho) e de materiais, como as micropipetas, que devem ser periodicamente calibradas. Além disso, neste ensaio é necessário o uso de uma balança analítica calibrada, com precisão de 0,1 mg, o que eleva ainda mais o custo da análise. Já o ensaio de menor custo é o da massa específica, pois não há a necessidade de uso de micropipeta e/ou balança analítica para a medição da amostra, sendo esta introduzida no equipamento com o auxílio de uma seringa.

Nesse contexto, é necessário o uso de metodologias que sejam mais rápidas e ainda, que tenham um menor custo de implementação e manutenção de equipamentos. Assim, novas metodologias vêm sendo propostas no meio acadêmico usando ferramentas analíticas (como a espectroscopia no infravermelho) e quimiométricas para a previsão de parâmetros físico-químicos do óleo diesel.

1.5 Quimiometria

A Quimiometria é uma área da Química que surgiu em meados dos anos 70. Um dos seus fundadores, Bruce Kowalsky, publicou em 1975 o artigo “Quimiometria: Visões e Proposições”, no qual a Quimiometria foi definida como sendo a aplicação de matemática e estatística multivariada como ferramentas para a Química. Esta ferramenta pode ser extremamente útil em algo que é muito necessário na Química: extração de informações químicas úteis de grandes quantidades de medidas ou dados brutos [25]. Além disso, a Quimiometria pode ser usada com a finalidade de:

- Classificação e agrupamento: amostras podem ser classificadas e/ou agrupadas de acordo com a similaridade das características medidas.
- Previsão: a(s) propriedade(s) de interesse de novas amostras pode(m) ser obtida(s) por meio das relações entre variáveis do modelo de calibração.

Para estes fins podem ser usadas a redução de dados, no qual o sistema estudado é representado do melhor modo possível, mantendo as informações iniciais contidas nas variáveis e a verificação da dependência entre variáveis, no qual se devem avaliar quais variáveis são dependentes entre si.

1.5.1 Tipos de dados tratados em Quimiometria

Para a Quimiometria ser usada é necessário um conjunto de medidas (ou variáveis), podendo assim extrair informações químicas relevantes do sistema estudado. Este conjunto de medidas deve ser organizado na forma de uma matriz de dados X , denominada matriz de dados originais. Nesta matriz, as linhas representam as n -amostras e as colunas as m -variáveis, sendo cada variável representada por um vetor coluna e cada amostra por um vetor linha [25], como mostrado na Figura 8.

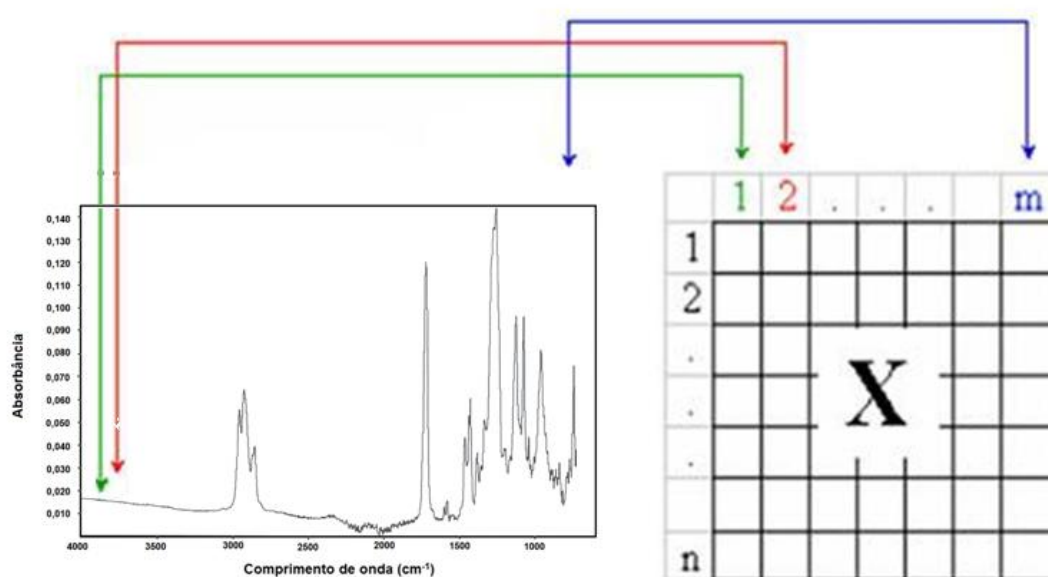


Figura 8 - Organização dos dados na matriz X , exemplo usando espectro de infravermelho.

A natureza dos dados usados na matriz X é variada, sendo que podem ser usados tanto resultados oriundos de técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho, cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear, ou de um conjunto de técnicas analíticas, como por exemplo, parâmetros físico-químicos usados na avaliação da qualidade de combustíveis.

Em alguns casos, como os métodos supervisionados de reconhecimento de padrões e calibração multivariada, além da matriz X é necessário um vetor y que está relacionado à informação de interesse.

Após a construção do conjunto de dados, é necessário avaliar a necessidade de pré-processar os dados antes de serem tratados pela ferramenta quimiométrica escolhida. Os dados experimentais originais podem não ter uma distribuição adequada para análise, dificultando a extração de informações úteis e interpretação dos mesmos. O pré-processamento é uma etapa que consiste em um tratamento dos dados, os quais podem apresentar medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias. Este tratamento prévio dos dados é utilizado para ajustar grandezas em valores equivalentes [26]. Os dois tipos de pré-processamentos mais conhecidos na literatura são a centralização

dos dados na média e o autoescalamento [27]. A Figura 9 apresenta dados hipotéticos sem pré-processamento, centrados na média e autoescalados.

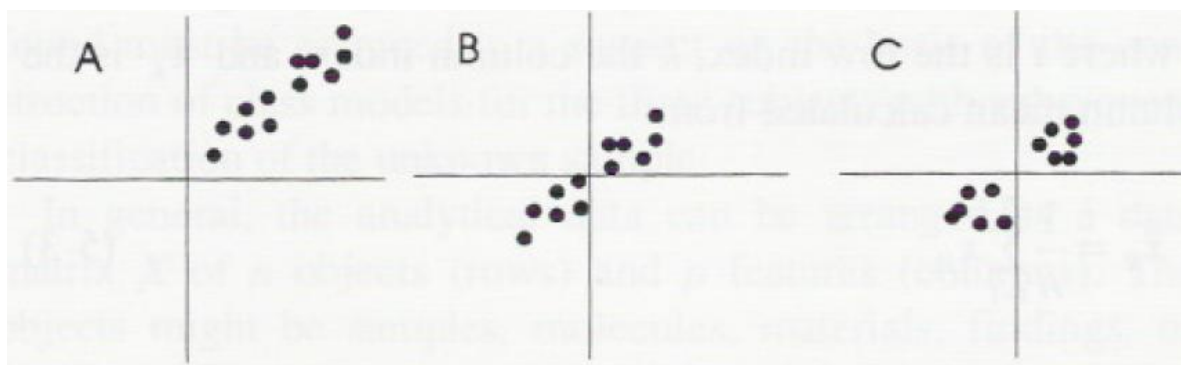


Figura 9 – Dados hipotéticos antes do pré-processamento (A), centrados na média (B) e autoescalados (C). Adaptado de Otto [27].

Pela Figura 9 pode-se notar que centrar os dados na média é o mesmo que adaptar o conjunto de dados reposicionando o centróide dos dados para a origem do sistema de coordenadas [27]. Este pré-processamento elimina um fator constante dos dados e translada os dados da origem natural para a origem na média. Este pré-processamento é comumente usado para dados de espectros contínuos, oriundos de técnicas como espectroscopia no infravermelho ou no ultravioleta. Já no autoescalamento (Figura 8C), além da subtração da média, os dados são divididos pelo desvio padrão de cada coluna. Desse modo, no autoescalamento ocorre uma adaptação do conjunto de dados de forma a uniformizar a variância de cada variável e tem como resultado dados com média zero e variância um [25]. Este pré-processamento é usado quando se deseja dar pesos semelhantes para todas as variáveis avaliadas e que geralmente possuem naturezas diferentes (por exemplo, concentrações de metais em biodiesel). Em dados espectrais não é comumente empregado o autoescalamento, pois, neste tipo de dados existe interesse em diferenciar a contribuição das diferentes variáveis, ou seja, dos diferentes comprimentos de onda.

Em algumas ferramentas, como a LDA (Análise Discriminante Linear, do inglês *Linear Discriminant Analysis*), é necessária uma seleção prévia de variáveis visto que nessa técnica podem ocorrer problemas de colinearidade de dados. Isto acontece quando existe dependência linear entre as variáveis independentes. Para estes casos pode-se usar, por exemplo, a seleção de variáveis por algoritmo genético. Outra forma de contornar o problema de colinearidade de dados na LDA é aplicar uma redução da dimensionalidade do sistema usando a Análise de Componentes Principais.

Após os pré-processamentos e seleção de variáveis (quando necessário), a matriz de dados pode ser tratada pelos métodos quimiométricos citados a seguir.

1.5.2 Métodos de reconhecimento de padrões e classificação

Em geral, os métodos de reconhecimento de padrões e classificação permitem avaliar, interpretar e extrair o máximo de informação de dados analíticos provenientes de técnicas instrumentais e amostras para as quais as concentrações de diversos constituintes químicos ou outras propriedades tenham sido medidas. Dentre os métodos de reconhecimento de padrões e classificação existentes, apresentam uso na análise de combustíveis a Análise de Componentes Principais, a Análise por Agrupamentos Hierárquicos (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) e a Análise Discriminante Linear.

1.5.2.1 Análise de Componentes Principais

Na PCA, a dimensão dos dados originais é reduzida, facilitando a visualização de todo o conjunto. Este processo é feito a partir de novas combinações lineares das variáveis originais, que fornecem os escores e os pesos das p -componentes principais. A informação contida no conjunto completo das p -componentes principais é equivalente à informação contida no conjunto completo de todas as variáveis do processo. Apesar disso, deve ser usado um número menor de componentes principais para se obter uma descrição

satisfatória [8].

A equação básica para a PCA pode ser escrita como:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1\mathbf{p}_1 + \mathbf{t}_2\mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{t}_R\mathbf{p}_R + \mathbf{E} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

$\mathbf{X}$ é a matriz de dados;

$\mathbf{t}$ são os *escores*;

$\mathbf{p}$ são os *pesos* e

$\mathbf{E}$ são os *resíduos*.

R é o número de componentes principais usadas para descrever a matriz de dados.

A Equação 1 representa uma matriz de componentes principais com seus respectivos escores e pesos é obtida quando a PCA é aplicada à matriz de dados. Os escores estão relacionados à disposição das amostras no espaço das p -componentes principais. Já os pesos relacionam as variáveis de maior importância para a construção das p -componentes principais.

1.5.2.2 Análise Discriminante Linear

A análise discriminante é uma técnica estatística apropriada quando a variável dependente é definida por categorias (por exemplo, tempo de colheita de uvas, origem de um artefato geológico) e as variáveis independentes por medidas numéricas (por exemplo, absorbâncias registradas em espectros de infravermelho). Esta técnica é capaz de lidar com dois ou múltiplos grupos, sendo empregada para classificar elementos de uma amostra ou população [25].

A análise discriminante envolve determinar uma variável estatística, a combinação linear de duas (ou mais variáveis) independentes que discriminarão melhor os grupos pré-estabelecidos. A discriminação é conseguida estabelecendo-se os pesos da

variável estatística para cada variável original para maximizar a variância entre grupos relativa à variância dentro dos grupos.

Os principais resultados obtidos quando se aplica a LDA são o percentual de classificação correta (%CC), a distância entre cada grupo formado e a probabilidade de previsão de novas amostras pertencerem aos grupos pré-estabelecidos.

O percentual de classificação correta (%CC) indica se o modelo criado apresenta uma boa classificação das amostras em grupos, ou seja, quanto maior é o %CC, maior é a discriminação das amostras. Já a distância entre os grupos formados indica o quão próximos ou distantes os grupos estão entre si. Este resultado é de grande ajuda quando há amostras que não foram bem discriminadas pelo método. Isto porque é possível que amostras de um grupo sejam classificadas incorretamente por causa da pequena distância entre estes grupos. A previsão de novas amostras é um grande diferencial quando comparamos as técnicas PCA e LDA, visto que a PCA não é capaz de classificar novas amostras, fornecendo um percentual de classificação correta a esta previsão.

1.5.3 Métodos de calibração multivariada

A calibração multivariada é um termo usado para o desenvolvimento de métodos quantitativos para a previsão de propriedades de interesse (como teor alcoólico da gasolina) a partir de um número de variáveis preditoras (como espectros de infravermelho) [26]. Para tal, é necessário encontrar um modelo matemático que estime as propriedades de interesse a partir de dados registrados por algum instrumento. Uma vez encontrado, este algoritmo poderá ser usado para prever a propriedade de interesse usando a resposta instrumental das mesmas [26].

Para a calibração multivariada de primeira ordem, cada amostra é representada por um vetor de variáveis oriundos da resposta do instrumento de medida usado, por exemplo, um espectro de infravermelho. Os métodos baseados nesta calibração apresentam a chamada “vantagem de primeira ordem”, na qual é possível realizar análises

mesmo na presença de interferentes, desde que estes estejam presentes nas amostras do conjunto de calibração. Além disso, podem-se realizar determinações simultâneas e análises sem resolução. Isso faz com que os modelos de calibração multivariada possam ser uma alternativa quando os métodos univariados não encontram aplicação, ou seja, quando não existem variáveis seletivas [28].

Dentre os métodos de regressão usados para a construção de modelos calibração multivariada de primeira ordem, destacam-se a regressão linear múltipla (MLR - do inglês, *Multiple Linear Regression*), a regressão por componentes principais (PCR – do inglês, *Principal Components Regression*) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – do inglês, *Partial Least Squares*).

A regressão linear múltipla, dos citados acima, é o método de calibração multivariada mais simples. Ele pode ser usado quando não se conhece todas as espécies que geram resultados para a propriedade de interesse, desde que se tenha um número pequeno e seletivo de variáveis. O principal inconveniente em se usar a MLR está relacionado à colinearidade dos dados, visto que para calcular o vetor de coeficientes de regressão $\mathbf{b}$ é necessário que a matriz $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ seja inversível, ou seja, que forneça uma solução única. Para isso, o número de amostras deve ser superior ao número de variáveis. Considerando que na maioria dos casos são usados equipamentos que permitem medir um elevado número de variáveis (como o espectrômetro de infravermelho), é necessário selecionar, antes de aplicar a MLR, um número de variáveis que seja menor que o número de amostras, e que produzam uma informação “única”, o que pode ser tedioso e demorado [26].

No intuito de contornar os problemas apresentados pela MLR, surge como alternativa a regressão por componentes principais, na qual as variáveis são comprimidas por meio da construção de um pequeno conjunto de novos componentes ortogonais [29]. Para tal, a PCA é aplicada a matriz de dados ($\mathbf{X}$) para a geração de novas combinações lineares de vetores ortogonais, que reduzem a dimensionalidade dos dados, e estas combinações lineares (ou componentes principais) são relacionadas à propriedade de

interesse (**Y**) para a formação da regressão linear múltipla. A PCR pode ser aplicada mesmo quando todas as espécies que geram resultados para a propriedade de interesse não são conhecidas, com um grande número de variáveis e na presença de interferentes (desde que estes estejam incluídos no modelo de calibração).

1.5.3.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

Talvez por uma questão histórica, a regressão por mínimos quadrados parciais é o método de regressão mais usado na construção de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem.

Assim como a PCR, a PLS é baseada na decomposição dos dados. Mas diferente da PCR, na PLS esta decomposição dos dados ocorre simultaneamente nas matrizes de dados (**X**) e da propriedade a ser prevista (**Y**). Cada componente principal do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre **X** e **Y** e passa a receber a terminologia de variável latente [26]. Além disso, como na PCR, este método pode ser aplicado em um grande número de variáveis e na presença de interferentes (desde que estes estejam incluídos no modelo de calibração), visto que neste também ocorre a seleção do número de variáveis latentes para a calibração.

Neste método, as matrizes **X** e **Y** são decompostas em matrizes menores de acordo com as equações 2 e 3 [29]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad \text{Equação 2}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^t + \mathbf{F} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

X e **Y** são as matrizes que serão decompostas,

T e **U** são matrizes de escores,

P é a matriz de pesos de **X**,

E é o erro (resíduo) de **X**,

Q é a matriz de pesos de **Y**,

F é o erro (resíduo) de **Y**.

Após a decomposição de $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$, uma relação linear é estabelecida entre os escores $\mathbf{t}$ e $\mathbf{u}$, conforme a Equação 4 [29].

$$\mathbf{u}_h = \mathbf{b}_h \mathbf{t}_h \quad \text{Equação 4}$$

onde:

$\mathbf{b}$ é o vetor dos coeficientes de regressão,

h é o número de variáveis latentes usadas no modelo PLS.

1.5.3.1.1 Etapas para a construção do modelo PLS

Algumas etapas devem ser seguidas para uma boa construção de um conjunto de calibração com alto poder preditivo e baixo sobreajuste, como realizar o pré-processamentos dos dados (quando necessário), escolher o número de variáveis latentes e verificar a presença de amostras anômalas.

Os pré-processamentos podem ser utilizados nos casos em que os dados possuem grandezas diferentes [30].

O modelo *PLS* deve ser gerado a partir dos dados de calibração e as respostas do conjunto de previsão devem ser obtidas sempre com o melhor número de fatores, pois a seleção do número de componentes no *PLS* é muito importante para uma boa previsão [31,32].

Wakeling and Morris [33] citam em seu estudo que um dos problemas na análise de dados por *PLS* é a quantidade de dimensões a serem incluídas no modelo e quando se forma um modelo significativo. Quanto maior for o número de dimensões incluídas no modelo, maior será a chance de ocorrer o sobreajuste. Um modelo sobreajustado resume bem o conjunto de dados, mas apresenta baixo poder preditivo. Com isso, é necessário um rigoroso teste para a previsão do número de variáveis latentes a serem usadas no modelo *PLS* [34]. A validação cruzada é um caminho prático para testar a significância preditiva de

um modelo. A avaliação dos valores de *PRESS* obtidos em cada variável latente é feita para se estimar a habilidade preditiva do modelo [34]. Os valores de *PRESS* podem ser calculados a partir da Equação 5 [31]:

$$PRESS = \frac{\sum (Y_{prev} - Y_{real})}{n} \quad \text{Equação 5}$$

onde:

Y_{prev} é o valor calculado pelo modelo,

Y_{real} é o valor verdadeiro, ou obtido por um método de referência,

n é o número de amostras usadas no modelo.

O número correto de variáveis latentes a serem utilizadas no modelo será determinado pelo menor valor de *PRESS* associado às variáveis latentes [31].

Quando não é possível determinar visualmente o menor valor de *PRESS*, pelo gráfico *PRESS versus* número de variáveis latentes, usa-se o teste F. Assim, aplica-se este teste estatístico para cada par de valores de *PRESS*. Um exemplo está na Equação 6 que propõe o cálculo do teste F para valores de *PRESS* da nona (0,52) e décima variável (0,45) latente, considerando que o modelo de calibração foi construído com 80 amostras.

$$F_{calculado} = \frac{(PRESS_9)}{(PRESS_{10})} = \frac{0,52}{0,45} = 1,16 \quad \text{Equação 6}$$

Comparando o valor de $F_{calculado}$ com o valor de $F_{tabelado}$ (1,48), a 95% de confiança, pode-se observar que o $F_{calculado}$ foi superior ao de $F_{tabelado}$, indicando que os valores de *PRESS* são estatisticamente semelhantes. Assim, apesar do valor de *PRESS* para dez variáveis latentes ser o menor, é conveniente usar nove variáveis latentes, para evitar o sobreajuste do modelo quimiométrico.

A detecção de amostras anômalas pode ser feita por meio dos valores de resíduo e da *leverage*. A *leverage* é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão, e descreve a posição das observações das variáveis independentes umas em

relação às outras no espaço das n-variáveis latentes. Uma amostra é considerada anômala quando apresenta elevados resíduos e elevados valores de *leverage* [29].

Após a construção do modelo de calibração é necessário calcular as figuras de mérito para avaliar se este modelo é capaz de fornecer valores aceitáveis.

1.5.3.2 Validação e Figuras de Mérito em Calibração Multivariada

1.5.3.2.1 Validação Analítica

A validação de um método estabelece, por meio de estudos sistemáticos de laboratório, que o método é adequado à sua finalidade, ou seja, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados em conformidades com as necessidades do problema analítico. Este desempenho inclui a estimativa de figuras de mérito, tais como seletividade, sensibilidade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e robustez [35].

Apesar da maioria dos guias, normas e trabalhos científicos ainda serem referentes à calibração univariada, alguns trabalhos científicos que abordam a validação em calibração multivariada vem sendo publicados [36-44]. Para modelos multivariados de primeira ordem (utilizam um vetor de dados por amostra), a validação pode ser considerada relativamente complexa, porém definida.

1.5.3.2.2 Figuras de Mérito em Calibração Multivariada

Para o cálculo de algumas figuras de mérito para calibração multivariada é necessário o uso do sinal analítico líquido (NAS, do inglês *Net Analyte Signal*), proposto por Lorber [45,46]. Assim, cálculos como o de seletividade e razão sinal/ruído requerem a estimativa do sinal analítico líquido do analito de interesse, que é a fração do sinal relativa exclusivamente ao analito, sendo esta fração ortogonal ao sinal dos demais compostos presentes na amostra [45].

As figuras de mérito descritas a seguir estão de acordo com normas específicas, como a ASTM E1655 [47] e publicações científicas, como a de Valderrama *et al.* [48].

- Seletividade

Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo [49]. É a medida do grau de sobreposição entre o sinal da espécie de interesse e os interferentes presentes na amostra, indicando também, a parte do sinal que é perdida por essa sobreposição [39].

- Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. Na calibração multivariada de primeira ordem ela pode ser determinada usando o vetor de NAS ou pelo vetor com os coeficientes de regressão da propriedade de interesse, segundo as equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$\mathbf{s}_k^{nas} = \left\| \frac{\hat{\mathbf{X}}_{A,k}^{nas}}{\mathbf{y}} \right\| \quad \text{Equação 7}$$

$$S\hat{E}N = \left\| \mathbf{s}_k^{nas} \right\| \quad \text{Equação 8}$$

onde:

$\hat{\mathbf{X}}_{A,k}^{nas}$ é o vetor de sinal analítico líquido para a espécie k com A variáveis latentes

$\mathbf{y}$ é o vetor que contém os valores de referência

$\mathbf{s}_k^{nas}$ é o vetor de sensibilidades

$$S\hat{E}N = \frac{1}{\|\mathbf{b}_k\|} \quad \text{Equação 9}$$

onde $\mathbf{b}_k$ é o vetor dos coeficientes de regressão da propriedade de interesse.

- Linearidade

A linearidade de um método é a habilidade deste produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração. Na calibração multivariada PLS ou PCR, a avaliação deste parâmetro é

problemática, uma vez que as variáveis são decompostas pelas componentes principais. Assim, uma medida quantitativa para a linearidade não corresponde a uma tarefa simples, ou mesmo possível [48]. Qualitativamente, o gráfico dos resíduos para as amostras de calibração e validação pode indicar se os dados seguem um comportamento linear se a distribuição destes resíduos for aleatória [28].

- Bias

O termo *bias* pode ser atribuído a erros sistemáticos, que se referem às componentes de erro não aleatórias. Este parâmetro pode ser avaliado usando o teste t para as amostras de validação no nível de 95% de confiança [47]. O *bias* médio para o conjunto de validação é calculado pela Equação 10. Posteriormente, o desvio padrão dos erros de validação (SDV, do inglês, *Standard Deviation of Validation*) é calculado por meio da Equação 11 e, finalmente, o valor de t é obtido da Equação 12.

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{real} - y_{prev})}{n} \quad \text{Equação 10}$$

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum [(y_{real} - y_{prev}) - bias]^2}{n - 1}} \quad \text{Equação 11}$$

$$t_{bias} = \frac{|bias| \sqrt{n}}{SDV} \quad \text{Equação 12}$$

onde:

y_{real} é o valor de referência das amostras do conjunto de validação

y_{prev} é o valor previsto para a propriedade de interesse das amostras do conjunto de validação

n é o número de amostras do conjunto de validação

Se o valor de t_{bias} for maior do que o t calculado (t_{calc}) para n graus de liberdade, então se considera que os erros sistemáticos presentes no modelo multivariado são

significativos.

- Exatidão

Expressa o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo multivariado e o valor tido como verdadeiro ou de referência [35]. Este parâmetro pode ser calculado pelo erro médio de estimativa da propriedade de interesse (como por exemplo a viscosidade do óleo diesel), podendo ser comparados com resultados obtidos em trabalhos com calibração multivariada, por meio da raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC, do inglês *Root Mean Squares Error of Calibration*) e da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP, do inglês, *Root Mean Squares Error of Prediction*). As equações 13 e 14 descrevem o cálculo do RMSEC e RMSEP, respectivamente.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum (Y_{prev} - Y_{real})^2}{N - (1 + f)}}$$

Equação 13

onde:

Y_{prev} é o valor previsto pelo modelo de calibração

Y_{real} é o valor de referência da propriedade de interesse do modelo de calibração

N é o número de amostras

f é o número de variáveis latentes usadas no modelo.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (Y_{prev} - Y_{real})^2}{N}}$$

Equação 14

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

f é o número de variáveis latentes usadas na validação externa.

- Precisão

Expressa o grau de concordância entre os resultados de uma série de medidas realizadas para uma mesma amostra homogênea em condições determinadas. Como na calibração univariada, a precisão pode ser calculada em três níveis: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. Pela ASTM E1655, para calcular a repetitividade é necessário um mínimo de três amostras em concentrações diferentes, cobrindo a faixa útil do modelo de calibração e seis replicatas para cada nível de concentração [47]. Já o cálculo da precisão intermediária dependerá das circunstâncias em que o método será aplicado, enquanto que a reprodutibilidade é calculada por meio de testes interlaboratoriais.

- Ajuste

O parâmetro ajuste, para modelos multivariados, não é uma figura de mérito abordada frequentemente em guias e normas oficiais. Apesar disso, esse parâmetro é com frequência determinado em trabalhos que envolvem modelos de calibração multivariada, visto que há dificuldade em realizar estimativas para linearidade. Este parâmetro pode ser estimado a partir da correlação entre os valores de referência e os valores previstos pelo modelo de calibração multivariada. Essa correlação é determinada a partir do cálculo da reta que melhor se ajusta aos valores de referência e os valores estimados pelo modelo [48].

- Limite de detecção (LD)

Para a validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído [49]. Em calibração de primeira ordem, o limite de detecção pode ser calculado pela Equação 15.

$$LD = 3,3 \delta_x \|b_k\| \quad \text{Equação 15}$$

onde:

δ_x é o desvio padrão do sinal de referência estimado através do desvio padrão do valor de NAS para 15 espectros do sinal de referência.

- Limite de quantificação (LQ)

Corresponde ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). O cálculo do limite de quantificação, para calibração multivariada, é proposto a partir da Equação 16.

$$LQ = 10 \delta_x \|b_k\| \quad \text{Equação 16}$$

- Robustez

Um método analítico robusto não deve ser sensível às variáveis instrumentais e ambientais, tais como temperatura, umidade, analista etc. Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionamento à sua precisão [35]. Similar à calibração univariada, a avaliação da robustez deve ser feita testando-se o desempenho do modelo de calibração multivariada frente a alguns tipos de variações e averiguar se estas são ou não significativas.

1.5.4 Aplicação da Quimiometria na Análise de Combustíveis

Ao longo dos anos, a associação de métodos quimiométricos com técnicas analíticas que geraram um conjunto de sinais analíticos tem mostrado um crescimento acentuado [50]. Na Tabela 4 são apresentados exemplos do uso da PCA e da LDA, associadas a técnicas analíticas para avaliação da adulteração, da origem, do tipo de combustíveis, como gasolina e óleo diesel.

Tabela 4 – Estudos que envolveram PCA e LDA para a avaliação da adulteração, da origem, do tipo de combustíveis, como gasolina e óleo diesel.

<i>Técnica</i> <i>Quimiométrica</i>	<i>Técnica Analítica</i>	<i>Combustível</i>	<i>Tipo de Ensaio</i>	<i>Ref</i>
PCA e LDA	FT-IR	Gasolina	Adulteração	51
PCA e LDA	GC-MS	Gasolina	Adulteração	52
PCA e LDA	GC-MS	Gasolina	Origem e tipo	53-55
PCA	RMN	Gasolina	Origem	56
PCA	GC-MS	Gasolina	Tipo	57-58
PCA e LDA	Parâmetros físico-químicos	Gasolina	Origem	59
PCA e LDA	Curvas de destilação	Gasolina	Origem	60
PCA, LDA	Espectrofluorimetria	Óleo diesel	Adulteração	18
PCA e LDA	Parâmetros físico-químicos	Óleo diesel	Origem e tipo	61
PCA	RMN	Nafta	Origem	62
PCA	Espectrofotometria	Combustível de aviação	Deteção de metal	63
PCA	GCxGC	Combustível de aviação	Classificação de misturas	64
PCA	FT-IR	Nafta	Melhor configuração para calibração de propriedades físico-químicas	65

Pela Tabela 4 observa-se que a PCA foi usada em um número maior de estudos que a LDA. Em alguns estudos estas duas ferramentas quimiométricas foram usadas simultaneamente, sendo a primeira empregada para visualização da formação de grupos de amostras, enquanto a segunda para a previsão de novas amostras. Além disso, o combustível mais citado nos trabalhos foi a gasolina, o que pode estar relacionado com a preocupação mundial com a qualidade do combustível usado nos veículos automotores.

Além dos métodos de reconhecimento de padrão e classificação, técnicas de calibração multivariada, como MLR, PCR e PLS, vêm sendo usadas na análise de combustíveis para a previsão de propriedades físico-químicas do óleo diesel, naftas, gasolina e querosene (Tabela 5).

Tabela 5 – Previsão de propriedades de combustíveis, como gasolina e óleo diesel, usando diferentes técnicas analíticas e calibração multivariada.

<i>Técnica Quimiométrica</i>	<i>Técnica Analítica</i>	<i>Combustível</i>	<i>Tipo de Ensaio</i>	<i>Referências</i>
MLR	FT-NIR	Óleo diesel	Teor total de enxofre	66
MLR	FT-NIR	Óleo diesel	Parâmetros físico-químicos	67
MLR	RMN	Óleo diesel	Parâmetros físico-químicos	68
PCR	FT-NIR	Gasolina	Parâmetros físico-químicos	69
PCR	RMN	Óleo diesel	Teor de biodiesel	70
PCR	FT-NIR	Óleo diesel	Parâmetros físico-químicos	67
PCR	RMN	Óleo diesel/biodiesel	Parâmetros físico-químicos	71
PLS	FT-IR, FT-NIR e FT-Raman	Gasolina e etanol	Parâmetros físico-químicos	72
PLS	FT-IR	Gasolina	Parâmetros físico-químicos	73-76
PLS	GC-MS	Gasolina	Parâmetros físico-químicos	77
PLS	Curvas de destilação	Gasolina	Teor alcoólico e massa específica	78
PLS	FT-Raman	Gasolina	Octanagem	79
PLS	Espectroscopia dielétrica	Gasolina	Octanagem	80
PLS	FT-NIR	Gasolina e Nafta	Parâmetros físico-químicos	81
PLS	FT-NIR e FT-Raman	Nafta	Parâmetros físico-químicos	82
PLS	FT-NIR	Nafta	Parâmetros físico-químicos	83-84

Tabela 5 – Previsão de propriedades de combustíveis, como gasolina e óleo diesel, usando diferentes técnicas analíticas e calibração multivariada. (Continua).

<i>Técnica Quimiométrica</i>	<i>Técnica Analítica</i>	<i>Combustível</i>	<i>Tipo de Ensaio</i>	<i>Referências</i>
PLS	FT-IR	Querosene	Parâmetros físico-químicos	85-87
PLS	FT-IR, FT-NIR e FT-Raman	Óleo diesel	Parâmetros físico-químicos	88
PLS	FT-IR	Óleo diesel	Parâmetros físico-químicos	22, 21,67,89-94
PLS	RMN	Óleo diesel	Parâmetros físico-químicos	70,71
PLS	Espectrofluorimetria	Óleo diesel	Parâmetros físico-químicos	95

Nota-se pela Tabela 5 que a MLR apresentou o menor número de trabalhos, em comparação com a PCR e a PLS. Isto se deve à complexidade da matriz na análise de combustíveis e do elevado número de variáveis obtido nas técnicas analíticas de maior uso na calibração multivariada (por exemplo, espectroscopia no infravermelho). Além disso, a PCR apresenta a vantagem de poder ser aplicada mesmo quando todas as espécies que geram resultados para a propriedade de interesse não são conhecidas, com um grande número de variáveis e na presença de interferentes, diferente da MLR. Pela Tabela 5 pode-se notar também que a regressão PLS foi a de maior uso nos estudos citados.

A partir desses estudos pode-se concluir que a Quimiometria vem sendo usada na análise de combustíveis para a avaliação de adulteração e previsão de parâmetros físico-químicos. Assim, diferente dos trabalhos citados na literatura, este trabalho propõe a previsão de parâmetros físico-químicos e determinação da origem e do tipo do óleo diesel automotivo, usando **CURVAS DE DESTILAÇÃO** e métodos de reconhecimento de padrão e classificação (**PCA e LDA**), bem como a calibração multivariada (**PLS**).

Capítulo II - Objetivos

Considerando o elevado volume de óleo diesel comercializado pelo Brasil (cerca de 49 bilhões de litros em 2010), o crescimento do percentual de amostras impróprias para o consumo (aproximadamente 6,4%), além das denúncias de fraudes fiscais, este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de novas metodologias analíticas com o auxílio de ferramentas quimiométricas para a caracterização e determinação de parâmetros físico-químicos relacionados à Portaria nº 33 da ANP, na qual vários itens foram desenvolvidos com os seguintes objetivos específicos:

- 1) Classificação de amostras de óleo diesel de acordo com a origem e o tipo usando as ferramentas quimiométricas de reconhecimento de padrões, Análise de Componentes Principais (*PCA*) e a Análise Discriminante Linear (*LDA*), e curvas de destilação;
- 2) Utilização dos resultados obtidos por curvas de destilação (ASTM D86) em conjunto com o Método dos Mínimos Quadrados Parciais (*PLS*) na elaboração de modelos matemáticos para a previsão de parâmetros físico-químicos de qualidade do óleo diesel, tais como ponto de fulgor, índice de cetano, massa específica e viscosidade cinemática;
- 3) Previsão do teor de biodiesel de misturas biodiesel / óleo diesel usando curvas de destilação (ASTM D86) e regressão *PLS*.

O ineditismo deste trabalho está no tipo de matriz de dados usado (curvas de destilação) para a previsão das propriedades físico-químicas do óleo diesel. Observou-se que os trabalhos descritos na literatura usaram técnicas analíticas como a espectroscopia no infravermelho, cromatografia gasosa e RMN. Ao contrário das outras técnicas analíticas, a destilação é um ensaio presente na rotina do laboratório. Assim, o aproveitamento das curvas de destilação para prever parâmetros importantes na avaliação da qualidade do óleo diesel poderá ser útil na aceleração do processo analítico, reduzindo tempo e custos de análise.

Capítulo III - Materiais e Métodos

3.1 Amostras de Óleo Diesel

Para os estudos de origem, previsão do ponto de fulgor, índice de cetano, massa específica, viscosidade cinemática e teor de biodiesel foram usados óleos diesel, S1800 e S500, coletados pelo LEC-UFMG, dentro do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis da ANP. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno apropriados e lacrados, e mantidas à temperatura ambiente até o momento das análises.

A origem das amostras foi determinada a partir das informações constantes das notas fiscais de aquisição do produto pelos postos revendedores, apresentadas no ato da coleta. A partir da cidade de origem da distribuidora do combustível, cinco refinarias de origem foram identificadas (REGAP, RLAM, REDUC, REVAP e REPLAN), além de um grande número de amostras com origem desconhecida (amostras cuja origem não pode ser identificada pela falta da nota fiscal de aquisição do produto pelo posto de combustível).

As amostras de biodiesel foram doadas por usinas de biodiesel que estão em operação no Brasil. Para a produção do biodiesel, a rota metílica é a mais usada pela maioria das usinas, entretanto nem sempre esta informação foi disponibilizada com credibilidade. Para a avaliação do comportamento da adição de biodiesel no diesel na curva de destilação, usou-se biodiesel de soja. Isto foi feito de forma a manter o sistema estudado o mais semelhante possível à realidade brasileira, que utiliza basicamente soja para a produção de biodiesel (aproximadamente 90%) [13].

3.2 Equipamentos

Os ensaios físico-químicos foram realizados seguindo-se normas técnicas específicas, conforme Resolução ANP nº 33 [8], de 2010, atendendo aos requisitos da ISO 17025 [96], para os quais o LEC-UFMG é acreditado junto ao INMETRO. Os equipamentos utilizados para a realização dos ensaios e as respectivas normas técnicas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Normas técnicas e equipamentos utilizados para a realização dos ensaios físico-químicos.

Ensaio	Equipamento	Norma Técnica
Massa específica a 20 °C	Densímetro digital Anton Paar, modelo DMA 4500	ASTM D4052
Destilação	Destiladores automáticos Herzog, modelos HDA 627 e 628	ASTM D86
Ponto de fulgor	Analizador de ponto de fulgor vaso fechado, automático, da ISL, modelo FP93	ASTM D93
Viscosidade Cinemática a 40°C	Tubos capilares de 150 mL (J376 e Tam75) e banho Termo Haake modelo Phoenix 003-5900	ASTM D445
Teor de Biodiesel	Espectrômetro de Infravermelho Médio ABB Bomem, MB series	BS EN 14078
Índice de cetano*	-	ASTM D4737

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

3.2.1 Destilação

No ensaio de destilação foram usados balões de destilação com capacidade para 125 mL (de acordo com a ASTM D86), provetas de vidro de 100 mL com base de metal para medir o volume de amostra e coletar o destilado, termopar tipo PT100 calibrado por organismo credenciado junto à RBC (Rede Brasileira de Calibração), dispositivo centralizador de PT100, placas de suporte do balão de destilação em cerâmica de 50 mm de diâmetro, provetas de 5,0 mL para medir o resíduo, pérolas de vidro e porta gotas.

Para este ensaio, foi utilizado hexadecano para a verificação periódica do funcionamento do destilador e para a limpeza e secagem dos balões de destilação e das provetas, utilizou-se água, detergente neutro e acetona padrão analítico (PA).

3.2.2 Ponto de Fulgor

No ensaio do ponto de fulgor foram usados proveta de 100,0 mL e barômetro calibrado. Já na verificação do funcionamento do equipamento usou-se n-decano com pureza mínima de 99%.

3.2.3 Massa Específica

No ensaio da massa específica, de acordo com o método ASTM D4052 [97], usou-se seringas de capacidade igual ou superior a 2 mL, adaptáveis ao equipamento, para introdução das amostras.

Para a limpeza da célula de medição da massa específica utilizou-se acetona e álcool etílico PA.

3.2.4 Viscosidade Cinemática

No ensaio da viscosidade cinemática foram utilizados viscosímetros capilares calibrados, banho viscosimétrico de temperatura controlada, cronômetro, termômetros calibrados, lupa, suporte para viscosímetro e proveta de 10,0 mL.

Para a limpeza dos tubos viscosímetros, foram usados n-hexano, acetona PA e solução sulfonítrica com proporção de 1:3 de ácido sulfúrico para ácido nítrico, sendo que esta última foi empregada somente quando os outros solventes não promoveram uma limpeza eficaz.

3.2.5 Teor de Biodiesel

Para a preparação da curva analítica, utilizou-se uma balança analítica da marca Mettler Toledo, balões volumétricos de $(100,00 \pm 0,015)$ mL calibrados pelo FGG, micropipeta de volume variável de 500 a 5000 μL calibrada nos volumes $(500,0 \pm 0,1)$ μL , (2500 ± 22) μL e (3000 ± 39) μL , e micropipeta de volume variável de 100 a 1000 μL calibrada nos volumes $(100,00 \pm 0,40)$ μL , $(300,00 \pm 0,40)$ μL e $(1000,00 \pm 0,72)$ μL , ambas calibradas pelo FGG, pipeta Pasteur, frascos de vidro com tampa de 20 mL, cela para líquidos voláteis e seringa de vidro de 2 mL.

Para a diluição da amostra de referência e construção da curva analítica foi usado ciclohexano PA. Este solvente também foi usado para a limpeza da cela, no intervalo das leituras das amostras.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Destilação

Neste ensaio 100,0 mL da amostra foram medidos em uma proveta de vidro (1) e o conteúdo transferido para o balão de destilação apropriado contendo algumas pérolas de vidro, para evitar uma ebulição turbulenta, tomando o cuidado de não derramar nenhum líquido no tubo de condensação (2).

Um porta-gotas foi encaixado na proveta utilizada anteriormente, para que o líquido destilado escoasse pela parede interna da proveta não prejudicando a leitura do medidor automático de volume. O conjunto proveta e porta-gotas foi colocado no compartimento de recolhimento do volume destilado. O balão de destilação foi tampado com o centralizador de PT100 e este sistema foi encaixado no destilador, adaptando-se o tubo de condensação do balão ao tubo condensador do equipamento. O dispositivo de leitura de temperatura foi adaptado ao balão de destilação (que deve estar na posição vertical),

tomando-se o cuidado de colocar o bulbo deste dispositivo na saída do tubo de condensação do balão (3).

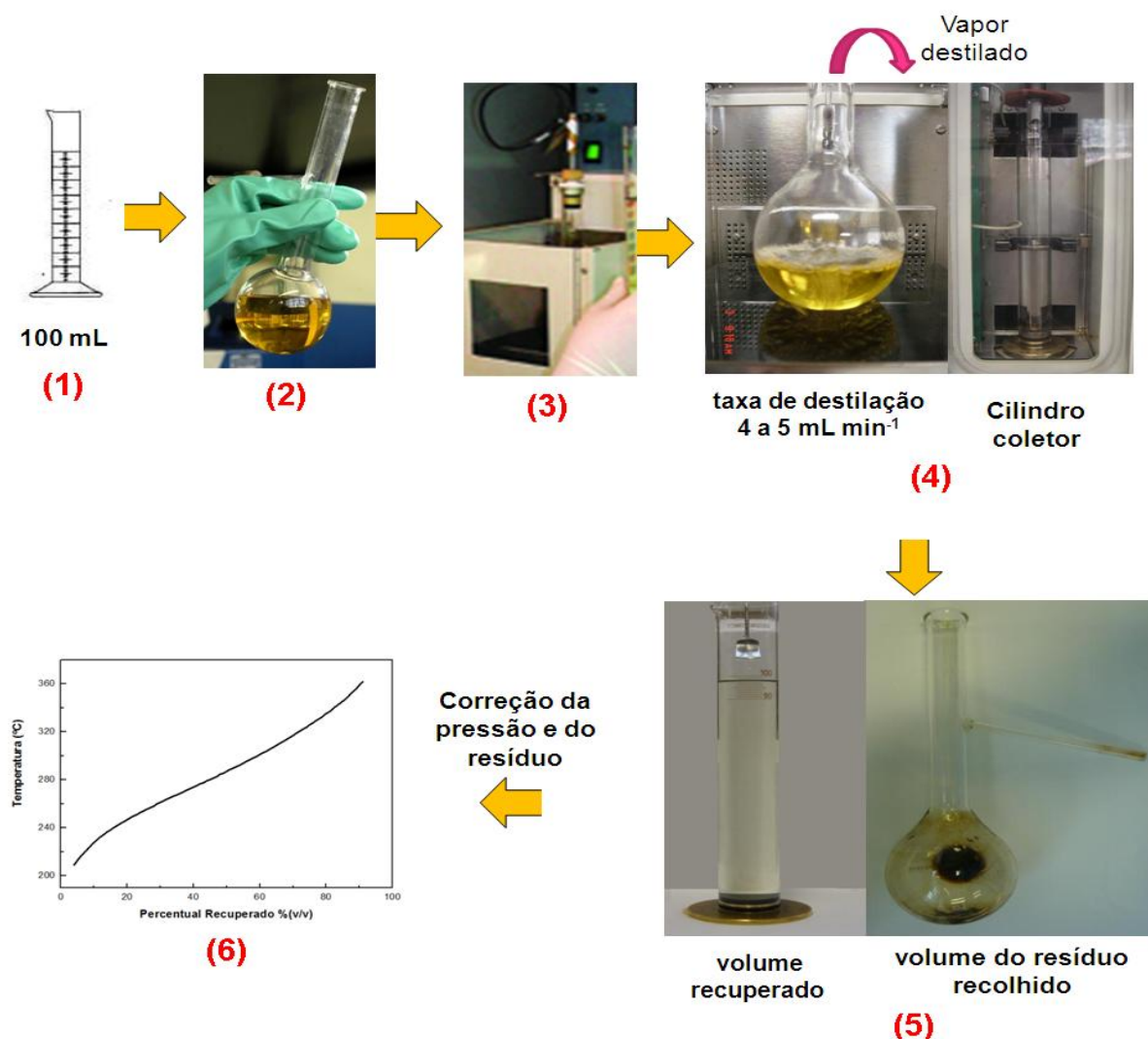


Figura 10 – Esquema do ensaio de destilação segundo a ASTM D86.

O conjunto de destilação foi ajustado e o processo se iniciou após o comando do operador no programa de destilação. Após o início do aquecimento, a destilação começou entre 5 e 15 minutos, e procedeu sob uma taxa de destilação de 4 a 5 mL min⁻¹ (4).

O tempo de recuperação dos 5 mL restantes até o ponto final de ebulição foi de no máximo cinco minutos. Ao final da destilação e do processo de resfriamento, o destilador foi desligado e o volume do resíduo contido no balão foi medido com o auxílio de uma proveta de 5,0 mL (5). O volume do resíduo, em mL, foi inserido no programa de destilação

para que o mesmo fizesse as correções da pressão atmosférica e do volume do resíduo para a obtenção da curva de destilação corrigida (6), como indicado nas equações 14 e 15 [98].

$$C_c = 0,0009 (101,3 - P_k)(273 + t_c) \quad \text{Equação 14}$$

onde:

C_c é a temperatura corrigida a pressão de 1 atm,

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

t_c é a temperatura observada.

$$T = T_L + \frac{(T_H - T_L)(R - R_L)}{(R_H - R_L)} \quad \text{Equação 15}$$

onde:

R é o percentual recuperado correspondente ao percentual evaporado prescrito,

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

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

T é a temperatura lida no percentual evaporado prescrito,

T_H é a temperatura lida correspondente a R_H e

T_L é a temperatura lida correspondente a R_L .

Após as correções de pressão e volume de perda, o resultado foi expresso em °C [98].

3.3.2 Ponto de Fulgor

Para a determinação do ponto de fulgor, segundo a ASTM D93, setenta mililitros de amostra (1) foram transferidos para o copo teste (2) equipado com um sensor eletrônico de temperatura, aquecidos e agitados a intervalos de 5 a 6 °C min⁻¹ e 90 a 120 rpm (3), respectivamente. Uma fonte de ignição foi aplicada ao copo teste em intervalos regulares de 1 °C a partir de uma temperatura entre 23 e 28 °C abaixo do ponto de fulgor esperado (4). A

interrupção da agitação no sistema só ocorre após a detecção de um “flash” (5). A leitura do ponto de fulgor foi corrigida pela pressão barométrica de 101,3 kPa, segundo a Equação 16 e o resultado expresso em °C [99].

$$PF_{cor} = PF_{exp} + 0,25(101,3 - P_{kPa})$$

Equação 16

onde:

PF_{cor} = Ponto de Fulgor Corrigido

PF_{exp} = Leitura do Ponto de Fulgor

P_{kPa} = Pressão Atmosférica em kPa

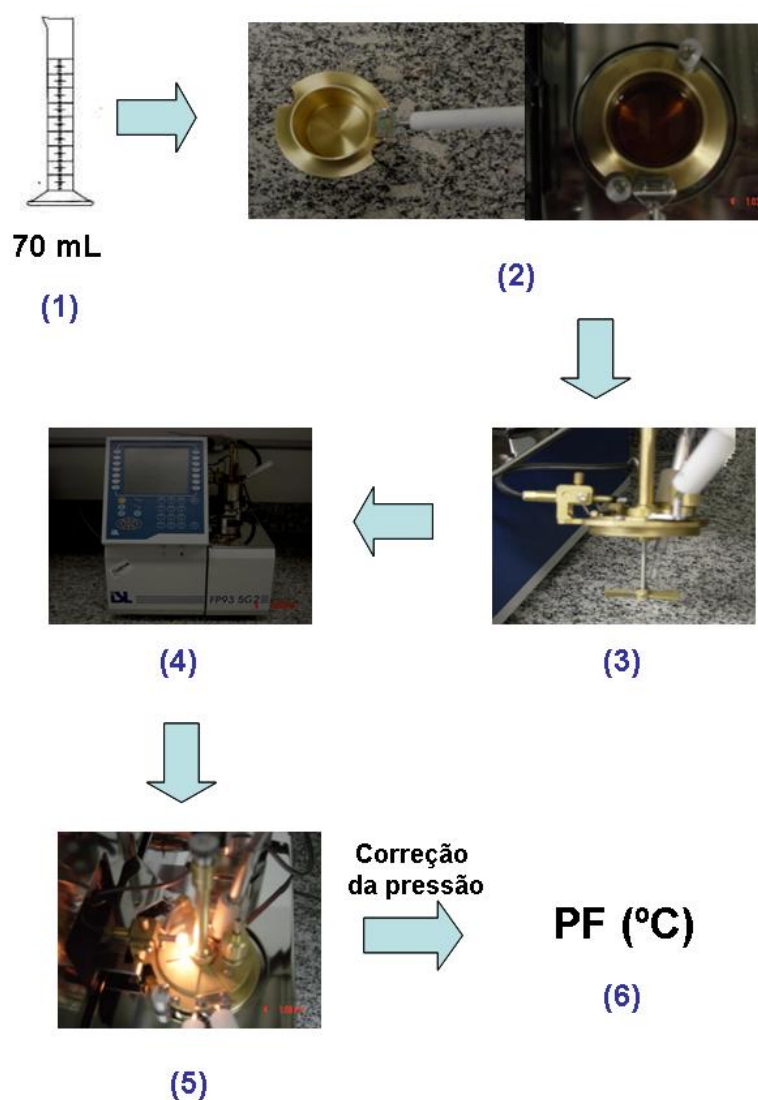


Figura 11 – Esquema de execução do ensaio de ponto de fulgor.

3.3.3 Índice de Cetano Calculado

O índice de cetano calculado (ICC) foi calculado utilizando-se os valores de temperatura de 10, 50 e 90% de volume recuperado (T_{10} , T_{50} e T_{90}) e de densidade a 15 °C (D) na equação de quatro variáveis (Equação 17), sendo o resultado expresso sem unidades [100].

$$ICC = 45,2 + 0,0892T_{10N} + (0,131 + 0,901B)T_{50N} + (0,0523 - 0,420B)T_{90N} + 0,00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2$$

Eq. 17

onde:

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

$$B = [e^{-3,5(D-0,85)}] - 1$$

3.3.4 Massa Específica

Para a determinação da massa específica dois métodos podem ser utilizados: o manual (ASTM D1298) e o automático (ASTM D4092). Apesar de estarem disponíveis no laboratório estes dois métodos para a determinação da massa específica, neste trabalho foi aplicado somente o método automático. A Figura 12 é uma imagem de um densímetro automático usado para a medição da massa específica segundo a ASTM D4052.

Na determinação da massa específica pela ASTM D4092, cerca de 0,7 mL de amostra foram introduzidos em um tubo limpo e seco com o auxílio de uma seringa. Ligou-se a iluminação do equipamento e examinou-se a amostra no tubo cuidadosamente, assegurando-se que não havia bolhas aprisionadas dentro do tubo e que este estava cheio até um pouco além do ponto de suspensão.

Desligou-se a iluminação do equipamento após a introdução da amostra, pois este calor gerado poderia afetar a medida da temperatura. Quando o equilíbrio de temperatura foi estabelecido, anotaram-se a massa específica e o valor da temperatura. O valor de massa específica a 20 °C pode ser expresso em kg m^{-3} ou g mL^{-1} [97].



Figura 12 – Equipamento de medição da massa específica.

3.3.5 Viscosidade Cinemática para Líquidos Transparentes

Para a execução do ensaio da viscosidade cinemática, a amostra (1) foi inserida em um tubo viscosímetro apropriado, previamente calibrado, limpo e seco (2). Este tubo foi fixado em um banho termostático no qual a temperatura não variou mais que $(40,00 \pm 0,02)$ °C (3). Após a estabilização da temperatura do sistema (em torno de 30 minutos) e com o auxílio de uma bomba de vácuo sugou-se a amostra até atingir o menisco superior no tubo viscosímetro. Com um cronômetro calibrado (e que mediu até a casa dos centésimos de segundo) iniciou-se a contagem do tempo a partir da aferição do menisco superior. A contagem do tempo foi interrompida quando a amostra atingiu o menisco inferior (4). Para uma melhor visualização da amostra no menisco superior e inferior utilizou-se uma lupa. O tempo que a amostra levou para escoar do menisco superior ao inferior foi anotado.

Para o cálculo de determinabilidade, a leitura do tempo de escoamento da amostra entre um menisco e outro foi feita pelo menos duas vezes. Se estes dois valores estiverem fora do intervalo (média das leituras $\pm 0,20\%$), novas leituras deveriam ser realizadas. Após se atingir a determinabilidade do ensaio para a amostra, multiplicou-se o valor médio das leituras pela constante de viscosidade do tubo viscosímetro. O resultado deste ensaio foi expresso em $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ (5) [101].

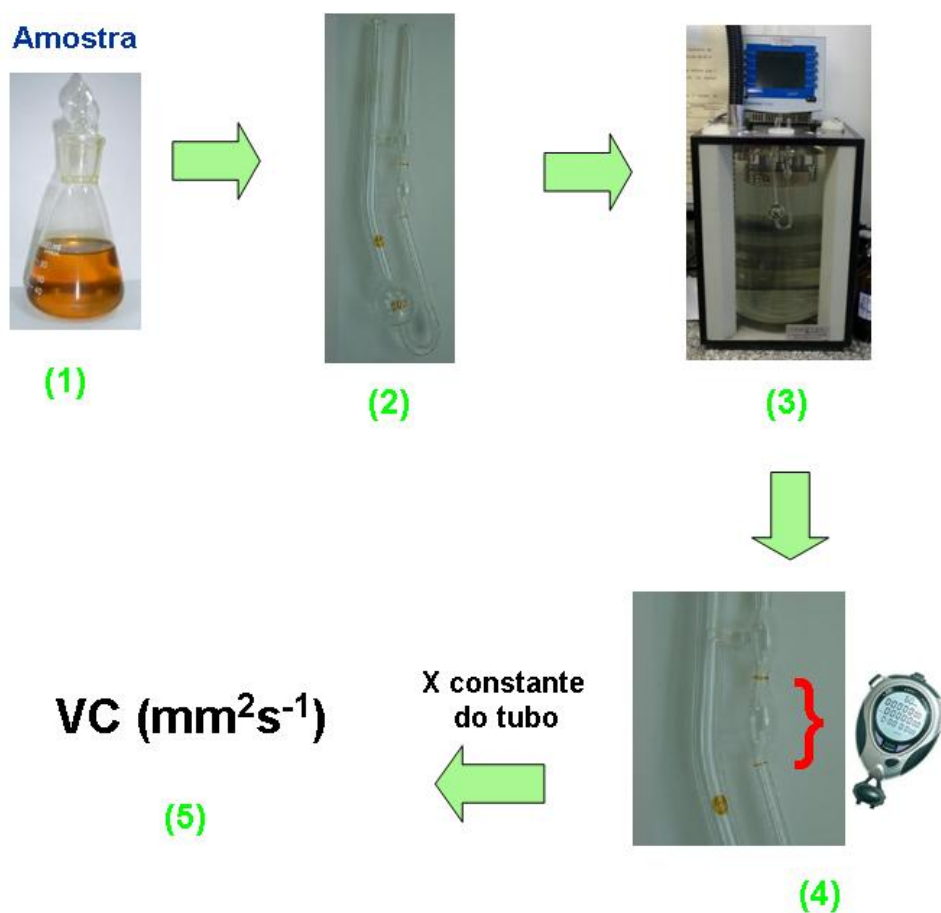


Figura 13 – Esquema da determinação da viscosidade cinemática para líquidos transparentes, segundo a ASTM D445.

3.3.6 Teor de biodiesel na mistura biodiesel/óleo diesel

O teor de biodiesel em uma mistura óleo diesel/biodiesel pode ser obtido usando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, segundo a norma europeia BS EN 14078 [102].

Neste método, o material de referência (1) foi diluído com ciclohexano para a obtenção de cinco concentrações do material de referência (B100, biodiesel com 100% de ésteres). Após a leitura destas cinco concentrações no espectrômetro de infravermelho (na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}) (2), a faixa de 1830 a 1660 cm^{-1} foi limitada e a correção da linha de base neste intervalo foi realizada. Os valores máximos de absorbância (no intervalo de 1745 $\pm$ 5 cm^{-1}) foram comparados aos valores obtidos a partir concentrações do material de referência por meio da regressão linear (3). A amostra (diluída quando necessário em ciclohexano) (4) foi introduzida no equipamento. Após a correção do espectro pela linha base, este valor máximo de absorbância (na faixa de 1745 $\pm$ 5 cm^{-1}) (5) foi comparado à curva analítica e o teor de biodiesel da amostra foi obtido, em %v/v (6).

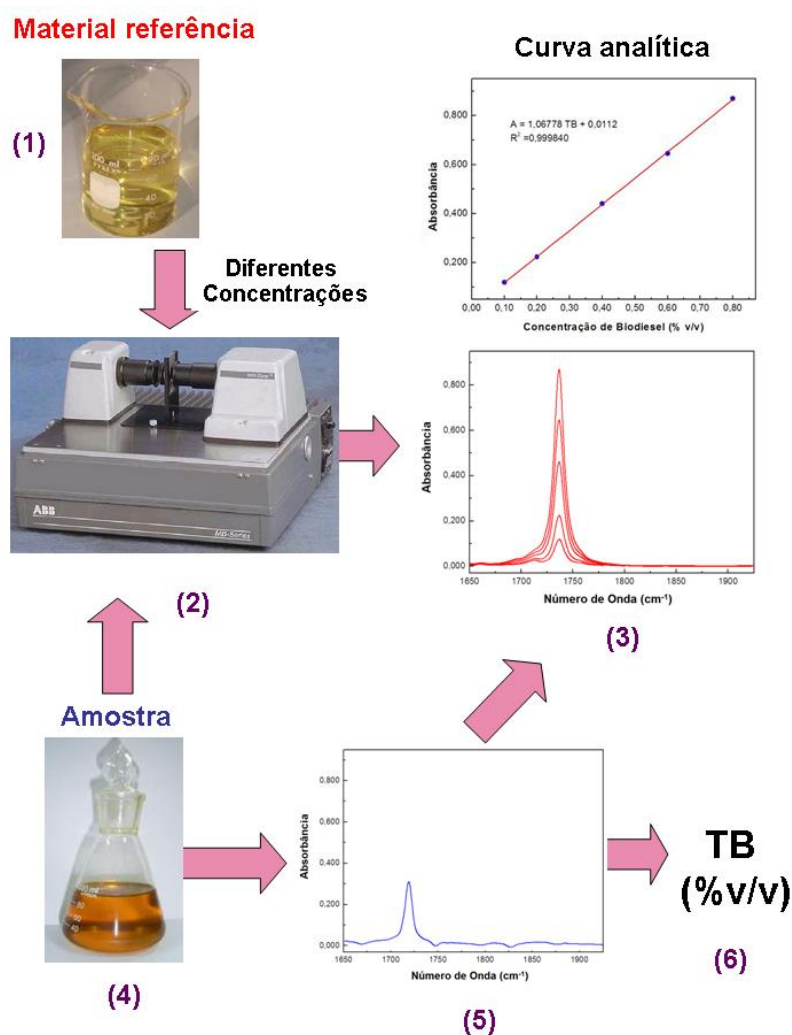


Figura 14 – Esquema de determinação do teor de biodiesel.

3.4 Tratamento Quimiométrico dos Dados

Para o uso das ferramentas quimiométricas (PCA, LDA e PLS), os dados foram dispostos em matrizes (uma para cada propriedade a ser prevista, com exceção da origem e do tipo), sendo as linhas correspondentes as amostras e às colunas às temperaturas equivalentes aos percentuais recuperados na faixa de 4 a 91 % do volume recuperado (Figura 15).

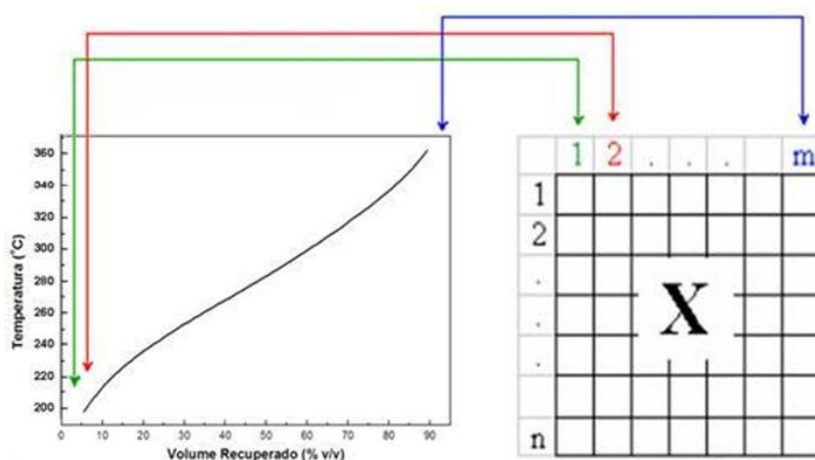


Figura 15- Organização dos dados na matriz X , exemplo usando curva de destilação.

De acordo com a ASTM D86 [98], a destilação da amostra deve ocorrer a uma taxa de 4 a 5 mL min⁻¹. Para atingir esta taxa, ajustes iniciais de aquecimento da resistência são necessários e podem provocar uma ebulição vigorosa, causando oscilações nos valores de temperatura desde o ponto inicial de destilação até aproximadamente 4 % v/v. Por outro lado, na etapa final da destilação pode ocorrer a pirólise de algumas moléculas maiores, causando a diminuição da temperatura de ebulição [98]. Como a composição das amostras de óleo diesel difere de acordo com as refinarias de origem, nem todas as curvas possuem todos os pontos na parte final da destilação, na faixa de 92 a 99 % v/v. Considerando tais variações, os pontos iniciais e finais foram excluídos dos conjuntos de dados.

Para a determinação da origem e do tipo, foi observado em estudos preliminares que a matriz de dados a matriz de dados autoescalada apresentou uma melhor separação

de grupos usando a PCA e maiores percentuais de classificação correta usando LDA. Para as previsões dos parâmetros físico-químicos dois pré-processamentos foram testados: centralização dos dados na média e autoescalamiento.

Como método de validação interna foi usado, tanto para LDA como para PLS, a validação cruzada *leave-one-out* [29].

Para os estudos no qual foi usada a ferramenta PLS, as amostras foram separadas em conjuntos de calibração e validação usando o algoritmo *Kennard-Stone* [103].

Para o tratamento de dados foram usados os softwares Minitab Release versão 14 (Minitab, Lexington – MA, EUA) e Solo versão 2007-2008 (Eigenvector Research, Wenatchee – WA, EUA).

3.5 Cálculo da Repetitividade e Reprodutibilidade

O cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade são importantes ferramentas no controle da qualidade dos resultados de um ensaio. A repetitividade de um ensaio é a diferença entre sucessivos resultados obtidos pelo mesmo operador, no mesmo local, com o mesmo instrumento de medida, sob condições constantes e com o mesmo material teste. Já a reprodutibilidade é diferença entre sucessivos resultados obtidos por diferentes operadores, trabalhando em diferentes laboratórios e utilizando o mesmo material teste [104]. Os cálculos da repetitividade e da reprodutibilidade foram realizados segundo a norma ISO /IEC 5725-2 [105].

Para o cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade foram utilizadas dez amostras de óleo diesel. Para cada amostra foram realizados os ensaios físico-químicos por três diferentes analistas, com sete replicadas para cada, resultando em um total de 21 resultados [105].

Capítulo IV- Determinação da
origem e do tipo do óleo diesel
comercializado no estado de
Minas Gerais

4.1 Introdução

O estado de Minas Gerais possui divisas com os principais estados responsáveis pelo movimento na economia do país, como São Paulo e Rio de Janeiro (Figura 10). Com isso, apesar do estado possuir sua refinaria (REGAP), ele recebe combustíveis oriundos de refinarias de estados vizinhos, por exemplo, a RLAM (Bahia), REDUC (Rio de Janeiro), REVAP e REPLAN (São Paulo). Aproximadamente 80% do combustível consumido em Minas Gerais é produzido na REGAP, mas há uma pequena participação de outras refinarias, que fornecem combustível principalmente para as áreas próximas às divisas do estado [59].



Figura 16 – Área amostral e localização das refinarias próximas. (1) REGAP, (2) REDUC, (3) Mangueiros, (4) REPLAN, (5) RECAP, (6) RPBC, (7) REVAP e (8) RLAM.

Observa-se pela Figura 16 que a região amostral do LEC-UFMG está cercada por oito refinarias, e por isso, a coleta das amostras apresenta diferentes origens de óleo diesel. Esta diferença de origem acarreta combustíveis com composições distintas e, por consequência, diferentes perfis em alguns parâmetros físico-químicos, como a curva de destilação.

Além da determinação da origem das amostras de óleo diesel, outra distinção relevante é o tipo. No Brasil, três tipos de óleo diesel são comercializados que, dependendo do teor de enxofre, recebem a denominação de S50, S500 ou S1800, para 50, 500 e 1800 mg kg⁻¹, respectivamente. Para distinguir visualmente as amostras de diesel S1800 das demais, a ANP especifica a adição do corante Vermelho Sudan [8]. Entretanto, fraudes podem ocorrer com a comercialização de diesel S1800 sem corante em regiões onde só é autorizada a comercialização de diesel S500, considerando que o diesel S1800 possui um menor custo. A discriminação entre os tipos de diesel é realizada quantificando-se o teor de enxofre na amostra por fluorescência de raios-X [106].

A determinação da origem e do tipo do óleo diesel é importante, pois a ausência da origem pode estar relacionada à comercialização de combustíveis adulterados, denúncias de fraudes fiscais e sonegação de impostos. Um exemplo deste tipo de fraude foi detectado em investigações do Ministério Público e da Polícia Federal [107]. A Figura 17 ilustra como o esquema era realizado.

Neste esquema, denominado “Operação Mineirinha”, quatro distribuidoras compravam gasolina no Rio de Janeiro e simulavam a venda para postos de Minas Gerais, onde o ICMS é menor. Entretanto, o combustível era comercializado em território fluminense. A sonegação de impostos foi evidenciada pela análise das notas fiscais, que indicavam a comercialização de grande volume de combustível para poucos postos mineiros, postos estes que não tinham condição de armazenar tanto combustível [107].

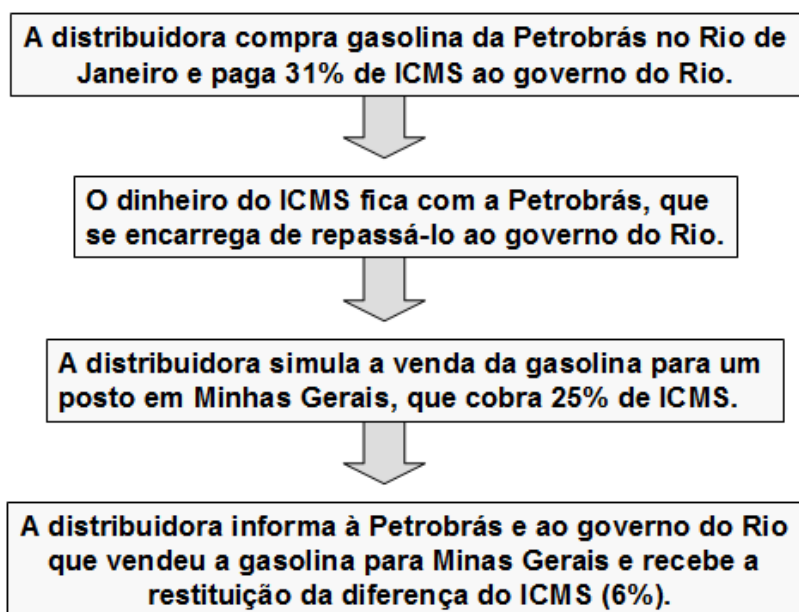


Figura 17 – Fluxograma que mostra como funcionou o esquema da “gasolina mineirinha”.

Adaptado de http://veja.abril.com.br/090507/popup_receita.html.

A determinação da origem do combustível ajuda na identificação de amostras atípicas que podem ser associadas com adulterações, além de determinar o perfil de combustível, visto que cada refinaria apresenta um perfil diferente devido a processos e/ou tipos de petróleo usados na produção do óleo diesel. Neste contexto, desde 2001, o LEC-UFMG monitora a presença de amostras de origem desconhecida (Figura 18).

A Figura 18 mostra o aumento do percentual de amostras com origem desconhecida nos últimos três anos. Para amostras de diesel S500 observa-se um percentual de amostra com origem desconhecida maior (acima de 70 %) que o percentual das amostras de diesel S1800 (cerca de 55 %). Apesar disso, é possível observar que este aumento não gerou forte impacto no percentual total (em azul). Isto porque as amostras de diesel S500 estão em menor quantidade que o diesel S1800, visto que a primeira é comercializada nos principais centros urbanos do estado. Este aumento do percentual de amostras de origem desconhecida reforça a importância de uma maior rigidez na fiscalização da ANP visto que este fato pode estar encobrindo fraudes fiscais.

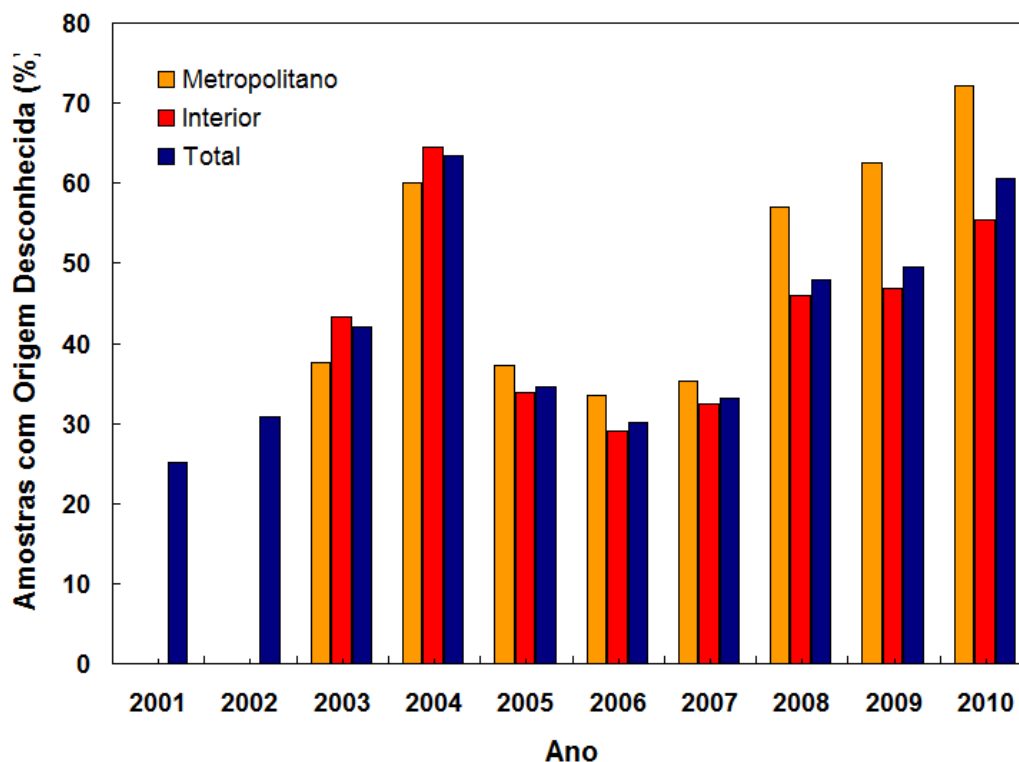


Figura 18 – Evolução do número de amostras com origem desconhecida no período de 2001 a 2010 no estado de Minas Gerais, de acordo com o tipo de óleo diesel.

Além do elevado número de amostras com origem desconhecida, vale ressaltar a diversidade das amostras quanto à origem, e ainda, uma distribuição não uniforme destas amostras nas origens (Figura 19).

A Figura 19 mostra que o tipo majoritário destas amostras foi o S1800, com aproximadamente 68,4 % do total, com amostras distribuídas em quatro origens de coleta e também com origem desconhecida. Já as amostras do tipo S500 foram divididas em quatro origens e também com origem desconhecida. Esta diferença na distribuição das amostras S1800 e S500 se deve a existência de um menor número de cidades que são obrigadas a comercializar diesel S500, por apresentarem elevada frota de veículos. Assim, como o diesel S1800 apresenta menor custo, ele é preferencialmente comercializado nos postos revendedores das cidades que não apresentam elevada frota de veículos.

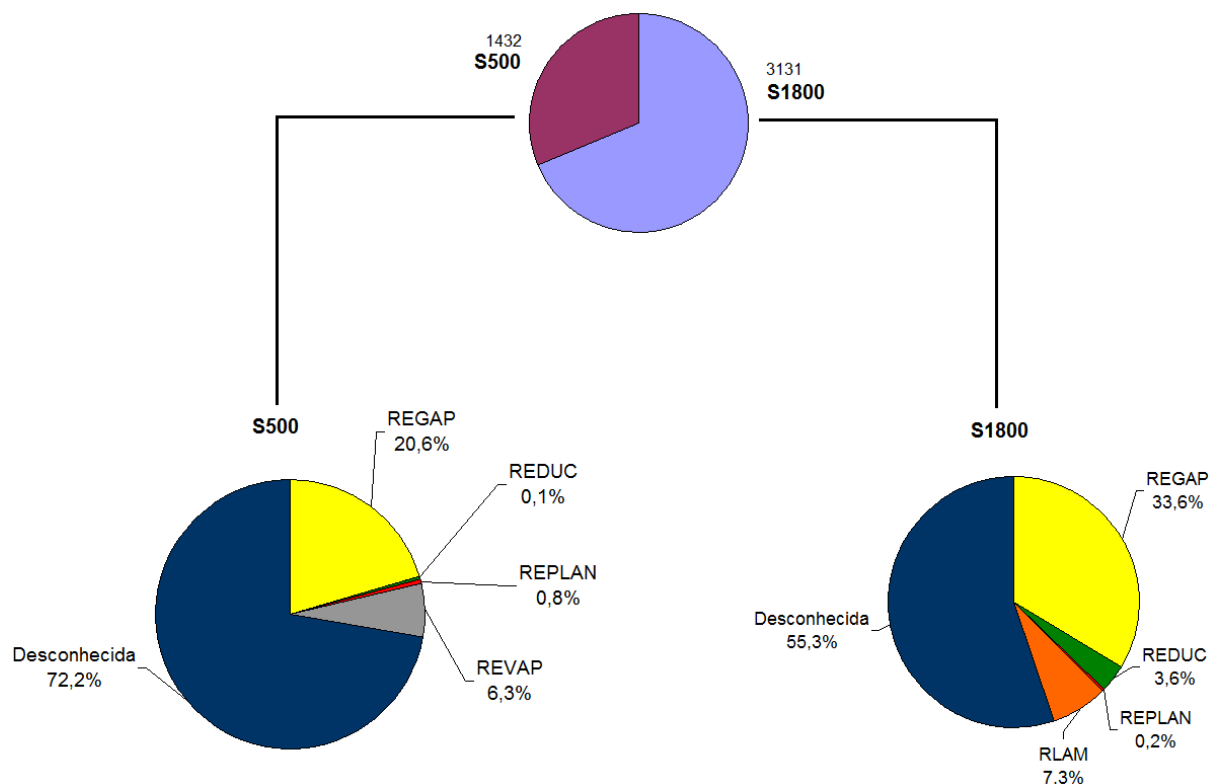


Figura 19 – Separação das amostras coletadas e analisadas pelo PMQC no ano de 2010, de acordo com o tipo e a origem.

Estudos foram realizados com o objetivo de determinar a origem de amostras de combustíveis, principalmente de gasolina, utilizando técnicas analíticas como espectroscopia no infravermelho próximo [108], cromatografia gasosa [53-55] e resultados de ensaios físico-químicos [59,60] associadas a diferentes ferramentas quimiométricas, como PCA, LDA, SIMCA (Modelos Independentes de Similaridade usando Componentes Principais, do inglês *Soft Independent Modeling of Class Analogy*) e MLP (Multilayer Perceptron).

Balabin e Safieva [108] compararam a habilidade de três modelos de classificação LDA, SIMCA e MLP, associados a espectros de infravermelho próximo para a distinção entre amostras de gasolina de acordo com a refinaria, processo de refino e o tipo (normal, regular e premium). Dos métodos estudados, o mais recomendado foi o MLP, que apresentou o menor erro médio (12 %) dentre os três modelos.

Sandercock e Pasquier [53-55] utilizaram GC/MS–SIM (Cromatografia Gasosa

acoplada a Espectrometria de Massas com Monitoramento de Seleção de Íons, do inglês *Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Selected Ion Monitoring*) e PCA para analisar amostras de gasolina e diferenciá-las ou estabelecer uma origem comum em casos de investigação forense de incêndios e queimadas suspeitas. A metodologia foi utilizada com sucesso na discriminação de amostras de gasolina tanto por origem, postos revendedores [53] e países [54] distintos, quanto por tempo de estocagem [55].

Na previsão da origem da gasolina Barbeira *et al.* [59,60] obtiveram, com o uso da LDA, percentuais de acerto próximos a 97 e 95 % para os modelos construídos a partir dos resultados de diferentes ensaios físico-químicos (destilação, massa específica e espectroscopia no infravermelho) [59] e utilizando somente as curvas de destilação [60], respectivamente.

Esta mesma metodologia, que utiliza as técnicas PCA e LDA aliadas a parâmetros físico-químicos, foi aplicada a amostras de óleo diesel, levando à segregação dos grupos correspondentes às refinarias e tipos, com classificação correta superior a 95 % [109].

Considerando o significativo consumo de óleo diesel no mercado de combustíveis automotivos brasileiro e as possibilidades de fraudes relacionadas, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas e de ferramentas que contribuam tanto para o controle de qualidade quanto para a rastreabilidade deste combustível, seja para ações de fiscalização ou investigações forenses.

Sendo assim, o objetivo desta etapa do trabalho foi propor modelos para a classificação e a previsão de amostras de óleo diesel com relação a suas origens (refinarias) e tipos (S1800 e S500), usando curvas de destilação em conjunto com técnicas de análise multivariada, como a PCA e LDA.

4.2 Parte Experimental

Um conjunto de 200 amostras foi usado para a classificação por origem (refinarias) e tipo (S500 ou S1800). As refinarias de origem destas amostras foram identificadas nas notas fiscais de aquisição dos produtos apresentadas pelos postos revendedores: REGAP, REDUC, RLAM, REVAP e REPLAN. Na Tabela 7, pode-se observar a disposição das amostras utilizadas neste trabalho de acordo com a sua origem e tipos.

Tabela 7 – Disposição das amostras usadas na classificação das amostras de óleo diesel de acordo com a sua origem (refinarias) e tipo (S1800/S500) usando a PCA.

Classificação		Total de 200 amostras			
Refinarias	40 REGAP	40 RLAM	40 REDUC	40 REPLAN	40 REVAP
S1800 ou S500	20 S1800 / 20 S500	40 S1800	40 S1800	40 S1800	40 S500

A Tabela 7 mostra que somente a origem REGAP apresentou amostras dos tipos S1800 e S500. Um dos fatores que podem explicar essa desigualdade na distribuição de amostras S1800/S500 são os locais de coleta das amostras de óleo diesel de outras origens. Isto porque as amostras, que apresentaram origens RLAM, REDUC e REPLAN, foram coletadas em locais onde não havia a obrigatoriedade de comercialização de óleo diesel S500. Como os postos consumidores têm preferência em adquirir óleo diesel de menor custo, eles não comercializam óleo diesel S500 por ter custo mais elevado que o S1800. Já na região onde foram encontradas amostras da REVAP do tipo S500, há a obrigatoriedade de comercialização deste tipo de combustível e por isso o óleo diesel S1800 não foi encontrado.

Para a aplicação da LDA, este conjunto de 200 amostras foi dividido aleatoriamente, com 150 amostras para o conjunto de treinamento e as 50 restantes, para o conjunto de validação, conforme mostrado na Tabela 8.

As curvas de destilação das amostras de óleo diesel (tabelas 7 e 8) foram dispostas em uma matriz em que as linhas correspondiam às amostras e as colunas às temperaturas nos diversos pontos das curvas de destilação. Estes dados foram submetidos à análise multivariada, usando o método PCA para verificar se as amostras de óleo diesel se separam em grupos com relação à origem e ao tipo.

Tabela 8 – Disposição das amostras usadas na classificação das amostras de óleo diesel de acordo com a sua origem (refinarias) e tipo (S1800/S500) usando a LDA.

Conjunto Amostrai	Classificação	Total de 200 amostras				
<i>Calibração</i>	Refinarias	30 REGAP	30 RLAM	30 REDUC	30 REPLAN	30 REVAP
	S1800 ou S500	15 S1800 / 15 S500	30 S1800	30 S1800	30 S1800	30 S500
<i>Validação</i>	Refinarias	10 REGAP	10 RLAM	10 REDUC	10 REPLAN	10 REVAP
	S1800 ou S500	5 S1800 / 5 S500	10 S1800	10 S1800	10 S1800	10 S500

A LDA foi aplicada posteriormente à confirmação, pela PCA, da separação das amostras de óleo diesel com relação à origem e ao tipo. Para a aplicação da LDA, a informação da origem (refinarias) e do tipo (S1800/S500) foi previamente definida, a partir de suas características gerais. Para a LDA, o conjunto total de amostras foi subdividido em conjunto de treinamento (150 amostras) e conjunto de teste, ou validação externa (50 amostras). A porcentagem de classificação correta (%CC) foi determinada a partir do número total de amostras (X_T) e do número de amostras classificadas corretamente (X_C), a partir da Equação 18.

$$\%CC = \frac{X_c * 100}{X_T} \quad (\text{Equação 18})$$

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Aplicação da PCA

Na PCA, os dados foram projetados em dimensões menores por meio de combinações lineares das variáveis originais. Antes de aplicar a PCA, avaliou-se a necessidade de pré-processar os dados da matriz **X**, e ainda, qual tipo de pré-processamento seria usado. Na Figura 20 estão dispostas as curvas de destilação média dos dados originais, autoescaladas e centradas na média, das amostras de óleo diesel.

A Figura 20 mostra que o autoescalamamento foi o pré-processamento que melhor evidenciou as diferenças entre as curvas de destilação de cada origem. Por isso, escolheu-se usar os dados autoescalados, pois estes propiciarão um melhor agrupamento das amostras para cada origem.

A Tabela 9 apresenta os percentuais de variância explicada de cada componente principal e da variância acumulada das cinco primeiras componentes do modelo PCA. Os resultados mostram que, das 88 variáveis originais, somente duas componentes principais explicam 97,9% da variância total do modelo. Estas 88 variáveis utilizadas compreendem as faixas de temperatura correspondentes ao intervalo de 4 a 91 % de volume recuperado na destilação.

Tabela 9 – Número de componentes principais, porcentagem de variância explicada (%VE) e porcentagem de variância explicada acumulada (%VE_{acum}).

Componente	%VE	% VE _{acum}
1	61,6	61,6
2	36,3	97,9
3	1,2	99,0
4	0,7	99,7
5	0,01	99,8

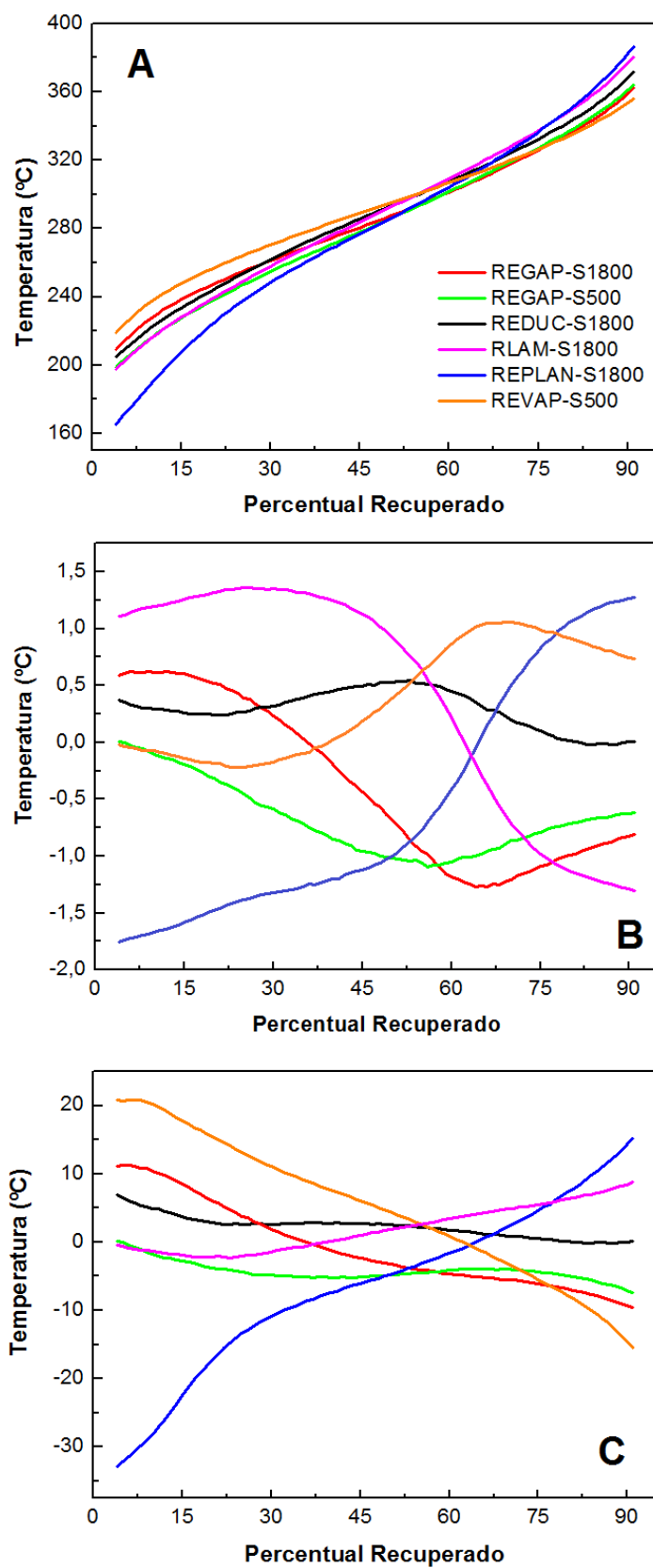


Figura 20 – Curvas de destilação média a partir dos dados originais (A) autoescaladas (B) e centradas na média (C) das amostras de óleo diesel usadas no estudo da previsão da origem e do tipo do óleo diesel.

A Figura 21 apresenta os autovalores referentes aos números de componentes que possuem maior variância explicada e que devem ser usadas na construção dos gráficos para a visualização dos agrupamentos das amostras. Além disso, pode-se visualizar que somente duas componentes principais são necessárias para a construção do modelo PCA, com 97,9 % da variância explicada do sistema.

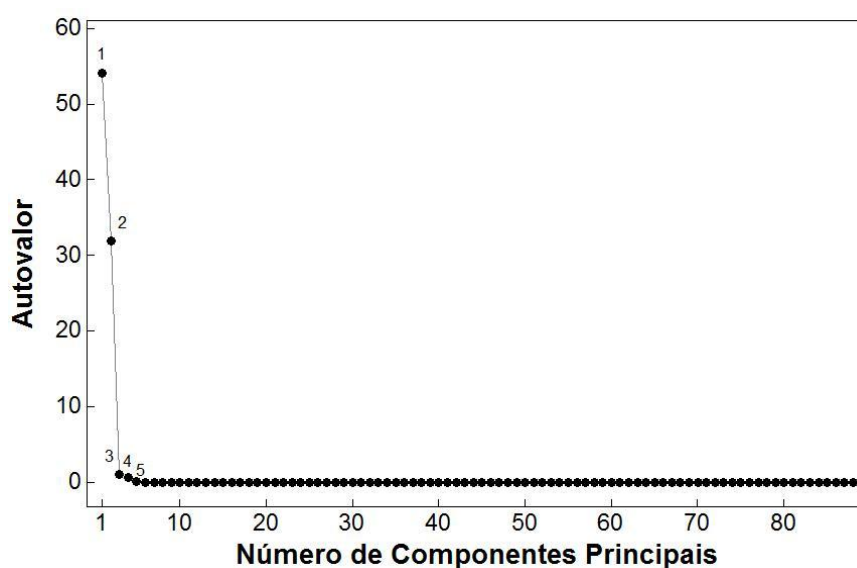


Figura 21 – Autovalores versus número de componentes principais obtidos para a classificação do óleo diesel de acordo com a origem e tipo.

Assim, somente duas componentes principais (PC1 e PC2) foram necessárias para visualizar a segregação das amostras por origens, como pode ser visto pela Figura 22.

Na Figura 22, a primeira componente principal (PC1) foi responsável pela separação dos grupos REPLAN-S1800, REDUC-S1800 e REVAP-S500, além da separação de REGAP-S1800 e REGAP-S500. A segunda componente principal, PC2, separou os grupos REDUC-S1800 e REGAP-S1800.

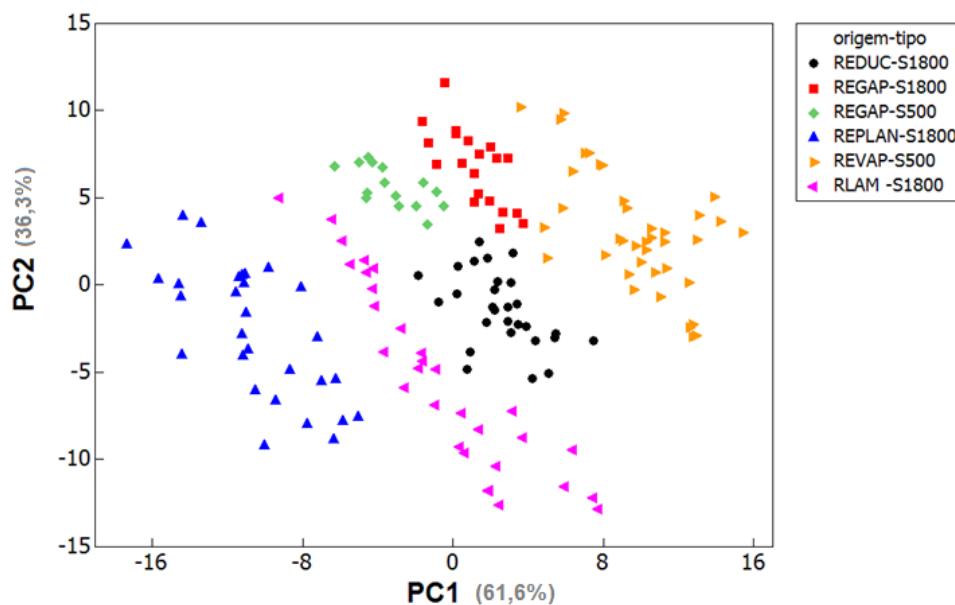


Figura 22 – Gráfico dos escores das duas primeiras componentes principais na classificação do óleo diesel por origem e tipo.

O gráfico dos pesos para o modelo PCA foi construído para se observar a importância de cada variável nas PC1 e PC2, visto que estas apresentaram uma maior percentagem de variância explicada (Figura 23).

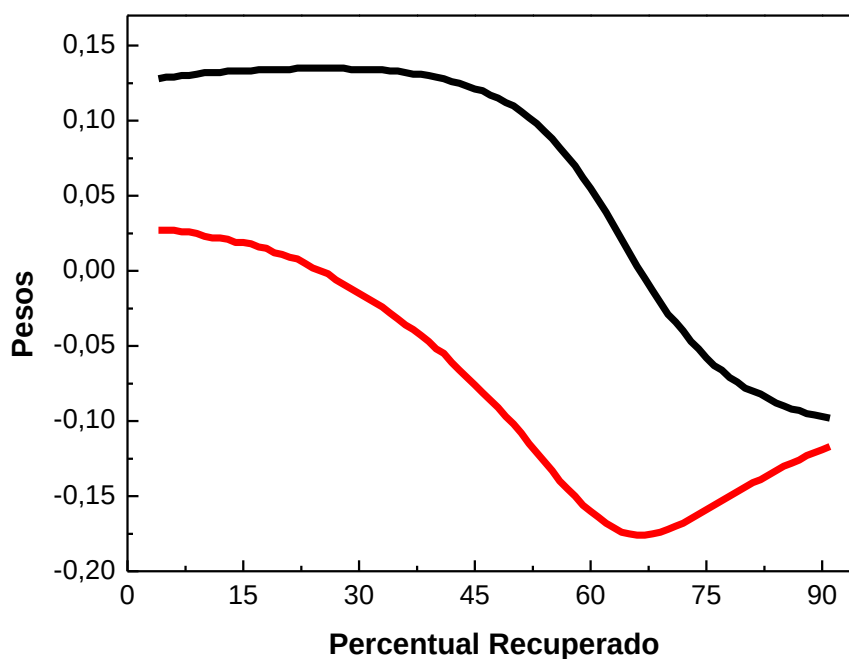


Figura 23 – Gráfico dos pesos das duas primeiras componentes principais para determinação da origem e do tipo do óleo diesel. (—) PC1 e (—) PC2

Na Figura 23, as variáveis de maior importância na construção de PC1 (que separou REPLAN-S1800, REDUC-S1800 e REVAP-S500, além da separação de REGAP-S1800 e REGAP-S500) pertencem à região inicial da destilação (temperaturas equivalentes à faixa de 4 a 40 % de volume recuperado). Isto está relacionado ao petróleo usado para a produção do óleo diesel da REPLAN-S1800, REDUC-S1800 e REVAP-S500 [110], que contêm diferentes teores de hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos, visto que três perfis diferentes da faixa inicial na curva de destilação média foram observados (Figura 20). Além destes grupos, a faixa inicial da destilação foi importante para a separação dos dois tipos de óleo diesel da REGAP.

Considerando que o petróleo usado para a obtenção destas amostras é proveniente de um mesmo terminal [110], esta separação pode ser atribuída aos diferentes processos de refino empregados. O óleo diesel S500 é obtido pelo processo de hidrodessulfurização, que produz compostos com menor temperatura de ebulição [111], o que justifica as menores temperaturas das amostras REGAP-S500 no início da destilação. A segunda componente principal apresentou a região final da curva de destilação como a mais importante (temperaturas correspondentes ao intervalo de 60 a 80 % de volume recuperado). Para esta componente foi observada uma relação direta entre as amostras da REDUC e inversa para REGAP. Por consequência, notou-se a separação das amostras da REDUC-S1800 com as amostras da REGAP-S1800 e REGAP-S500, usando a segunda componente principal.

Pela Figura 20A, foi possível notar que uma diferença nas curvas de destilação média destes três grupos, o que novamente, pode estar relacionado ao petróleo usado na produção de óleo diesel destas duas refinarias (petróleos diferentes apresentam teores de classes de hidrocarbonetos diferentes), do processo de produção do combustível, além do processo de redução do teor de enxofre. Assim, o produto final obtido por duas refinarias podem apresentar quantidades de hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos diferentes, o que apresentará diferentes perfis na curva de destilação.

Com este estudo pode-se concluir que a PCA foi uma ferramenta eficaz para a visualização da segregação das amostras de óleo diesel de acordo com a origem e o tipo, usando curvas de destilação.

4.3.2 Aplicação da LDA

Para aplicação da LDA, a origem e o tipo das amostras foram previamente informados, visto que este método, ao contrário da PCA, é um método supervisionado. O percentual de classificação correta de cada grupo (para as amostras do conjunto de treinamento) formado no modelo LDA foi calculado e disposto na Tabela 10.

Dos cinco grupos, observou-se que REPLAN-S1800 foi o de maior percentual de acerto. Este elevado percentual está relacionado ao perfil das curvas de destilação deste grupo, visto que este se apresentou como o de maior variação de temperatura para uma mesma faixa de percentual de volume recuperado, o que pode ser visualizado na Figura 20. Estas diferenças nas curvas de destilação podem estar relacionadas ao petróleo usado na obtenção do óleo diesel da REPLAN-S1800, que apresentou compostos com menores temperaturas de ebulição, na faixa inicial da destilação.

Tabela 10 – Percentual de Classificação Correta (%CC) das amostras do conjunto de treinamento para a determinação da origem e do tipo do óleo diesel.

Origem-Tipo	% CC para calibração
REGAP-S1800	86,7
REGAP-S500	93,3
REDUC-S1800	96,7
RLAM-S1800	93,3
REPLAN-S1800	100,0
REVAP-S500	96,7

O percentual de acerto médio, no modelo LDA usando a validação cruzada, foi de 95,3%. Na determinação da origem e do tipo do óleo diesel usando técnicas quimiométricas e ensaios físico-químicos realizado por Corgozinho [61], observou-se resultado semelhante (98%). Apesar disso, o método proposto se mostrou mais vantajoso que o de Corgozinho (que usou cinco parâmetros físico-químicos), já que neste somente o ensaio da curva de destilação é realizado. Além disso, este percentual (95,3%) foi semelhante ao obtido por Aleme *et al.* [60] (95,1%) para a gasolina automotiva, usando curvas de destilação e LDA.

As distâncias médias entre os grupos compostos por diferentes refinarias e tipos foram calculadas e podem ser visualizadas na Tabela 11.

Observa-se pela Tabela 11 que os grupos REGAP-S1800 e REGAP-S500 apresentaram a menor distância de Mahalanobis [112], indicando que eles possuem elevada similaridade no modelo baseado nas curvas de destilação. Como visto na classificação das amostras por PCA (item 4.1.1), esta similaridade está relacionada ao petróleo utilizado na obtenção do óleo diesel da REGAP. Já os grupos REPLAN-S1800 e REVAP-S500 apresentaram a maior distância de Mahalanobis, indicando uma maior dissimilaridade entre estes grupos. Esta dissimilaridade está relacionada com a diferença no teor e composição de hidrocarbonetos de cada petróleo usado para obtenção dos óleos diesel, o que resultou em uma diferença nos perfis das curvas de destilação da REPLAN-S1800 e REVAP-S500.

Para a validação do modelo LDA criado foram usadas outras 50 amostras de óleo diesel. O percentual de classificação correta das amostras do conjunto de validação está disposto na Tabela 12.

Tabela 11 – Distâncias de Mahalanobis entre os grupos no modelo LDA com validação cruzada para os modelos construídos.

Origem-Tipo	Distância de Mahalanobis
REDUC-S1800/REPLAN-S1800	520,7
REDUC-S1800/REVAP-S500	264,0
REDUC-S1800/RLAM-S1800	109,4
REGAP-S1800/REGAP-S500	107,3
REGAP-S1800/REDUC-S1800	144,7
REGAP-S1800/REPLAN-S1800	644,2
REGAP-S1800/REVAP-S500	206,5
REGAP-S1800/RLAM-S1800	264,2
REGAP-S500/REDUC-S1800	141,3
REGAP-S500/REVAP-S500	212,1
REGAP-S500/REPLAN-S1800	490,6
REGAP-S500/RLAM-S1800	149,5
REPLAN-S1800/REVAP-S500	1060,7
REPLAN-S1800/RLAM-S1800	272,7
REVAP-S500/RLAM-S1800	464,3

Tabela 12 – Percentual de classificação correta das amostras do conjunto de validação.

Origem-Tipo	% CC para validação
REGAP-S1800	80,0
REGAP-S500	80,0
REDUC-S1800	90,0
RLAM-S1800	100,0
REPLAN-S1800	100,0
REVAP-S500	100,0

Pode-se observar uma redução do percentual de acerto para a previsão de algumas origens em comparação ao conjunto de treinamento. Esta diminuição se refere a três amostras mal classificadas no conjunto de validação. Para a REGAP-S1800, uma amostra foi classificada como REDUC-S1800, enquanto que uma REGAP-S500 e uma REDUC-S1800 foram classificadas como REGAP-S1800. Estas más-classificações podem ser explicadas pela proximidade nos perfis das curvas de destilação, na faixa de 20 a 40 % do volume recuperado para REGAP-S1800 e REDUC-S1800, e de 50 a 91 % de volume recuperado para REGAP-S1800 e REGAP-S500. Esta semelhança nos perfis de destilação reflete a proximidade destes três grupos no gráfico dos escores das PC1 e PC2 e em baixas distâncias de Mahalanobis, para REGAP-S1800 - REDUC-S1800 (144,7) e para REGAP-S1800 - REGAP-S500 (107,3). Com isso, o percentual de classificação correta na validação foi de 94%.

Com estes resultados observa-se que as curvas de destilação associadas à LDA foram capazes de determinar a origem e o tipo de amostras de óleo diesel, com elevados percentuais de classificação correta nos conjuntos de treinamento e validação externa. Além disso, pode-se concluir que em alguns casos, o percentual de classificação correta foi diminuído pela semelhança nos perfis de destilação dos grupos formados.

4.4 Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que PCA e LDA aplicadas a curvas de destilação de amostras de óleo diesel foram ferramentas adequadas para sua classificação e previsão, com relação às origens (diferentes refinarias) e ao tipo (S1800 ou S500).

Com o uso da PCA, observou-se o agrupamento das amostras em seis grupos, de acordo com a origem (REGAP, REDUC, RLAM, REPLAN, REVAP) e com o tipo (S500 e S1800), usando apenas duas componentes principais, com 97,9% da variância total do sistema. Observou-se também que o início da curva de destilação (temperaturas

equivalentes a 4 a 40 % de volume recuperado) apresentou uma maior importância na construção da PC1, enquanto que o final da curva de destilação (temperaturas equivalentes a 60 a 80 % de volume recuperado) foi mais importante para a construção de PC2.

Quando foi aplicada a LDA, observou-se um elevado percentual de classificação correta, com valor superior a 90%. Neste modelo observou-se que as amostras com composição química mais distinta foram as dos grupos REPLAN-S1800 e REVAP-S500, enquanto que as amostras dos grupos REGAP-S1800 e REGAP-S500 apresentaram curvas de destilação com comportamentos similares.

O uso de curvas de destilação associado à PCA e à LDA para a determinação do tipo de óleo diesel é vantajoso, pois somente com os resultados de um ensaio rotineiro na avaliação da qualidade pode-se determinar a origem e o tipo do óleo diesel simultaneamente, sem a necessidade da execução de ensaios complementares.

Capítulo V - Previsão da massa
específica e da viscosidade
cinemática do óleo diesel a partir
das curvas de destilação e
calibração multivariada PLS

5.1 Introdução

O motor diesel é uma máquina de combustão interna na qual a queima do combustível ocorre pelo aumento da temperatura provocado pela compressão da mistura inflamável. Nesta máquina, o ar é aspirado e comprimido, elevando-se a temperatura e a pressão dentro da câmara de combustão. O óleo diesel é injetado, e com a temperatura elevada do meio, ocorre a queima instantânea, gerando trabalho de tal forma a movimentar o pistão para baixo. A válvula de escape se abre e os gases produzidos durante a queima do combustível são expelidos [11]. Assim, o motor é planejado de modo que o sistema de injeção envie uma quantidade definida do combustível que deve apresentar um trabalho tal para movimentar o pistão para baixo [113].

Para garantir que as proporções de hidrocarbonetos no diesel estejam adequadas no momento da queima desta mistura no motor é necessário avaliar propriedades do combustível, tais como destilação, viscosidade e massa específica. Estes ensaios, relacionados à volatilidade e fluidez do óleo diesel, exercem uma influência complexa sobre a injeção de combustível e na preparação da mistura para auto-ignição. Assim, parâmetros aceitáveis devem ser encontrados para cada propriedade físico-química, a fim de otimizar o processo de combustão do diesel no motor [17].

A massa específica é uma importante propriedade do diesel, para o sistema de injeção da bomba, visto que os injetores são ajustados para inserir um volume pré-determinado de combustível, sendo um parâmetro determinante na câmara de combustão, a relação ar-massa de combustível. O estabelecimento de um mínimo de massa específica é justificado pela necessidade de obter a potência máxima do motor que utiliza um combustível, com fluxo controle na bomba injetora [2]. Assim, valores de massa específica acima da faixa de regulação podem levar à produção de uma mistura rica de ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como monóxido de carbono e material particulado. Valores baixos de massa específica podem favorecer a formação de uma mistura pobre, o que gera uma perda de potência do motor e um aumento no consumo

do combustível. A massa específica do óleo diesel ao redor do mundo varia de 811 a 857 kg m⁻³ [2].

O ensaio da massa específica pode ser realizado pelos métodos normatizados ASTM D1298 e D4052. A norma ASTM D1298 [114] descreve o ensaio de massa específica utilizando densímetros de vidro, enquanto a ASTM D4052 [97] descreve o ensaio usando densímetro automático, no qual um pequeno volume de amostra é introduzido em um tubo e pela mudança da frequência de oscilação do tubo causado pela mudança de massa do tubo combinado com um conjunto de dados de calibração para determinar a massa específica da amostra. No Brasil, para que uma amostra de óleo diesel esteja adequada para consumo, ela deve apresentar valor de massa específica entre 820 e 850 kg m⁻³ para o óleo diesel contendo 50 mg kg⁻¹ de enxofre (S50), 820 a 865 kg m⁻³ para óleo diesel S500 (contendo 500 mg kg⁻¹ de enxofre) e 820 a 880 kg m⁻³ para o S1800 (contendo 1800 mg kg⁻¹ de enxofre), segundo a Resolução nº 33 da ANP [8].

A viscosidade é uma medida da resistência do fluxo de diesel, que afeta diretamente o funcionamento do motor e o processo de combustão, cuja eficiência depende da máxima potência desenvolvida pelo motor. O objetivo de controlar viscosidade é permitir uma boa atomização do óleo diesel e preservar suas características de lubrificação. Assim, a viscosidade do combustível deve ser suficientemente baixa para fluir livremente a baixas temperaturas, mas deve ser suficientemente elevada para impedir que o gotejamento nos êmbolos da bomba injetora ocorra [113]. Valores de viscosidade abaixo da faixa podem levar a desgaste excessivo nas partes auto-lubrificadas do sistema de injeção, vazamento na bomba do combustível e aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com um maior desgaste. Já para valores elevados de viscosidade ocorre uma má atomização do combustível com consequente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça [7].

O ensaio da viscosidade cinemática é realizado seguindo-se a ASTM D445 [11], no qual o óleo diesel escoar, sob gravidade, através de um viscosímetro de tubo capilar de vidro, a 40°C. Anota-se o tempo de escoamento entre os dois meniscos marcados no tubo

capilar e correlaciona-se a constante de viscosidade do tubo utilizado. O valor de viscosidade cinemática é expresso em $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$. Para que uma amostra de diesel (S50, S500 e S1800) seja considerada conforme para este ensaio, ela deve estar no intervalo de 2,0 a 5,0 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ [101].

Estes métodos normatizados para a determinação da massa específica e da viscosidade cinemática apresentam algumas desvantagens como ser demorado (na viscosidade se gasta em média 50 minutos para cada amostra) e elevado custo de implementação e manutenção dos equipamentos. Deste modo, métodos alternativos vêm sendo propostos na literatura associando diferentes técnicas analíticas, como espectroscopia de infravermelho e FT-Raman, a ferramentas quimiométricas como regressão linear múltipla “stepwise” (SMLR, do inglês *Multiple Linear Regression*) [115], regressão por mínimos quadrados parciais [88,90,116-118], regressão por componentes principais [117] e Calibração Multivariada Genética (GILS, do inglês *Genetic Inverse Least Squares*) [119].

Sikora *et al.* [115] associaram espectros de infravermelho próximo, entre 1695 e 1915 nm, ao SMLR na previsão de diferentes propriedades físico-químicas do óleo diesel. Para a massa específica, os autores encontraram um valor de *SEP* (Erro Padrão de Previsão, do inglês *Standard Error of Prediction*) de 4,7 kg m^{-3} , enquanto que para a viscosidade, o valor de *SEP* foi de 0,187 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$.

A associação da espectroscopia de infravermelho e da calibração multivariada PLS permitiu a determinação de alguns parâmetros físico-químicos, inclusive massa específica e viscosidade, com valores de *RMSEP* variando de 0,6 a 6,0 kg m^{-3} e 0,09 a 0,23 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, respectivamente [88,90,116,117].

Além do PLS, Soyemi *et al.* [117] associaram a espectroscopia de infravermelho próximo à ferramenta quimiométrica PCR para a determinação de diferentes parâmetros físico químicos, inclusive massa específica e viscosidade. Para estes, os valores de *RMSEP* obtidos foram 2,0 kg m^{-3} e 0,19 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$, respectivamente.

Santos Jr. *et al.* [88] determinaram alguns parâmetros físico-químicos usados na avaliação da qualidade do óleo diesel, inclusive massa específica e viscosidade, utilizando além da espectroscopia de infravermelho, a FT-Raman associada ao PLS. Os valores de *RMSEP* obtidos foram de $2,1 \text{ kg m}^{-3}$ para a massa específica e $0,23 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ para a viscosidade. Usando esta mesma técnica analítica, Andrade *et al.* [90] determinaram a viscosidade de amostras de querosene de aviação, com *RMSEP* de $0,19 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A determinação de alguns parâmetros de análise do óleo diesel, incluindo a viscosidade, foi feita por Ozdemir [119] utilizando calibração multivariada genética associada à espectroscopia de infravermelho próximo, que obteve valores de *SEP* de $0,10 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A fim de simplificar e acelerar o processo analítico para o óleo diesel durante procedimentos de inspeção ou de produção, este estudo propõe a previsão da massa específica e da viscosidade cinemática empregando curvas de destilação, um ensaio de rotina que é realizado para avaliar a qualidade do óleo diesel, associado à calibração multivariada, baseado na regressão dos mínimos quadrados parciais.

5.2 Parte Experimental

Para a previsão da massa específica e viscosidade cinemática foi usado um total de 300 amostras de óleo diesel, de cinco refinarias e dois tipos. Estas amostras foram coletadas no período de três anos e apresentaram um intervalo de 830 a 876 kg m^{-3} de massa específica e 2,39 a $4,83 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ de viscosidade cinemática.

Para cada propriedade determinada, usou-se 150 amostras, sendo estas divididas, usando o algoritmo *Kennard-Stone* [103], em dois subconjuntos sendo 100 amostras para a calibração e 50 para a validação. Como nos demais parâmetros determinados, o uso de um conjunto de calibração diferente para cada propriedade físico-química foi feito pela necessidade em se ter um conjunto amostral que refletisse uma ampla faixa de valores de viscosidade cinemática e massa específica, com amostras uniformemente distribuídas.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Construção do modelo de calibração

Para a construção do modelo de calibração a matriz de dados X , juntamente com os valores de referência da propriedade a ser prevista foram tratados com o método de regressão PLS. Para tal, uma seleção do número de variáveis latentes a serem usadas no modelo de calibração foi realizada a partir da escolha do número de variáveis latentes relacionado ao menor valor de *PRESS* (Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão, do inglês *Predictive Residual Error Sum of Squares*) [33]. A escolha do número adequado de variáveis latentes foi feita em duas etapas, a primeira, através da comparação dos valores de *PRESS* para cada variável latente adicionada [29], e a etapa posterior, por meio do teste F nos valores de *PRESS* [90]. Observa-se pela Figura 24, que diferentemente das outras determinações, o intervalo que apresentou baixos valores de *PRESS* foi o de 8 a 20 de variáveis latentes para massa específica e 6 a 8 para a viscosidade cinemática.

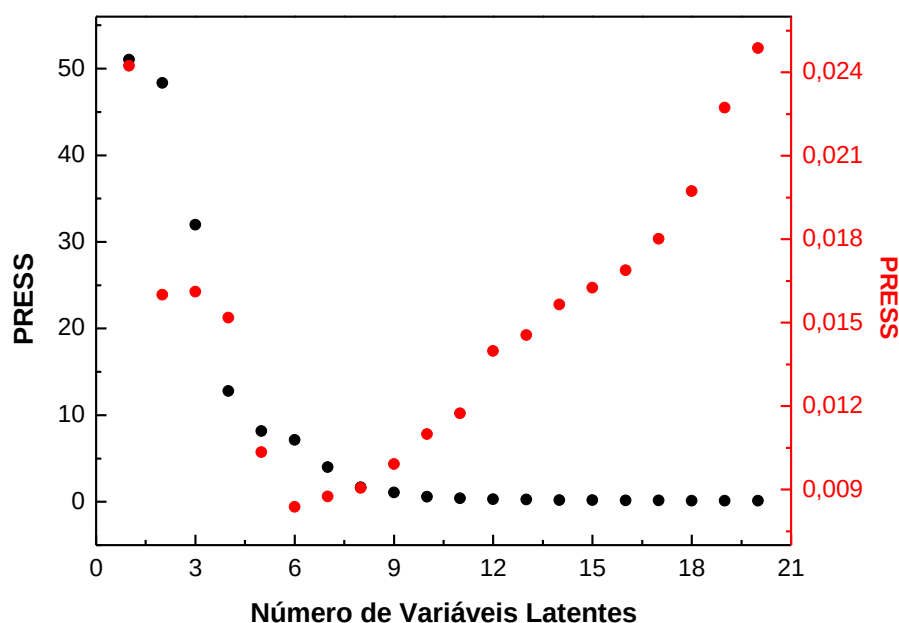


Figura 24 – Valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão da massa específica (●) e da viscosidade cinemática (●) do óleo diesel.

O teste F mostrou que dez variáveis latentes para massa específica e seis para viscosidade cinemática foram necessárias para a construção do modelo quimiométrico. Estas dez variáveis latentes explicaram 99,9% de variância em **X** e 99,5% em **y**. Já as seis variáveis latentes usadas na previsão da viscosidade cinemática, capturaram 99,9% da variância explicada em **X** e 98,9% em **y**.

Como dito anteriormente, foram testados dois tipos de pré-processamentos (autoescalamento e centralização dos dados na média) nos dados originais. As Figuras 25 e 26 mostram que os pré-processamentos mudaram o perfil das curvas de destilação, ressaltando as diferenças das amostras de acordo com a massa específica e viscosidade cinemática.

A partir destas figuras nota-se que há uma maior amplitude de valores (830 a 876 kg m⁻³ e 2,39 a 4,80 mm²s⁻¹) nas curvas de destilação usadas para prever a massa específica e a viscosidade cinemática do óleo diesel. Consequentemente há uma maior diferenciação nas curvas centradas na média e autoescaladas.

Após a avaliação das curvas de destilação médias de cada propriedade físico-química, calculou-se o *RMSEC* para cada pré-processamento e estes valores foram dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de *RMSEC* para diferentes tipos de pré-processamento na previsão da massa específica (ME) e da viscosidade cinemática (VC) do óleo diesel.

<i>Préprocessamento</i>	<i>ME (kg m⁻³)</i>	<i>VC (mm² s⁻¹)</i>
Centrado na média	0,82	0,086
Autoescalado	0,80	0,081
Dados originais	1,98	0,258

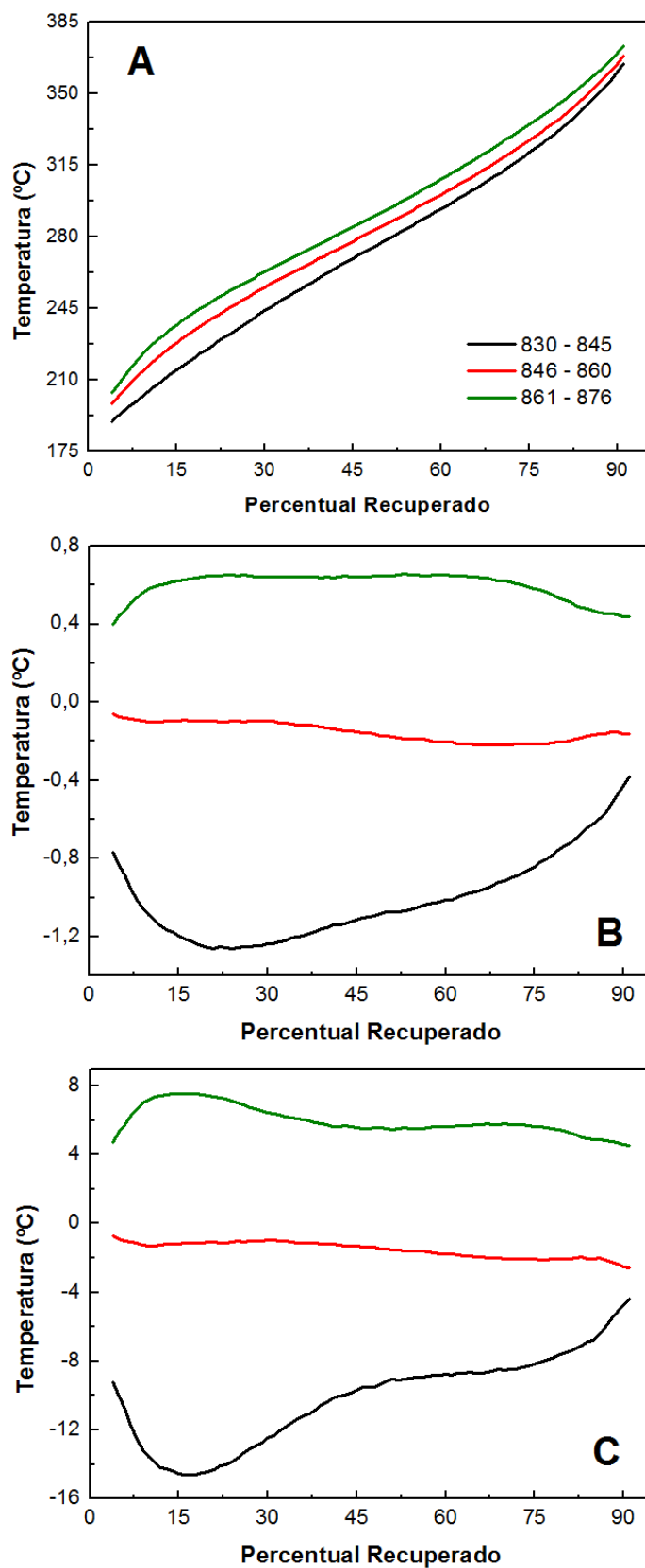


Figura 25 – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de massa específica em kg m^{-3} . (A) dados originais, (B) autoescalados e (C) centrados na média.

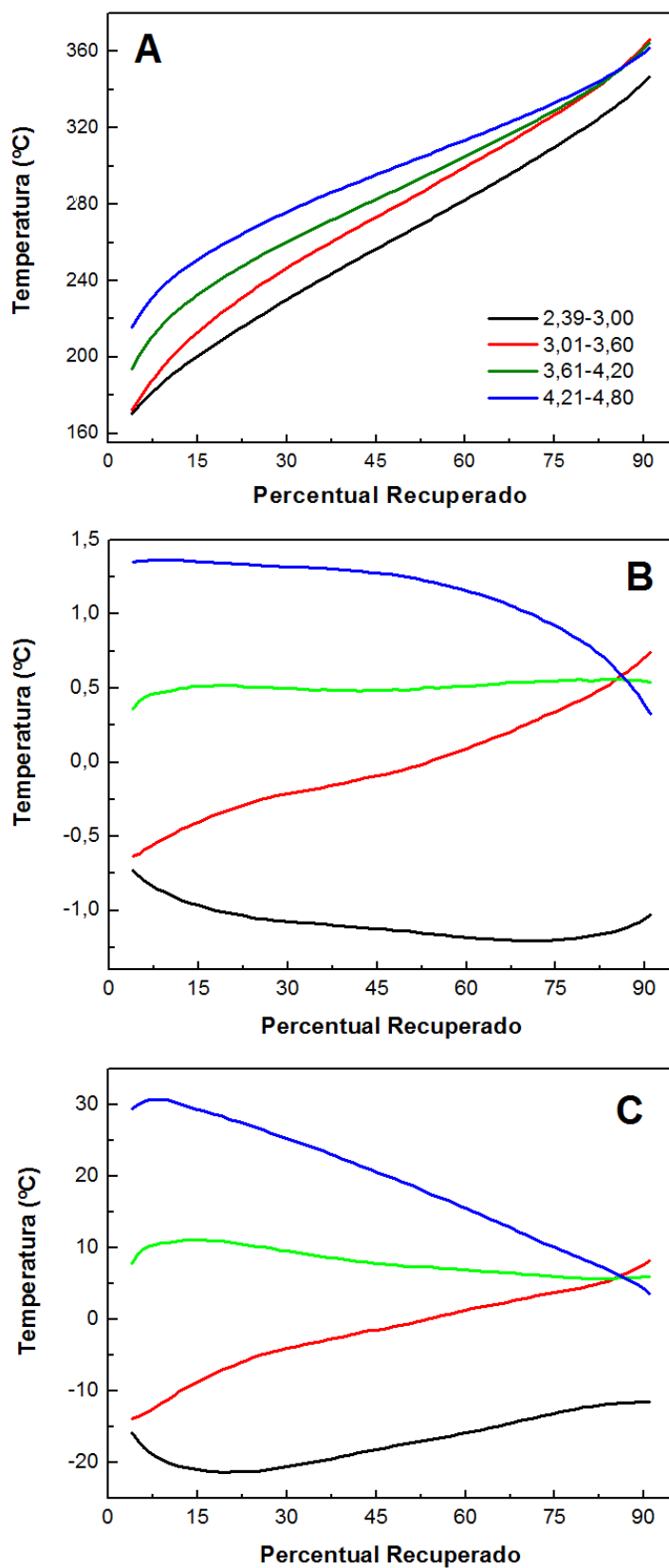


Figura 26 – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de viscosidade cinemática em mm^2s^{-1} . (A) dados originais, (B) autoescalados e (C) centrados na média.

Pela Tabela 13 pode-se notar que os pré-processamentos testados resultaram em valores de *RMSEC* semelhantes para ambas as propriedades físico-químicas. Tal fato foi comprovado pelo teste F, a 95% de confiança, para a massa específica, com F_{calc} (1,05) inferior ao $F_{tab\ 89GL}$ (1,42). O mesmo foi observado para a viscosidade cinemática com F_{calc} (1,14) inferior ao $F_{tab\ 93GL}$ (1,41). Apesar de ambos os pré-processamentos fornecerem resultados semelhantes a 95% de confiança, para a construção dos modelos quimiométricos escolheu-se o autoescalamento, por ter fornecido o menor valor.

Após a construção do modelo de calibração e escolha do pré-processamento adequado, construiu-se o gráfico dos pesos para o modelo de previsão da massa específica (Figura 27) e viscosidade cinemática (Figura 28).

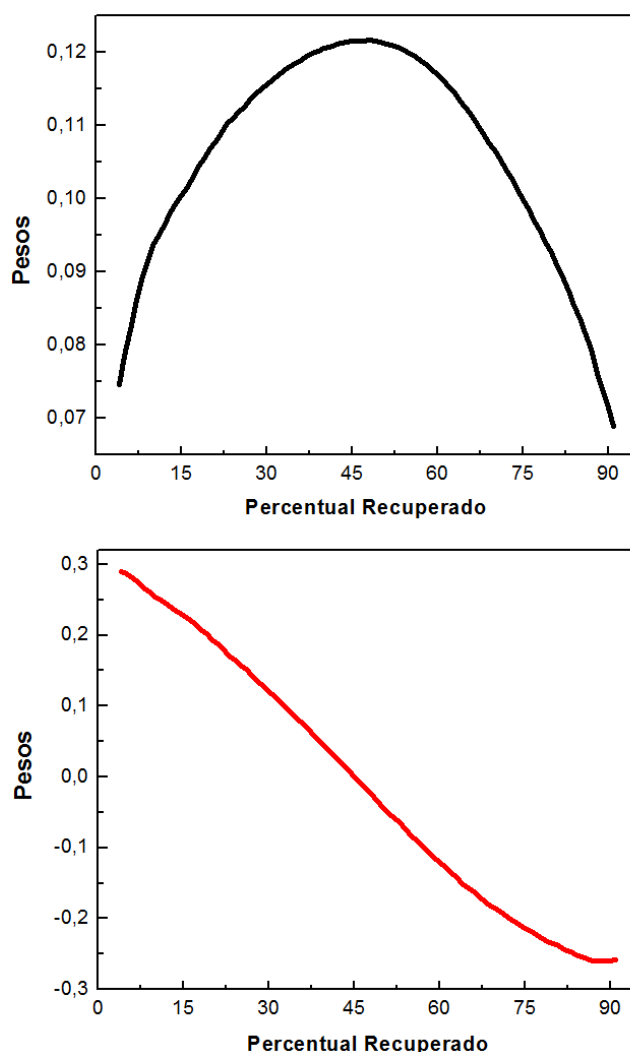


Figura 27 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação da massa específica. (—) VL1 e (—) VL2.

A primeira variável latente apresentou um percentual de variância explicada em **X** de 75,4%, enquanto que para a segunda este percentual foi de 20,6%. Para a primeira variável latente, a faixa de 40 a 65 % de volume recuperado apresentou maior importância enquanto que o restante (4-39 % e 66-91 % de volume recuperado) apresentou maior relevância para a construção de VL2. Assim, pode-se considerar que todas as variáveis da curva de destilação foram importantes para a construção do modelo de previsão da massa específica. Além disso, quando se comparam as curvas médias das amostras usadas para a previsão deste parâmetro (Figura 25A), observa-se que a massa específica do óleo diesel aumenta à medida que a temperatura de destilação aumenta. Isto porque a massa específica aumenta com o crescimento do teor de carbono na cadeia carbônica, ou seja, à medida que o comprimento da cadeia das moléculas parafínicas e a proporção de duplas ligações (olefínicos e aromáticos) aumentam. O valor do poder calorífico volumétrico do combustível também aumenta à medida que aumenta o seu teor de carbono, ou seja, o aumento da massa específica é uma indicação de maior poder calorífico por volume. Assim, a energia fornecida a um motor aumenta com o crescimento da massa específica do combustível, enquanto o volume injetado permanece constante [113].

O gráfico de pesos obtido na previsão da viscosidade cinemática apresentou comportamento semelhante ao obtido na previsão da massa específica (Figura 27). A primeira variável latente apresentou um percentual de variância explicada em **X** de 88,7%, enquanto que para a segunda este percentual foi de 10,1%. Como esperado, os gráficos de pesos das duas primeiras variáveis latentes (Figura 28) apresentaram perfis semelhantes aos obtidos na previsão da massa específica, visto que estas propriedades estão diretamente relacionadas. Para a primeira variável latente, a faixa de 40 a 65 % de volume recuperado foi mais importante para a construção da VL1, enquanto que o restante (4-39 % e 66-91 % de volume recuperado) apresentou maior relevância para a construção de VL2. Assim, como na massa específica, pode-se considerar que todas as variáveis da curva de destilação foram importantes para a construção do modelo de previsão da viscosidade cinemática. Como na previsão da massa específica, foi possível observar com a análise das

curvas médias (Figura 26A) o aumento da viscosidade cinemática à medida que a temperatura de destilação aumenta. Este fato está relacionado à composição do óleo diesel que influi diretamente na viscosidade cinemática, visto que quanto maior e mais ramificada for a cadeia carbônica, maior será a viscosidade cinemática [120].

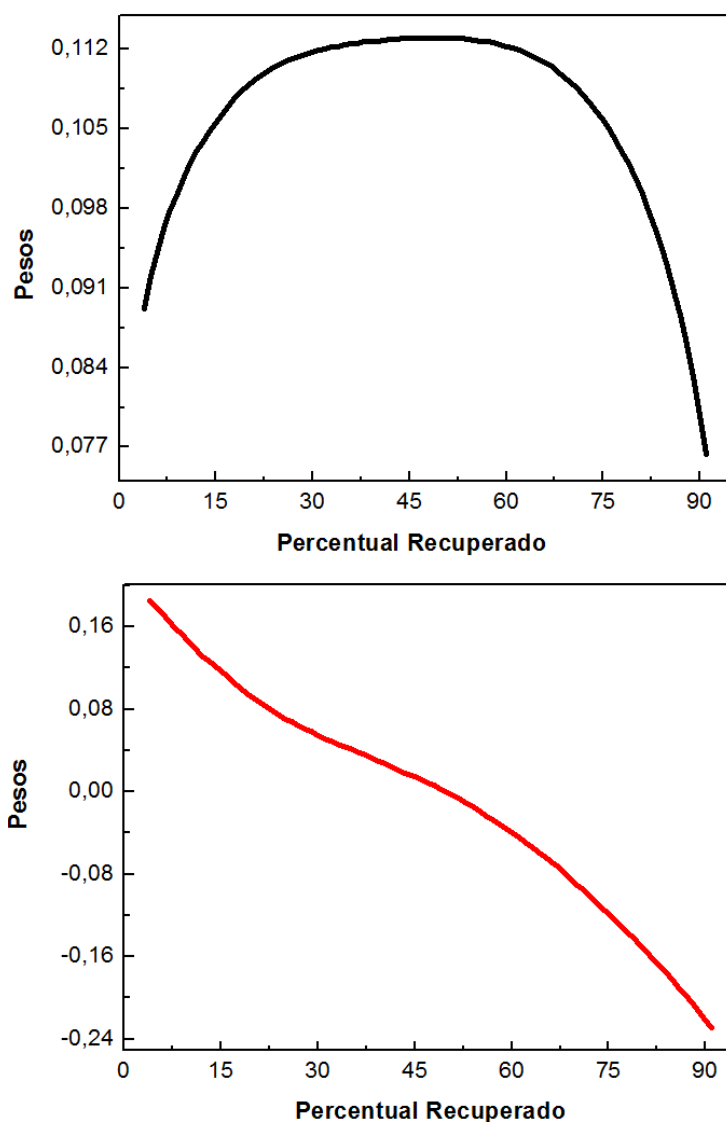


Figura 28 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação da viscosidade cinemática. (—) VL1 e (—) VL2.

Além da avaliação do tipo de pré-processamento, da escolha do número de variáveis latentes e dos gráficos dos pesos, para se ter um modelo apto a prever novas amostras é necessário avaliar as figuras de mérito.

5.3.2 Avaliação do método proposto

5.3.2.1 Massa Específica

A avaliação da exatidão do método proposto foi realizada a partir do cálculo do *RMSEP*. A Tabela 14 mostra que o valor de *RMSEP* foi menor que os descritos na literatura [78,88,116] usando diferentes técnicas analíticas.

Tabela 14 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão da massa específica com calibração multivariada *PLS*.

Técnica Analítica	Combustível	RMSEP (kg m ⁻³)	REF
Curvas de destilação	Óleo diesel	0,82	Método proposto
Curvas de destilação	Gasolina	0,88	78
FT-IR, FT-NIR e FT-Raman	Óleo diesel	1,2 a 2,9	88
FT-NIR	Óleo diesel	6	116

Observar-se pela Tabela 14 que o uso de curvas de destilação proporcionou um modelo para a previsão da massa específica do óleo diesel com excelente desempenho e baixo valor de *RMSEP* comparado com os modelos obtidos a partir de técnicas espectroscópicas, apesar dos diferentes perfis nas curvas de destilação ocasionadas pelas amostras de várias origens e tipos. Além disso, o modelo criado para a previsão da massa específica para o óleo diesel apresentou valor de *RMSEP* semelhante, pelo teste F, ao obtido para a gasolina, com $F_{calc} (1,15)$ menor que o $F_{tab \ 89GL} (1,42)$.

Um teste para avaliação da presença de erros sistemáticos (bias) foi realizado, usando o teste t. O valor de t calculado (t_{calc}) foi menor (0,60) que o valor de t tabelado ($t_{tab \ 49GL} = 2,01$), com um nível de confiança de 95%, mostrando que o erro sistemático incluído no modelo pode ser considerado insignificante e ser desprezado.

A precisão do método proposto foi avaliada pelo cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade, a partir dos dados autoescalados [105]. A Tabela 15 apresenta os valores de repetitividade e reprodutibilidade para o ensaio da massa específica do método proposto e dos métodos normatizados (ASTM D1298 [112] e D4052 [97]), bem como os valores máximos permitidos de cada norma para este ensaio.

Os valores de repetitividade e reprodutibilidade usando o método proposto foram maiores que os obtidos a partir dos métodos normatizados (ASTM D1298 e D4052). Além disso, estes valores foram superiores aos valores máximos permitidos pelas ASTM D1298 e D4052. Apesar disso, quando se calculou o coeficiente de variação da repetitividade e reprodutibilidade para o método proposto (0,19 % e 0,23 %, respectivamente), notou-se que estes valores foram inferiores a 1 %, indicando que este modelo apresentou precisão satisfatória. Apesar da precisão do método proposto não ter sido melhor ou igual aos métodos de referência, este pode ser usado na avaliação da qualidade do óleo diesel. Isto porque, apesar do método do densímetro manual (ASTM D1298) apresentar menor precisão que o método do densímetro automático (ASTM D4052), ele é citado e usado pelo PMQC na análise da massa específica. O método manual (ASTM D1298) é executado a partir de um densímetro de vidro submerso em 1 litro de amostra e exprime resultados com até uma casa decimal. Já no método automático (ASTM D4052) a massa específica é obtida a partir da frequência de oscilação do tubo em U quando este é preenchido com a amostra. Este método exprime resultados com até duas casas decimais, diferente do método manual.

Para avaliar o ajuste dos dados, os valores de massa específica previstos pelo método proposto foram comparados aos valores de referência (Figura 29).

A Figura 29 mostra um elevado ajuste dos valores de referência e previstos (R maior que 0,99) tanto para os resultados da calibração (em preto) quanto da validação (em vermelho). Além disso, o coeficiente de correlação obtido é semelhante ao obtido por Sikora *et al.* (0,994) [115] na determinação da massa específica utilizando *PLS* e espectrometria no infravermelho próximo.

Tabela 15 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação da massa específica.

Parâmetro para avaliação da precisão	Valor (kg m ⁻³)
Repetitividade (método proposto)	1,59
Reprodutibilidade (método proposto)	1,98
Repetitividade (ASTM D4052 - experimental)	0,039
Reprodutibilidade (ASTM D4052 - experimental)	0,041
Repetitividade (ASTM D1298 - experimental)	0,086
Reprodutibilidade (ASTM D1298 - experimental)	0,25
Repetitividade máxima (ASTM D4052)	0,10
Reprodutibilidade máxima (ASTM D4052)	0,50
Repetitividade máxima (ASTM D1298)	0,50
Reprodutibilidade máxima (ASTM D1298)	1,20

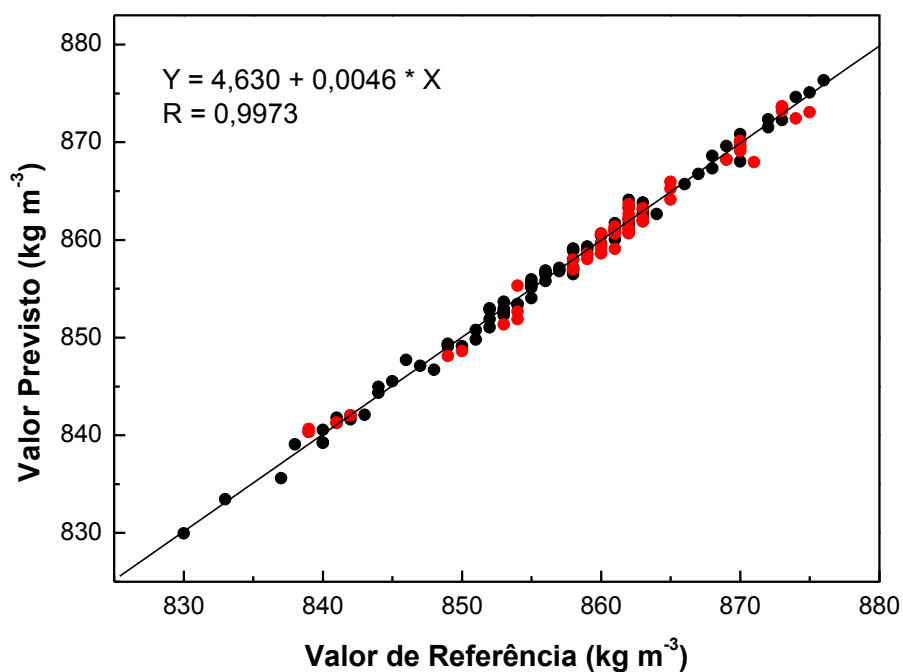


Figura 29 – Valor de referência *versus* valor previsto na determinação da massa específica do óleo diesel, do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

Neste estudo, observou-se que os diferentes perfis na curva de destilação não impediram a obtenção de baixo valor de *RMSEP*, comparados aos modelos da literatura [88,117], elevada correlação entre os valores de referência e previstos e precisão inferior ao máximo exigido por esta norma.

5.3.2.2 Viscosidade Cinemática

Da mesma maneira que nas previsões anteriores, a exatidão do método proposto foi avaliada pelo cálculo do *RMSEP*. A Tabela 16 demonstra que, apesar dos diferentes perfis de destilação das amostras de várias origens e tipos, o uso de curvas de destilação proporcionou um modelo com excelente desempenho e baixo *RMSEP* comparado aos modelos baseados em técnicas espectroscópicas usados na previsão da viscosidade cinemática.

Tabela 16 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão da viscosidade cinemática com calibração multivariada *PLS*.

Técnica Analítica	Combustível	RMSEP (mm ² s ⁻¹)	REF
Curvas de destilação	Óleo diesel	0,095	Método proposto
FT-IR, FT-NIR e FT-Raman	Óleo diesel	0,13 a 0,30	88
FT-NIR	Óleo diesel	0,23	116
FT-NIR	Óleo diesel	1,3	117

Os resultados dos métodos ASTM D445 e o proposto foram comparados utilizando o teste t, para a avaliação dos erros sistemáticos. O valor de t_{calc} (1,14) obtido para o método proposto foi menor que o $t_{tab\ 49GL}$ (2,01), indicando que os erros sistemáticos envolvidos neste método são insignificantes e, por isso, podem ser desprezados.

A precisão do método proposto foi avaliada pelo cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade, a partir dos dados autoescalados [105]. Pela Tabela 17 pode-se observar que os valores de repetitividade e reprodutibilidade, obtidos pelo método proposto, são maiores que os valores calculados a partir da ASTM D445 e que os valores máximos permitidos para esta norma. Apesar disso, como discutido na previsão da massa específica, não se pode invalidar um método novo por ele não apresentar precisão equivalente ou menor ao método normatizado. Além disso, o método proposto apresentou valores de repetitividade e reprodutibilidade menores que os obtidos por Andrade *et al.* [118] (0,35 e $0,16 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente) utilizando FT-Raman e calibração multivariada PLS.

Tabela 17 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na previsão da viscosidade cinemática.

Parâmetro para avaliação da precisão	Valor (mm^2s^{-1})
Repetitividade (método proposto)	0,039
Reprodutibilidade (método proposto)	0,043
Repetitividade (método padrão)	0,002
Reprodutibilidade (método padrão)	0,009
Repetitividade máxima (método padrão)	0,004
Reprodutibilidade máxima (método padrão)	0,023

A Figura 30 apresenta a elevada correlação entre os valores reais e previstos (R maior que 0,99) e uma baixa dispersão dos pontos ao longo da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados. Além disso, este coeficiente de correlação é maior que o proposto por Sikora *et al.* (0,973) [115] na determinação da viscosidade utilizando PLS e espectrometria no infravermelho próximo.

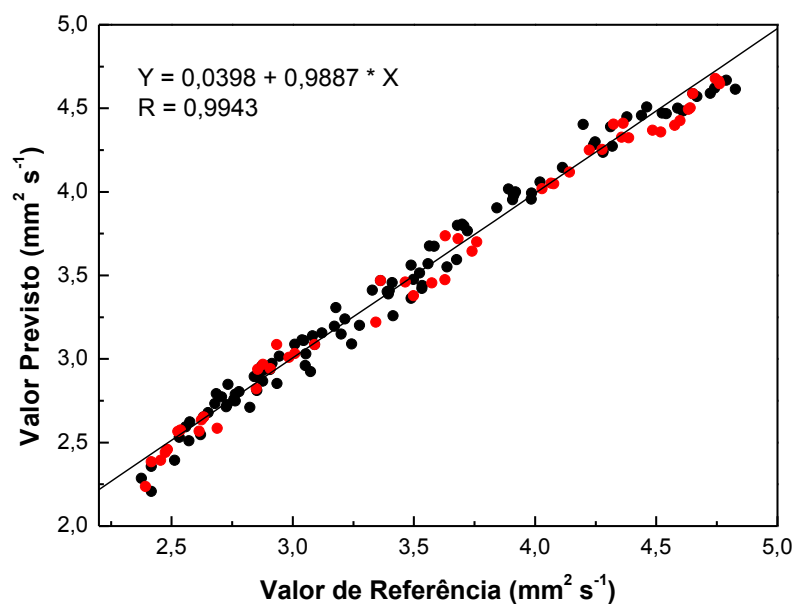


Figura 30 – Valor de referência *versus* valor previsto na previsão da viscosidade cinemática, para amostras do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

Foi possível determinar a viscosidade cinemática de amostras de óleo diesel com diferentes perfis na curva de destilação, com baixo valor de *RMSEP*, comparados aos modelos da literatura [88,93,117], elevada correlação entre os valores reais e previstos e precisão satisfatória.

5.4 Conclusão

As curvas de destilação obtidas pela ASTM D86 juntamente com a calibração multivariada PLS foram eficazes para prever propriedades importantes para o funcionamento do motor diesel: massa específica no intervalo de 830 a 876 kg m⁻³ e viscosidade cinemática na faixa de 2,39 a 4,83 mm² s⁻¹, independentemente da origem e do tipo do óleo diesel.

O método proposto apresentou excelente exatidão, com valores de *RMSEP* inferiores aos citados na literatura para outros modelos baseados em técnicas espectrométricas [88,93,117]. Além disso, os erros sistemáticos envolvidos neste método

foram insignificantes. Este método também apresentou valores de repetitividade e reprodutibilidade satisfatórios, sendo que para a viscosidade cinemática, o método proposto apresentou valores de repetitividade e reprodutibilidade inferiores ao obtido na literatura usando FT-Raman e calibração multivariada PLS [115].

O aproveitamento das curvas de destilação para prever dois parâmetros importantes na avaliação da qualidade do óleo diesel se mostrou útil na aceleração do processo analítico, reduzindo tempo e custos de análise.

Capítulo VI - Previsão de
propriedades físico-químicas
relacionadas à flamabilidade do
óleo diesel a partir das curvas de
destilação e calibração
multivariada PLS

6.1 Introdução

No motor diesel, diferente do motor por centelha, o combustível sofre auto-ignição, pois este é injetado no motor após a compressão do ar aspirado. O requisito mínimo para desencadeamento do processo de combustão é que a mistura comburente, neste caso óleo diesel e ar, esteja entre os limites de flamabilidade e, ao mesmo tempo, tenha sido submetida a uma fonte externa capaz de fornecer uma energia de ignição suficiente para que ela atinja uma temperatura superior à de auto-ignição [121]. Assim, o desempenho da ignição do combustível injetado no motor depende da taxa de reação, que formam radicais na ignição provenientes da excitação térmica das moléculas do combustível. Para o óleo diesel, os dois parâmetros usados para avaliar a flamabilidade do combustível são o ponto de fulgor e o número de cetano.

O ponto de fulgor é definido como sendo a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. Esta característica está ligada à flamabilidade do combustível e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. Assim, o ponto de fulgor não é um parâmetro importante para a combustão em motores, mas é muito usado como um parâmetro de segurança [113]. Além disso, este parâmetro pode ser usado na detecção da contaminação por materiais relativamente não voláteis ou não inflamáveis em amostras de combustível [17]. Um exemplo é a contaminação de óleo diesel com água, que é evidenciada pelo aumento no ponto de fulgor da amostra. O ensaio de ponto de fulgor pode ser feito usando três tipos de equipamentos: Tagliabue, Cleveland e Pensky Martens, operando em diferentes condições. Na Tabela 18 são destacados os tipos de vaso (fechado ou aberto) e de amostra que podem ser usados, faixa de temperatura de ebulição da amostra e, ainda, a norma técnica utilizada para tal.

Tabela 18 – Equipamentos, tipo de vaso, amostra, temperatura de ebulição e normas técnicas usadas para prever o ponto de fulgor usando diferentes equipamentos.

Equipamento	Tipo de vaso	Tipo de amostra	Temperatura de ebulição (°C)	Norma técnica
Derivados de petróleo				
Tagliabue	Fechado	(exceto óleos combustíveis)	-	ASTM D56
Cleveland	Aberto	Derivados de petróleo	69 a 400	ASTM D92
Pensky Martens	Fechado	Derivados de petróleo e biodiesel	40 a 360	ASTM D93

Pela Tabela 18 pode-se observar que cada equipamento opera para a determinação do ponto de fulgor de diferentes amostras, em diferentes condições experimentais. Para o ensaio do ponto de fulgor, conforme a ASTM D93, uma chama padrão é aplicada em uma amostra de óleo diesel colocada em um vaso fechado e submetida a aquecimento controlado, até que os vapores gerados se inflamem, o que é detectado por um rápido lampejo (*"flash point"*) [99].

Outro parâmetro relacionado à flamabilidade do óleo diesel é o número de cetano. Este parâmetro mede a qualidade de ignição do combustível para a máquina Diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. A qualidade de ignição é quantificada a partir da medida do atraso de ignição, ou seja, o período compreendido entre o tempo de injeção e o início da combustão (ignição) do combustível. Um combustível com um número de cetano inferior ao da faixa de regulagem do sistema de injeção apresenta um elevado atraso de ignição, o que poderá provocar danos mecânicos e perda de potência. Assim, um combustível com baixa qualidade de ignição requer um aumento na taxa de compressão [113]. Combustíveis com alto teor de hidrocarbonetos parafínicos apresentam elevado número de cetano, enquanto que produtos ricos em

hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. Devido a isto, na determinação desta característica, o desempenho do óleo diesel em motores padrão é comparado com o desempenho de uma mistura do cetano e do α -metilnaftaleno, em condições de operação padrão, segundo a ASTM D613 [122]. Este ensaio é realizado a partir da variação da taxa de compressão do motor para a amostra e para os dois combustíveis de referência de modo a se obter um atraso de ignição específico, permitindo por interpolação obter o número de cetano em termos de taxa de compressão [122].

Quando o ensaio do número de cetano não pode ser realizado, como por exemplo, quando a quantidade de amostra é muito pequena, ou na falta de equipamento, pode-se usar o índice de cetano. O cálculo deste parâmetro físico-químico é efetuado a partir de uma equação de quatro variáveis, as quais estão envolvidas a densidade a 15 °C e as temperaturas de destilação equivalentes a 10, 50 e 90% do volume recuperado, segundo a ASTM D4737 [100]. Esta fórmula empírica foi desenvolvida para combustíveis comerciais baseados na análise de aproximadamente 1200 amostras de óleo diesel [113]. Assim, o índice de cetano cai conforme aumenta a densidade (ou seja, quando a fração de craqueamento de produtos com ligações duplas ou aromáticos aumenta) e o índice de cetano diminui com o crescimento de compostos com alto ponto de ebulição (quando o comprimento da cadeia das moléculas aumentam). Esta fórmula foi alterada algumas vezes para refletir as mudanças em longo prazo nas estruturas da refinaria e dos componentes do óleo diesel. No entanto, esta fórmula é menos adequada para os componentes individuais de combustível. Da mesma forma, não se pode especificar o número de cetano dos combustíveis com melhoradores de ignição. Assim, a imprecisão da fórmula empírica (em especial a não inclusão de combustíveis contendo melhoradores de ignição) e a ampla disseminação da medição do número de cetano resultaram em variações entre o número de cetano e o índice de cetano de até três unidades [113]. O índice de cetano é uma característica que exerce influência direta no funcionamento dos motores, por isso, baixos valores deste parâmetro acarretam em dificuldade de partida a frio e formação de depósitos nos pistões.

Estes métodos normatizados usados para prever parâmetros físico-químicos relacionados à flamabilidade apresentam desvantagens, como elevado gasto de amostra (para o número de cetano se gasta cerca de 500 mL de amostra por ensaio), elevados custos de implementação e manutenção de equipamentos (o motor padrão custa em média US\$ 500 mil), além de serem demorados. Assim, métodos alternativos, para a determinação do número de cetano, do ponto de fulgor e do índice de cetano, vêm sendo propostos na literatura associando diferentes técnicas analíticas a ferramentas quimiométricas como SMLR [115], PLS [116-118,88], PCR [117] e Calibração Multivariada Genética [119].

Sikora *et al.* [115] usaram espectros de infravermelho próximo e SMLR na previsão de diferentes propriedades físico-químicas do óleo diesel. Para o índice de cetano, os autores encontraram um valor de *SEP* de 2,48 °C e um coeficiente de correlação entre os valores reais e previstos de 0,944, utilizando comprimentos de onda no intervalo entre 1695 e 1915 nm.

Fodor *et al.* [116] estimaram parâmetros físico-químicos como ponto de fulgor e índice de cetano de amostras de óleo diesel e querosene de aviação utilizando espectroscopia no infravermelho associada a PLS. Os modelos criados apresentaram, em alguns casos como no índice de cetano e no ponto de fulgor, elevados valores de *RMSEP* 1,3 e 4,0 °C, respectivamente.

Soyemi *et al.* [18] utilizaram a espectroscopia de infravermelho próximo associada às ferramentas quimiométricas PCR e PLS para a determinação diferentes parâmetros físico químicos, inclusive do número de cetano. Para este, os valores de *RMSEP* obtidos foram de 0,70 e 1,23 °C utilizando PCR e PLS, respectivamente.

Seis importantes parâmetros físico-químicos do querosene de aviação, inclusive ponto de fulgor, foram determinados por Andrade *et al.* [118] pela combinação de FT-Raman e PLS. No modelo criado para a previsão do ponto de fulgor, cinco variáveis latentes foram capazes de capturar de mais de 99% da informação, resultando em valores de *RMSEP* de 1,9 °C e de repetitividade e reprodutibilidade de 2,4 e 3,5, respectivamente.

Santos Jr. *et al.* [88] determinaram alguns parâmetros físico-químicos usados na avaliação da qualidade do óleo diesel, inclusive índice de cetano, utilizando a análise por redes neurais associadas à técnica vibracional como FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared spectroscopy with Attenuated Total Reflectance configuration), FTNIR e FT-Raman. Para o índice de cetano, o menor valor de *RMSEP* (0,58 °C) foi o obtido com a técnica FT-Raman.

A determinação de alguns parâmetros de análise do óleo diesel, incluindo o número de cetano, foi feita por Ozdemir [119] utilizando calibração multivariada genética associada à espectroscopia de infravermelho próximo, que obteve valores de *SEC* (Erro Padrão de Calibração, do inglês *Standard Error of Calibration*) e *SEP* de 1,31 e 2,11 °C, respectivamente.

A fim de simplificar e acelerar o processo analítico para o óleo diesel durante procedimentos de inspeção ou de produção, este estudo propõe o aproveitamento da curva de destilação (ensaio de rotina importante para a avaliação da qualidade do óleo diesel) para a previsão dos valores de ponto de fulgor e índice de cetano associado à calibração multivariada, usando o método dos mínimos quadrados parciais (PLS).

6.2 Parte Experimental

Para a previsão do ponto de fulgor e do índice de cetano foi usado um total de 300 amostras de óleo diesel, de cinco refinarias e dois tipos. Estas amostras foram coletadas dentro do PMQC e apresentaram um intervalo de 34,3 a 74,3 °C de ponto de fulgor e 41,2 a 50,8 de índice de cetano.

Para cada propriedade prevista, utilizou-se 150 amostras, sendo que estas amostras foram divididas, usando o algoritmo *Kennard-Stone* [103], em dois subconjuntos sendo 100 amostras para a calibração e as 50 restantes para a validação. Foram usados conjuntos amostrais diferentes, pois não foi possível obter um conjunto único que tivesse amplas faixas de ponto de fulgor e índice de cetano.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Construção do modelo de calibração

A escolha do número de variáveis latentes para esta determinação foi feita de maneira análoga às previsões da massa específica e da viscosidade cinemática (item 5.3). A Figura 31 mostra os valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão do ponto de fulgor e do índice de cetano do óleo diesel.

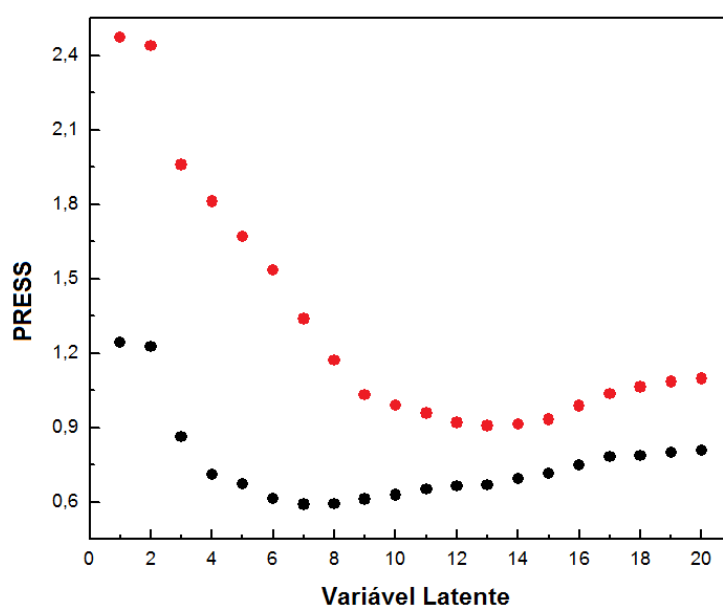


Figura 31 – Valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão do ponto de fulgor (●) e do índice de cetano (●) do óleo diesel.

Pela Figura 31, pode-se observar que os menores valores de *PRESS*, para ponto de fulgor, estão relacionados às variáveis latentes no intervalo de 9 a 17 enquanto que para índice de cetano, a faixa de 5 a 12 variáveis latentes. O teste F aplicado a estes valores de *PRESS* indicou que os modelos devem ser construídos usando nove variáveis latentes para ponto de fulgor e seis para índice de cetano, para se obter modelos com elevado poder preditivo. Estas nove variáveis latentes apresentaram 99,9% de variância explicada em *X* e 99,6% em *y*. Já as seis variáveis latentes usadas na previsão do índice de

cetano, capturaram 99,9% da variância explicada em **X** e 98,5% em **y**.

Como na previsão da massa específica e da viscosidade cinemática, foram testados dois tipos de pré-processamentos nos dados originais. As Figuras 32 e 33 mostram que os pré-processamentos modificaram o perfil das curvas de destilação, ressaltando as diferenças das amostras de acordo com o ponto de fulgor e o índice de cetano. Pode-se observar uma discrepância entre as curvas médias dos dados originais e dos dados centrados na média e autoescalados (Figura 32), em comparação com as curvas médias do índice de cetano (Figura 33). Esta diferença está relacionada à influência da amplitude dos valores das propriedades físico-químicas. Assim, o ponto de fulgor que apresentou uma maior amplitude de valores (34 a 74°C) teve uma maior diferenciação nas curvas centradas na média e autoescaladas em comparação ao índice de cetano (40 a 52). Após a avaliação das curvas de destilação médias de cada propriedade físico-química, calculou-se o *RMSEC* para cada pré-processamento, nas previsões do ponto de fulgor e índice de cetano (Tabela 19).

Tabela 19 – Valores de *RMSEC* para diferentes tipos de pré-processamento na previsão do ponto de fulgor (PF) e do índice de cetano (IC).

<i>Préprocessamento</i>	<i>PF (°C)</i>	<i>IC</i>
Centrado na média	0,68	0,32
Autoescalado	0,58	0,29
Dados originais	2,18	0,33

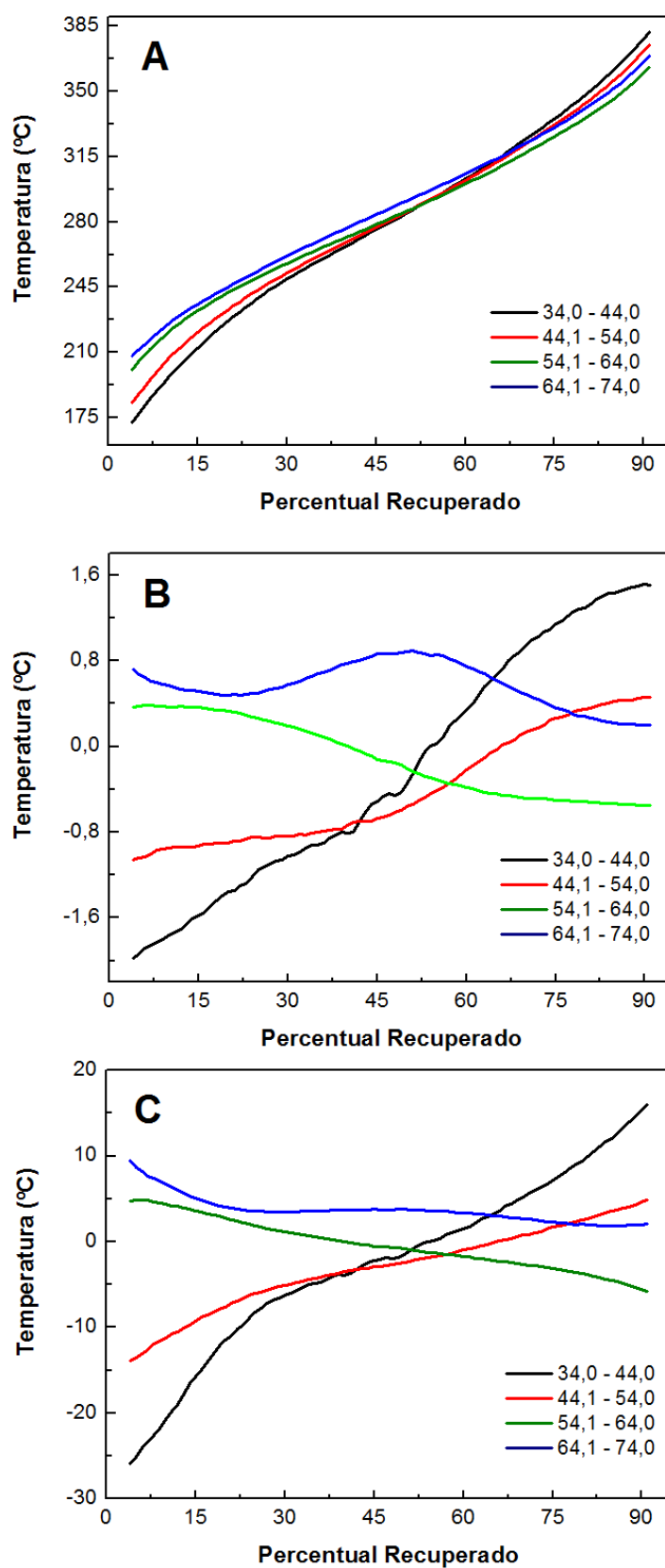


Figura 32 – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de ponto de fulgor. (A) dados originais, (B) autoescalados e (C) centrados na média.

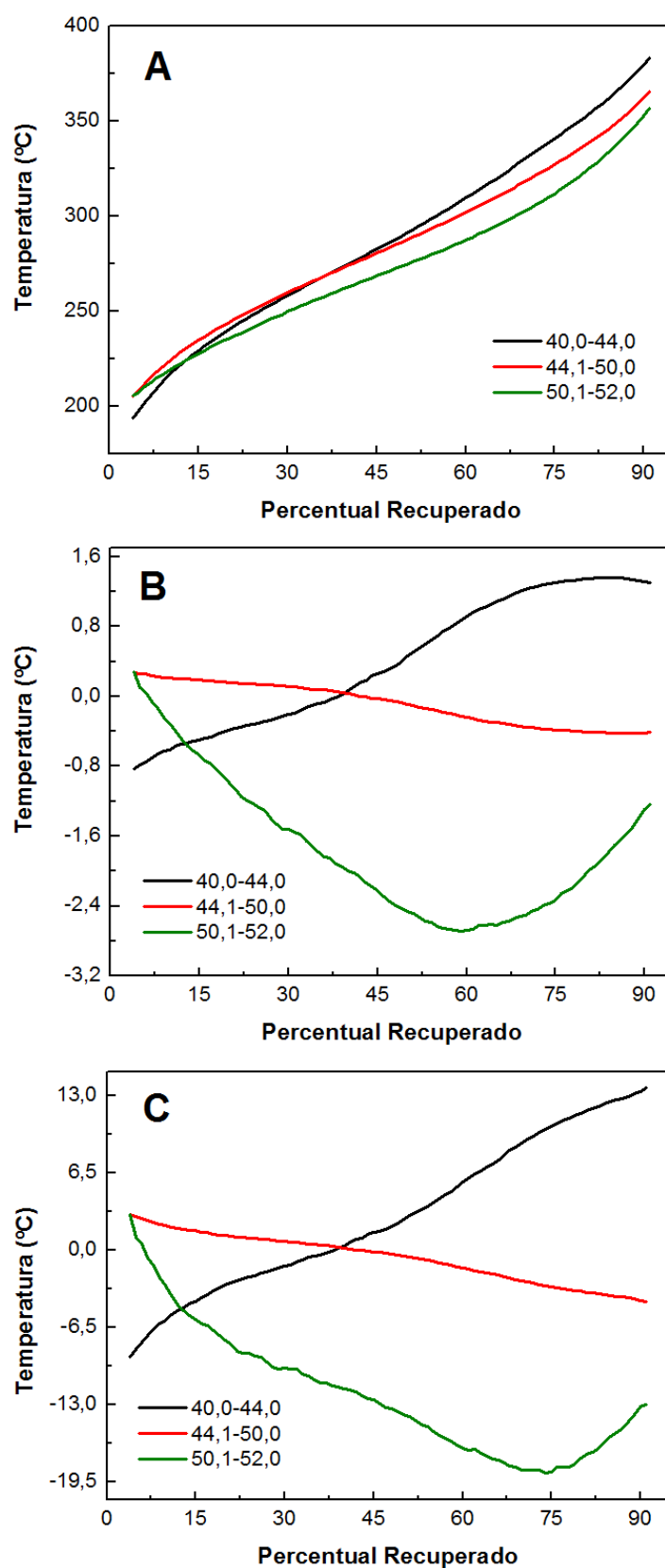


Figura 33 – Curvas de destilação médias em diferentes faixas de índice de cetano. (A) dados originais, (B) autoescalados e (C) centrados na média.

A Tabela 19 mostra que, para a propriedade de ponto de fulgor, todos os pré-processamentos testados resultaram em valores de $RMSEC$ semelhantes. Tal fato foi comprovado pelo teste F a 95% de confiança com F_{calc} (1,37) inferior ao $F_{tab\ 90GL}$ (1,42). Já para o índice de cetano, todos os valores de $RMSEC$ foram semelhantes, com valores de F_{calc} (1,22, 1,29 e 1,06) inferiores ao de $F_{tab\ 93GL}$ (1,41). Apesar dos pré-processamentos apresentarem valores de $RMSEC$ semelhantes (a 95% de confiança), escolheu-se o autoescalamiento por ter apresentado o menor valor.

Após a construção do modelo de calibração e escolha do pré-processamento adequado, construiu-se o gráfico dos pesos para o modelo de previsão do ponto de fulgor (Figura 34) e índice de cetano (Figura 35).

Para o ponto de fulgor (Figura 34), a primeira variável latente (VL1) forneceu 50,4% da variância total em $\mathbf{X}$, enquanto a segunda (VL2) apresentou 45,1%.

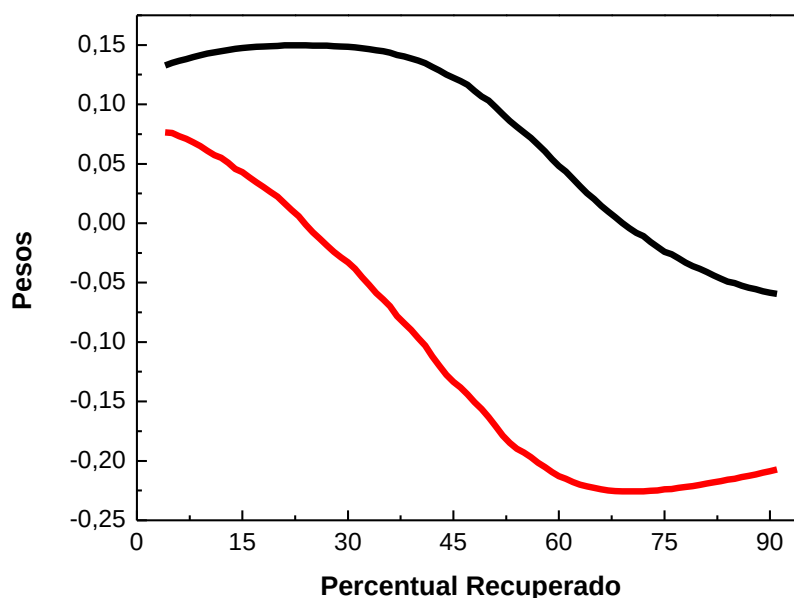


Figura 34 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do ponto de fulgor do óleo diesel. (—) VL1 e (—) VL2.

A Figura 34 mostra que o intervalo de 4 a 40 %(v/v) na curva de destilação apresentou o maior peso, com contribuição positiva, na primeira variável latente e o intervalo

de 60 a 91 % do volume recuperado apresenta maior importância, com contribuição negativa, na segunda variável latente. Estas observações podem ser explicadas com a análise da Figura 32A que corresponde a curvas de destilação média para quatro intervalos de ponto de fulgor.

Para o intervalo de maior peso para a primeira variável latente (início da destilação) observa-se que o ponto de fulgor aumenta à medida que as temperaturas iniciais aumentam. Este fato ocorre devido à alta dependência deste parâmetro físico-químico com o teor de hidrocarbonetos leves [17], ou seja, quanto maior a quantidade de hidrocarbonetos leves, como as n-parafinas, menor será o ponto de fulgor do combustível, visto que estes são responsáveis pela formação dos primeiros vapores que queimam com a aplicação de uma chama.

Para o intervalo de maior peso na construção da segunda variável latente (final da destilação) notou-se que, diferentemente do início da destilação, o ponto de fulgor diminui à medida que a temperatura aumenta (Figura 32A). Nesta faixa de destilação do óleo diesel tem-se uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa e hidrocarbonetos aromáticos mais estáveis, como por exemplo, os que contêm três anéis aromáticos (como o fenantreno), dois anéis aromáticos ligados a um átomo de enxofre (dibenzotiofenos) ou de nitrogênio (carbazóis) [123]. Esta mistura, diferentemente da mistura de hidrocarbonetos presentes no início da destilação, apresenta um comportamento não ideal segundo a Lei de Raoult [124], devido à complexidade dos hidrocarbonetos envolvidos. Por isso, ao contrário do que era esperado, à medida que a temperatura desta mistura em cada fração de destilação aumenta, o ponto de fulgor diminui.

O gráfico de pesos obtido na previsão do índice de cetano apresentou comportamento semelhante ao obtido na previsão do ponto de fulgor (Figura 35).

A primeira variável latente apresentou um percentual de variância explicada em **X** de 35,4 %, enquanto que para a segunda este percentual foi de 62,1 %. Para a primeira variável latente, o intervalo de maior peso, com contribuição negativa, foi o equivalente a 60 a 91 % de volume recuperado, enquanto que para VL2, o intervalo mais importante, com

contribuição positiva, foi o de 4 a 40 % (v/v) (Figura 35), análogo à previsão do ponto de fulgor. Estas observações podem ser explicadas com a análise da Figura 33A, que corresponde a curvas de destilação médias para três intervalos de índice de cetano.

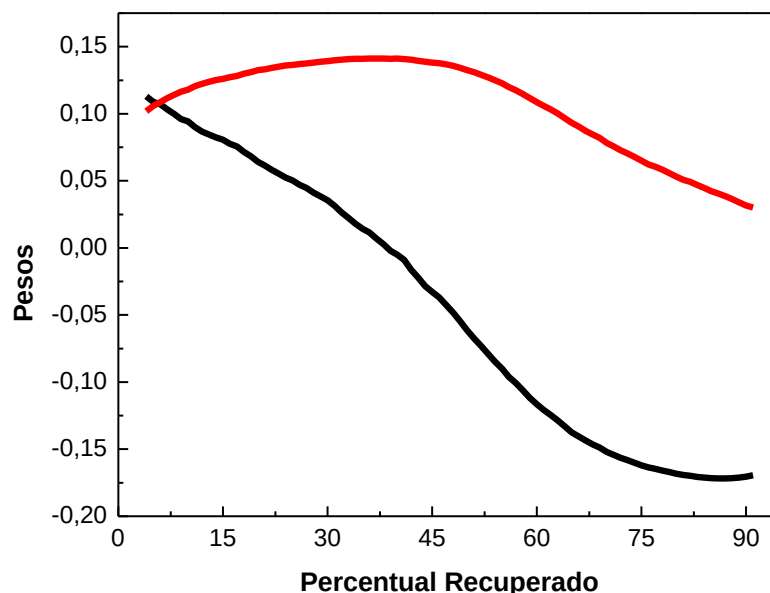


Figura 35 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do índice de cetano. (—) VL1 e (—) VL2.

Observa-se na Figura 33A que, a partir da temperatura correspondente a 60% de volume recuperado, o índice de cetano diminui à medida que a temperatura aumenta. Este fato está relacionado à queima do óleo diesel no motor visto que o atraso de ignição é dependente da composição molecular do combustível [125]. Isto porque um óleo diesel com baixo índice de cetano ao ser injetado no motor demorará mais a ser queimado na câmara de combustão e, por consequência, apresentará um atraso de ignição maior. Deste modo, hidrocarbonetos complexos (como os aromáticos) apresentam um atraso de ignição mais longo que os hidrocarbonetos leves (como as n-parafinas), pois os compostos aromáticos produzem estruturas mais estáveis e por isso necessitam de uma maior temperatura e pressão para incendiar [113].

Além da avaliação do tipo de pré-processamento, da escolha do número de variáveis latentes e dos gráficos dos pesos, para se obter um modelo apto a prever novas amostras é necessário validá-lo.

6.3.2 Avaliação do método proposto

6.3.2.1 Ponto de Fulgor

Como na previsão dos da massa específica e da viscosidade cinemática do óleo diesel, a exatidão do método proposto foi avaliada pelo cálculo do *RMSEP*. A Tabela 20 apresenta um baixo valor de *RMSEP* quando comparado aos descritos na literatura [116,118]. Os valores de *RMSEP* obtidos a partir da literatura (Tabela 20) indicaram que o modelo de calibração baseado em curvas de destilação apresentou um excelente desempenho, mesmo usando amostras de diferentes tipos e origens, com perfis diferenciados na curva de destilação.

Tabela 20 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão do ponto de fulgor com calibração multivariada PLS.

Técnica Analítica	Combustível	RMSEP (°C)	REF
Curvas de destilação	Óleo diesel	0,69	modelo proposto
FT-IR	Combustível destilado médio	4,0	85
FT-Raman	Querosene de aviação	1,9	86

Um teste para avaliação da presença de erros sistemáticos (bias) foi realizado comparando-se os resultados do modelo de validação obtidos pelo método proposto, com aqueles obtidos por meio do método ASTM D93, usando o teste t. Neste teste, para cada amostra, é realizada uma medida, em cada método no qual o teste será usado [47]. O valor

de t calculado (t_{calc}) foi menor (1,87) que o valor de t tabelado ($t_{tab\ 49GL}$) (2,01), com um nível de confiança de 95%, mostrando que o erro sistemático incluído no modelo pode ser considerado insignificante, e ser desprezado.

A precisão do método proposto foi avaliada pelo cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade, a partir dos dados autoescalados [105]. Pela Tabela 21 pode-se observar que os valores de repetitividade e reprodutibilidade, obtidos para método proposto, são menores que os valores máximos permitidos descritos pela ASTM D93 [99]. Entretanto, quando a precisão do valor experimental obtido pela ASTM D93 foi comparada à precisão do método proposto, observou-se que a ASTM D93 apresentou valores de repetitividade e reprodutibilidade menores que o método da curva de destilação associada ao PLS.

Tabela 21 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação do ponto de fulgor do óleo diesel.

Parâmetro para avaliação da precisão	Valor (°C)
Repetitividade (método proposto)	1,72
Reprodutibilidade (método proposto)	2,40
Repetitividade (ASTM D93 - experimental)	0,43
Reprodutibilidade (ASTM D93 - experimental)	0,73
Repetitividade máxima (ASTM D93)	1,73
Reprodutibilidade máxima (ASTM D93)	4,22

Além disso, o método proposto apresentou valores de repetitividade e reprodutibilidade menores que os obtidos por Andrade *et al.* [118] (2,4 e 3,5, respectivamente) usando FT-Raman e calibração multivariada PLS.

As retas que melhor se ajustam aos valores de referência e aos previstos pelo método proposto, dos conjuntos de calibração e validação, foram calculadas e dispostas na Figura 36.

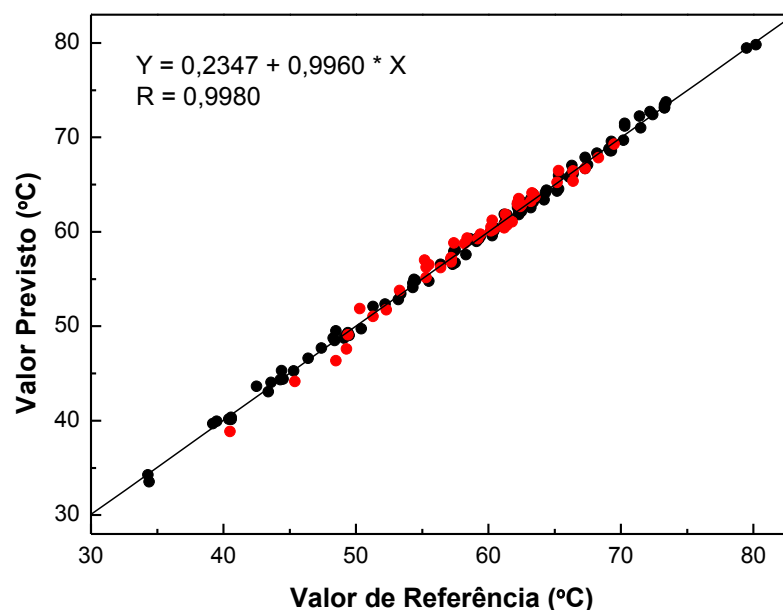


Figura 36 – Valor de Referência *versus* Valor Previsto na determinação do ponto de fulgor do óleo diesel, para amostras do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

Pela Figura 36, observa-se um bom ajuste entre os valores de referência e previstos dos conjuntos de calibração (em preto) e validação (em vermelho) (R maior que 0,99), com uma baixa dispersão dos pontos ao longo da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados.

Com estes resultados pode-se concluir que o modelo PLS para a previsão do ponto de fulgor usando curvas de destilação apresentou um excelente desempenho, com baixo *RMSEP* comparado à literatura [85,86], elevada correlação entre os valores reais e previstos e valores de repetitividade e reprodutibilidade inferiores aos máximos exigidos por esta norma, mesmo usando amostras de várias origens e tipos.

6.3.2.2 Índice de Cetano

Da mesma maneira que na determinação do ponto de fulgor, a exatidão do método proposto foi avaliada pelo cálculo do *RMSEP*. A Tabela 22 mostra que o valor de

RMSEP obtido pelo método proposto foi menor que os valores descritos na literatura [88,116].

Tabela 22 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas e combustíveis usados na previsão do índice de cetano com calibração multivariada PLS.

Técnica Analítica	Combustível	RMSEP	REF
Curvas de destilação	Óleo diesel	0,30	Método proposto
FT-IR	Óleo diesel	0,71	88
FT-IR	Combustível destilado médio	1,3	116

Os valores de *RMSEP* obtidos a partir da literatura (Tabela 22) indicaram que o modelo de calibração construído a partir de curvas de destilação apresentou um excelente desempenho, apesar dos perfis distintos nas curvas de destilação ocasionadas pelas amostras de várias origens e tipos.

De maneira análoga ao item 6.3.2.1, os resultados dos métodos ASTM D4737 e o proposto foram comparados utilizando o teste t, para a avaliação dos erros sistemáticos. O valor de t_{calc} (0,41) obtido para o método proposto foi menor que o $t_{tab\ 49GL}$ (2,01), indicando que os erros sistemáticos envolvidos neste método são insignificantes e, por isso, podem ser desprezados.

Como nas demais previsões, a precisão do método proposto foi avaliada pelo cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade [105]. A ASTM D4737, que descreve o cálculo do índice de cetano, não apresenta valores máximos permitidos para repetitividade e reprodutibilidade, apenas relata que a precisão é dependente do valor original da massa específica e das temperaturas de destilação que entram no cálculo do índice de cetano [100]. Desta forma, os valores de repetitividade e reprodutibilidade obtidos pelo método proposto não puderam ser comparados a limites máximos permitidos na determinação do

índice de cetano pelo método normalizado. Apesar dos valores de repetitividade e reprodutibilidade para o método proposto (0,40 e 0,45, respectivamente) serem superiores aos obtidos a partir do ensaio baseado na ASTM D4737 (0,14 e 0,21, respectivamente), pode-se considerar que o método proposto apresentou valores satisfatórios, com coeficientes de variação (0,87% e 0,98%, respectivamente) inferiores a 1%.

Pela Figura 37 observa-se uma elevada correlação entre os valores de referência e previstos (R maior que 0,99) e uma baixa dispersão dos pontos ao longo da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados.

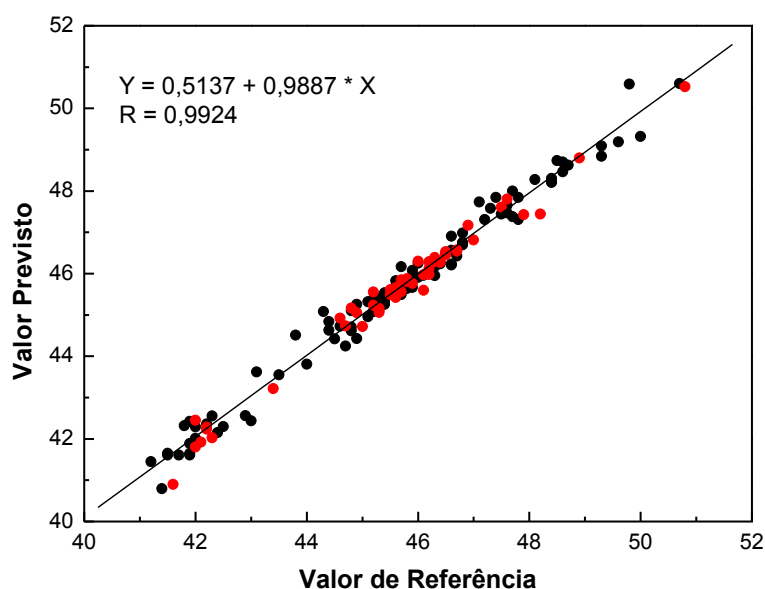


Figura 37 – Valor Real versus Valor Previsto na determinação do índice de cetano, para amostras do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

Além disso, pode-se notar que este valor foi maior que o obtido por Sikora *et al.* (0,944) [113] utilizando espectros de infravermelho próximo e a Regressão Linear Múltipla “Stepwise”.

Com estes resultados pode-se concluir que o modelo *PLS* para a previsão do índice de cetano usando curvas de destilação apresentou um excelente desempenho, com baixo *RMSEP* comparado à literatura [88,116], elevada correlação entre os valores reais e previstos, com exatidão semelhante ao método ASTM D4737 e repetitividade e reprodutibilidade inferiores a 1%, mesmo usando amostras de várias origens e tipos.

6.4 Conclusão

Curvas de destilação obtidas pela ASTM D86 juntamente com a calibração multivariada PLS foram eficazes para prever o ponto de fulgor no intervalo de 34,3 a 74,3 °C e o índice de cetano na faixa de 41,2 a 50,8, independente da refinaria e do tipo.

Os valores de *RMSEP* obtidos na previsão do ponto de fulgor e do índice de cetano foram inferiores aos publicados na literatura para modelos baseados em técnicas de espectrométricas [88,116]. Isto significa que os modelos construídos a partir de curvas de destilação são eficientes e que apresentaram bom ajuste dos valores de referência e dos valores previstos pelos modelos *PLS*, com uma baixa dispersão dos pontos ao longo da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados. Além disso, os erros sistemáticos envolvidos neste método foram insignificantes.

Os valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação do ponto de fulgor utilizando curvas de destilação e *PLS* foram maiores que os obtidos experimentalmente aplicando-se o método ASTM D93, porém eles foram inferiores aos limites máximos permitidos por esta norma. Já os valores de repetitividade e reprodutibilidade na determinação do índice de cetano utilizando curvas de destilação e *PLS* foram maiores que os obtidos aplicando-se o método ASTM D4737.

A análise dos gráficos dos pesos indicou que todas as variáveis usadas neste estudo foram importantes para a construção do modelo *PLS*. Além disso, diferente do que era esperado (que o ponto de fulgor só depende das frações iniciais de destilação), este também confirmou que as frações pesadas também foram significativas para prever o ponto de fulgor.

O uso de curvas de destilação associado à calibração multivariada para prever os parâmetros demonstrou ser útil para acelerar o processo de análise, reduzindo tempo e custos, visto que a curva de destilação já é um ensaio presente no escopo do laboratório.

Capítulo VII - Previsão do teor de biodiesel no óleo diesel a partir de curvas de destilação e calibração multivariada PLS

7.1 Introdução

O biodiesel, combustível derivado de fontes renováveis, é obtido por meio da transesterificação de óleos vegetais (ou outros materiais que apresentam uma grande quantidade de triacilglicerídeos, como gordura animal ou óleo de fritura) com monoalcoóis para gerar o monoalquilester correspondente [126].

No Brasil, existem dezenas de espécies vegetais que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, tais como soja, mamona, dendê, girassol e palma, dentre outras, além de gorduras de origem animal como o sebo bovino e o óleo de peixe. A Figura 38 mostra que destas matérias primas, a soja é a mais usada na produção de biodiesel, com aproximadamente 85% da produção do óleo [13].

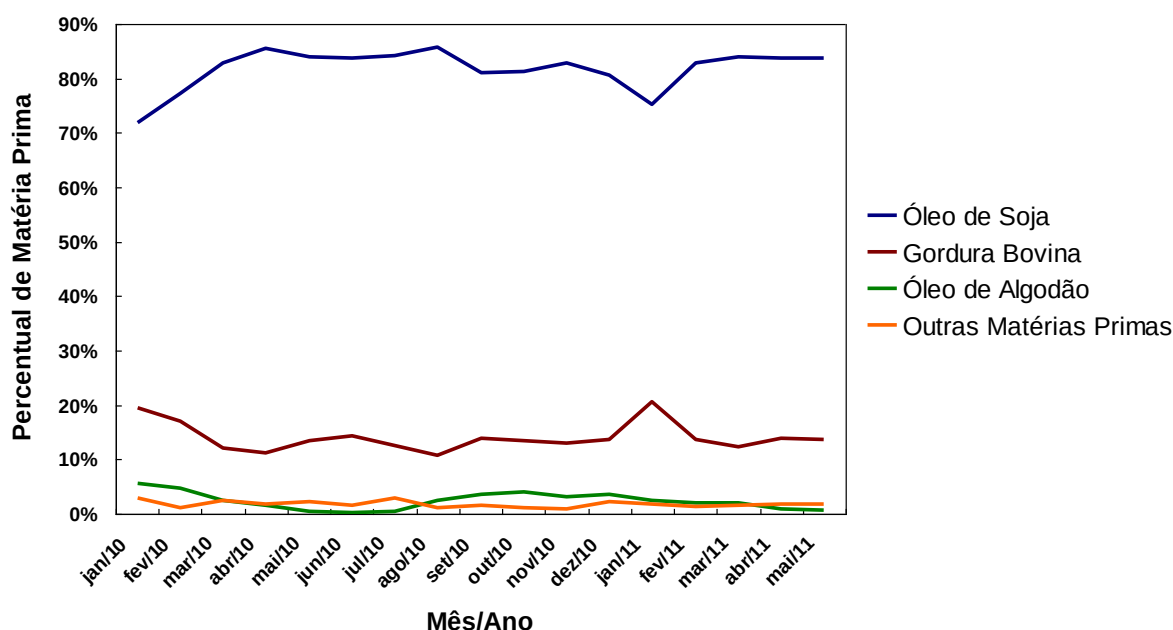


Figura 38 - Principais matérias-primas usadas na produção de biodiesel de janeiro de 2010 a maio de 2011.

As vantagens de utilização desse combustível alternativo, além do fato de ser renovável, são a menor quantidade de emissões, principalmente enxofre, sua biodegradabilidade e, por ser originário da biomassa, não contribuir para a elevação do nível

de carbono na atmosfera, diminuindo o efeito estufa. Além disso, o biodiesel não é perigoso para a manipulação (ponto de fulgor acima de 110 °C) e apresenta uma lubricidade maior que o óleo diesel, o que lhe confere baixas emissões de poluentes, com um desempenho adequado do motor [22].

A introdução do biodiesel na matriz energética do Brasil se deu em 2005, a partir da Lei nº 11.097/05. Esta lei estabelece percentuais mínimos que devem ser adicionados no óleo diesel, bem como o monitoramento da inserção deste combustível no mercado. No período de 2005 a 2007 a adição de 2% de biodiesel ao diesel, denominada mistura B2, foi facultativa. A partir de 2008, esta mistura se tornou obrigatória sendo que, neste mesmo ano, este percentual aumentou para 3%. Em 2009, houve o aumento do percentual de biodiesel na mistura com óleo diesel para 4% e, em janeiro de 2010, a ANP determinou o uso da mistura de 5% de biodiesel ao diesel, denominada B5 [13].

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o país. Além da redução da dependência do diesel importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras foram beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel [13].

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros [13].

O biodiesel pode ser considerado como um excelente aditivo para o óleo diesel, visto que ele pode desempenhar o papel do enxofre, o de garantir a lubricidade do óleo diesel. As propriedades lubrificantes do óleo diesel são importantes para os equipamentos de injeção do combustível, tais como a bomba injetora. Combustíveis com baixa lubricidade

aumentam o desgaste do motor e reduzem a vida útil de seus componentes [13].

O método de referência disponível para a determinação do teor de biodiesel na mistura B5 se baseia na norma européia EN 14078 [102]. Neste método, o material de referência (biodiesel) é diluído em um solvente livre de ácidos graxos (como por exemplo, ciclohexano), e as concentrações destas soluções são comparadas com a altura da banda de intensidade máxima referente à carbonila de ésteres ($1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$), para a construção da curva analítica. Para a determinação do teor de biodiesel nas amostras, diluições são realizadas (quando necessário) e a leitura referente ao pico máximo (referente à carbonila de ésteres) é comparada a curva analítica [102].

A principal desvantagem deste método está na possibilidade de sobreposição de picos quando se tem uma mistura de biodiesel, o que compromete a resolução espectral [127]. Assim, métodos de calibração multivariada têm sido usados para simplificar a complexa matriz de dados químicos, que é gerada pela espectroscopia no infravermelho [22,91,128]. Outras técnicas também foram usadas com este mesmo propósito, como a RMN (Ressonância Magnética Nuclear) de próton [70,71] e a cromatografia gasosa [129].

Pimentel *et al.* [22] desenvolveram modelos multivariados de calibração baseados na espectroscopia MIR e NIR para determinar o teor de biodiesel em misturas diesel/biodiesel, considerando a presença de óleos vegetais de diferentes oleaginosas. Depois de aplicado o teste F nos modelos de calibração PLS, esses modelos mostraram a mesma eficiência para ambas as regiões estudadas, com valores de *RMSEP* de 0,25 e 0,18 %(v/v).

O uso da espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR e FT-NIR) para desenvolver modelos de calibração PLS para a previsão do teor de biodiesel em misturas diesel/biodiesel foi proposto por Oliveira *et al.* [91]. Dois grupos de amostras foram avaliados sendo que o primeiro (G1) foi feito com um tipo de biodiesel, enquanto que o segundo (G2) foi obtido pela mistura de biodiesel de soja, de dendê e de babassu. Para G1, foram obtidos *RMSEP* de 0,20 e 0,06 %(m/m), para as técnicas FTIR-ATR e FT-NIR, respectivamente. Já em G2, os valores de *RMSEP* variaram de 0,26 a 0,36 %(m/m) e 0,33 a 0,57 %(m/m),

dependendo do tipo de biodiesel e para as técnicas FTIR-ATR e FT-NIR, respectivamente.

Ferrão *et al.* [128] determinaram o teor de biodiesel em amostras de óleo diesel, no intervalo de 0,2 a 30,0 % (v/v) usando espectroscopia no infravermelho e PLS. Várias seleções de variáveis foram propostas, no entanto, o menor valor de *RMSEP*, 0,16 (%v/v), foi obtido quando foram usadas quatro regiões do espectro de infravermelho, que correspondem às absorções características do biodiesel e do óleo diesel.

O teor de biodiesel em amostras de óleo diesel, no intervalo de 0,5 a 30,0 % (v/v), foi previsto por Monteiro *et al.* [70] usando RMN de próton, PLS e PCR. Dois tipos de biodiesel (mamona e soja) foram usados em um conjunto de calibração contendo 40 amostras. Dependendo da região do espectro usada, foram obtidos três modelos PLS que foram construídos com 3 a 4 variáveis latentes, com percentual de variância explicada de 83,4 a 87,6%. Os valores de *RMSEP* variaram de 0,50 a 0,83 % (v/v) dependendo da região do espectro escolhido.

Monteiro *et al.* [71] determinaram o teor de óleos e de biodiesel em óleo diesel usando RMN de próton e PLS. Para a esta determinação, três variáveis latentes foram utilizadas em cada modelo, com um percentual de variância explicada acima de 68 %. Durante a calibração foram obtidos elevados coeficientes de correlação para previsão do teor de óleo e biodiesel, (0,9974 e 0,9951, respectivamente) e *RMSEC* (0,46 e 0,55 % (v/v), respectivamente). Já para a validação, os coeficientes de correlação foram de 0,9938 e 0,9882, e *RMSEP* de 0,68 e 0,82 % (v/v), na determinação do teor de óleo e biodiesel no diesel, respectivamente.

Pierce *et al.* [129] propuseram o uso da cromatografia gasosa e da regressão PLS para prever o teor de biodiesel no óleo diesel. Este modelo apresentou um coeficiente de determinação de 0,99 e *RMSECV* de 0,79 % (v/v). Os autores consideraram que os valores obtidos mostram que biodiesel de diferentes fontes dificultou a determinação por este método.

Com o objetivo de simplificar e acelerar o processo analítico para o óleo diesel durante procedimentos de inspeção, este estudo propõe a previsão do teor de biodiesel

utilizando curvas de destilação (ensaio de rotina que é realizado para avaliar a qualidade do óleo diesel) associada à calibração multivariada, baseado na regressão dos mínimos quadrados parciais.

7.2 Parte Experimental

Para a avaliação do comportamento das curvas de destilação com a adição de biodiesel no óleo diesel usou-se óleo diesel A (sem biodiesel) S500 da REGAP e biodiesel de soja contendo 99,9 % (m/m) de ésteres. Misturas diesel/biodiesel foram feitas (em triplicata) na faixa de 0 a 80,0 % (v/v). Para o intervalo de 0 a 10,0 % (v/v) foram usados incrementos de 1,0 % (v/v). Já na faixa de 10,0 a 20,0 % (v/v) foram usados incrementos de 2,0 % (v/v). E, finalmente, para o intervalo de 20,0 a 80,0 % (v/v) foram utilizados incrementos de 10,0 % (v/v). Estas misturas foram submetidas à destilação, seguindo-se a ASTM D86 [98].

Para a previsão do teor de biodiesel, um total de 220 amostras, de cinco refinarias e dois tipos, foi usado. Estas amostras foram coletadas pelo PMQC e apresentaram um intervalo de teor de biodiesel de 0,4 a 7,1 % (v/v). Como o objetivo deste estudo foi determinar o teor de biodiesel no óleo diesel em uma faixa mais ampla, adicionou-se biodiesel em 84 amostras coletadas pelo PMQC (que já continha biodiesel), e estas amostras foram analisadas seguindo o método baseado na EN 14078 [102]. Com isso, o conjunto amostral usado para este trabalho apresentou valores de teor de biodiesel no intervalo de 0,4 a 20,0 % (v/v).

Uma separação no conjunto contendo 220 amostras (na faixa de 0,4 a 20,0 % (v/v)) foi necessária, o que pode ser visualizado no gráfico de escores da primeira e terceira componente principal (Figura 39). Assim, estas 220 amostras foram divididas em dois conjuntos, sendo que o primeiro (C1) apresentou a faixa de 0,4 a 9,6 % (v/v) (com um total de 150 amostras) e o segundo (C2) o intervalo de 9,8 a 20,0 % (v/v) de teor de biodiesel (com um total de 70 amostras).

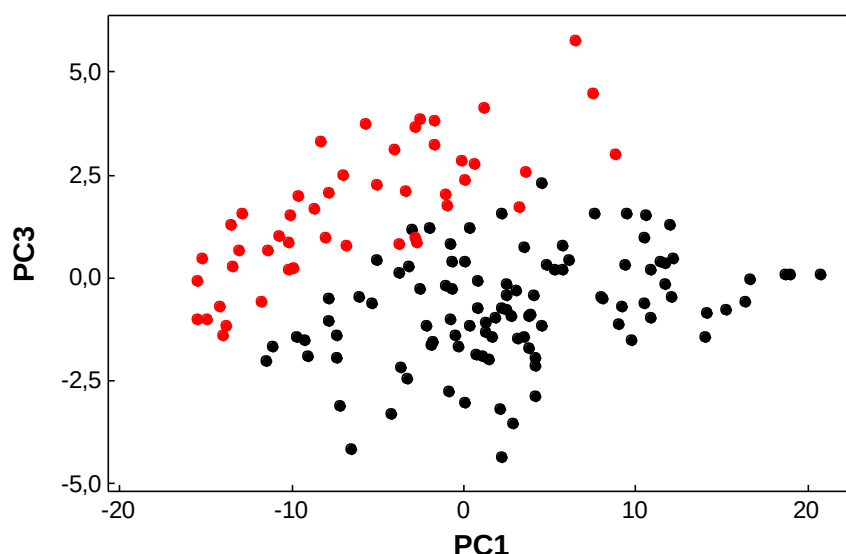


Figura 39 – Gráfico de escores para a primeira e terceira componente principal, com o intervalo de teor de biodiesel de 0,4 a 20,0 %(v/v), contendo 220 amostras.

(●) 0,4 a 9,6% (v/v) e (●) 9,8 a 20,0 % (v/v).

Posteriormente, cada conjunto foi dividido, usando o algoritmo *Kennard-Stone*, em dois subconjuntos sendo 100 amostras para a calibração e 50 para a validação, para C1, e 47 para a calibração e 23 para a validação, para C2.

7.3 Resultados e Discussão

7.3.1 Avaliação da adição de biodiesel no óleo diesel – comportamento das curvas de destilação.

A avaliação da mudança de comportamento das curvas de destilação com o aumento do teor de biodiesel pode ser feita a partir da análise das figuras 40 e 41.

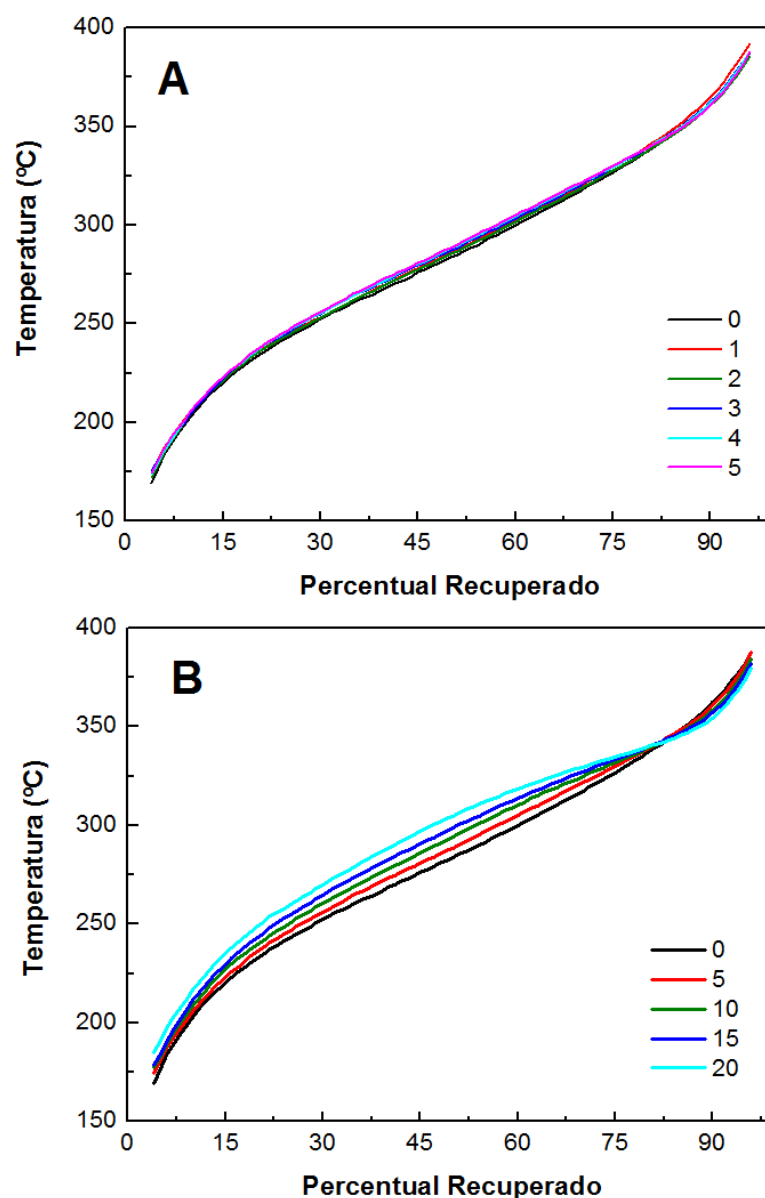


Figura 40 - Curvas de destilação de diferentes teores de biodiesel em óleo diesel. (A) 0 a 5 % (v/v) e (B) 0 a 20 % (v/v).

A Figura 40A mostra que a adição de biodiesel no intervalo de concentração de 0 a 5 % (v/v) não provocou mudanças significativas perceptíveis no perfil da curva de destilação do óleo diesel. Apesar disso, quando se compara as adições de biodiesel às temperaturas avaliadas pela ANP (temperaturas correspondentes a 10, 50, 85 e 90 % de volume recuperado), por meio do teste t, observa-se que para o ponto T10, somente a partir da adição de 7 % (v/v) de biodiesel nota-se uma diferença significativa (a 95% de confiança)

na temperatura. Já para os pontos T50, T85 e T90, observou-se que a adição de 1 % (v/v) provocou uma diferença significativa (a 95% de confiança) nas temperaturas correspondentes a esses pontos. Isto ocorreu, pois os compostos presentes no biodiesel são destilados em maior quantidade a partir da faixa de 40% de volume recuperado [128]. Deste modo, é necessário o uso de técnicas quimiométricas (como *PLS*) para a previsão do teor de biodiesel, com boa exatidão e precisão, visto que somente por uma inspeção visual na curva de destilação, não é possível notar mudanças significativas com a adição de biodiesel.

Ao analisar a Figura 40B nota-se que o aumento do teor de biodiesel provocou mudanças na curva de destilação também em adições de biodiesel superiores a 20 % (v/v) (Figura 41).

A Figura 41 mostra o aumento da temperatura nas frações iniciais à medida que o teor de biodiesel aumenta, enquanto que nas frações finais da destilação este comportamento é inverso (a temperatura diminui com o aumento do teor de biodiesel). Estas observações podem ser explicadas com a análise da Figura 42.

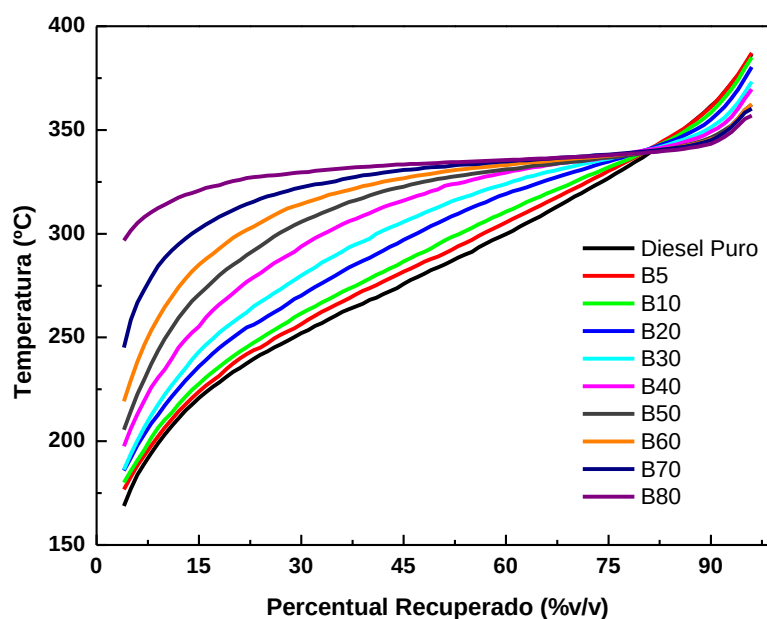


Figura 41 - Curvas de destilação de diferentes teores de biodiesel em óleo diesel.

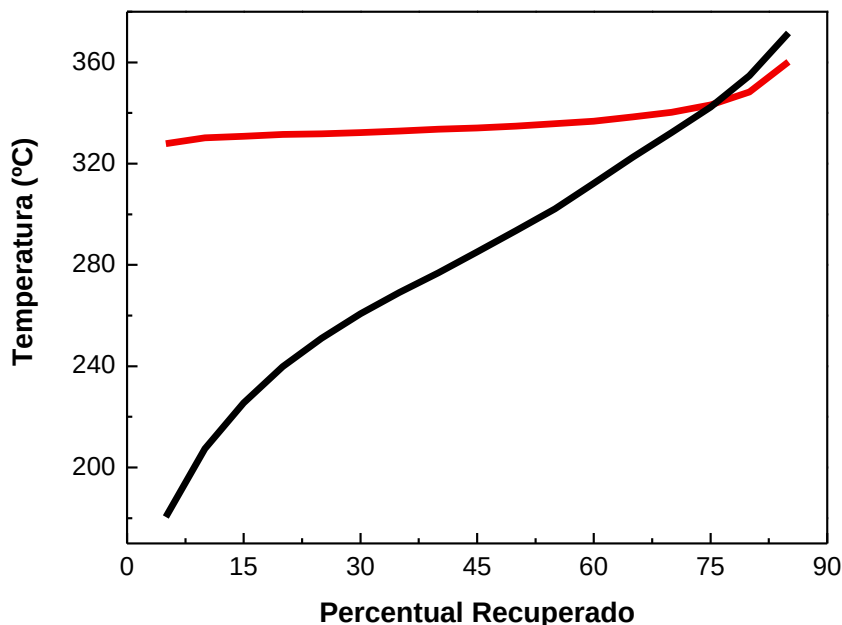


Figura 42 – Curva de destilação típica de óleo diesel (—) e de biodiesel de soja (—).

Adaptado de Windom e Bruno [130].

A Figura 42 mostra que as frações iniciais da destilação do biodiesel apresentam temperatura de ebulição superior ao do óleo diesel. Assim, o aumento do teor de ésteres presentes no biodiesel provoca a elevação da temperatura de ebulição. Já na fração final da destilação observa-se a ocorrência de dois fenômenos: a diluição das frações pesadas do óleo diesel e a degradação térmica dos ésteres provenientes do biodiesel. A diluição das frações pesadas do óleo diesel (que podem chegar até 380 °C), pode ser realizada com a adição de ésteres metílicos, que apresentam menor temperatura de ebulição nesta faixa de destilação, tais como estearato de metila e linolenato de metila. Já o fenômeno de degradação térmica ocorre quando o biodiesel é submetido à destilação a pressão atmosférica, no qual a elevação da temperatura neste processo promove a quebra de moléculas, produzindo compostos com menor temperatura de ebulição [130].

7.3.2 Construção do modelo de calibração

A escolha do número de variáveis latentes para esta determinação foi feita de maneira análoga às previsões citadas nos itens 5.3 e 6.3. A Figura 43 demonstra que, diferentemente das outras determinações, os intervalos que apresentaram baixos valores de *PRESS* foram de 8 a 20 variáveis latentes para C1 e 4 a 10 variáveis latentes para C2, na previsão do teor de biodiesel.

O teste F (a 95% de confiança) mostrou que somente nove variáveis latentes para C1 e seis variáveis latentes para C2, foram necessárias para a construção dos modelos quimiométricos. Estas nove variáveis latentes usadas para a previsão do teor de biodiesel de C1 apresentaram 99,9% de variância explicada em **X** e 98,6% em **y**. Já as seis variáveis latentes usadas na previsão do teor de biodiesel de C2, capturaram 99,7% da variância explicada em **X** e 97,1% em **y**.

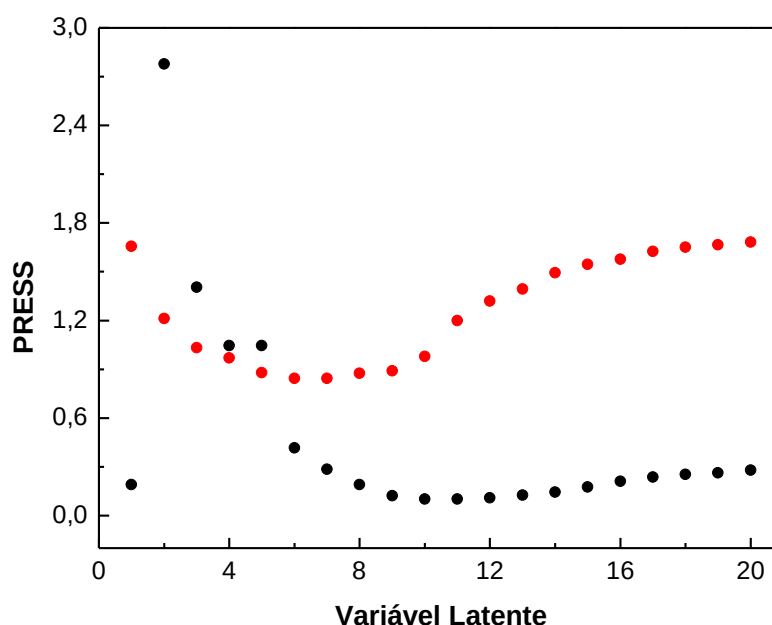


Figura 43 – Valores de *PRESS* versus Número de Variáveis Latentes na previsão do teor de biodiesel para C1 (●) e C2 (●).

Como nas demais previsões (capítulos 5 e 6), foram testados dois tipos de pré-

processamentos nos dados originais. Pelas Figuras 44 e 45, pode-se notar que os pré-processamentos mudaram os perfis das curvas de destilação, ressaltando as diferenças das amostras de acordo com o teor de biodiesel. Em ambos os conjuntos, as curvas de destilação autoescaladas apresentaram uma diferenciação maior que as centradas na média, refletindo em um menor valor de *RMSEC* (Tabela 23).

Tabela 23 – Valores de *RMSEC* para diferentes tipos de pré-processamento na previsão do teor de biodiesel do óleo diesel para C1 e C2.

<i>Préprocessamento</i>	<i>C1 (%v/v)</i>	<i>C2 (%v/v)</i>
Centrado na média	0,30	0,58
Autoescalado	0,23	0,47
Dados originais	0,35	0,77

A Tabela 23 mostra que os pré-processamentos testados resultaram em valores de *RMSEC* diferentes na previsão do teor de biodiesel. Tal fato foi comprovado pelo teste F, a 95% de confiança, para C1, com F_{calc} (1,70) superior ao $F_{tab\ 90GL}$ (1,42). O mesmo foi observado para C2, com F_{calc} (1,46) superior ao $F_{tab\ 40GL}$ (1,42). Assim, o autoescalamiento, pré-processamento que forneceu os menores valores de *RMSEC*, foi usado na construção dos modelos para a previsão do teor de biodiesel.

Após a construção do modelo de calibração e escolha do pré-processamento adequado, construiu-se o gráfico dos pesos para o modelo de previsão do teor de biodiesel para C1 (Figura 46) e C2 (Figura 47).

No gráfico dos pesos dos dados autoescalados, a primeira variável latente apresentou um percentual de variância explicada em **X** de 69,6%, enquanto que para a segunda este percentual foi de 18,3%. Pela Figura 46, nota-se que a faixa de 4 a 60 % de volume recuperado apresentou maior peso, com contribuição positiva, na primeira variável latente, e o intervalo de 61 a 91 % de volume recuperado apresentou maior relevância, com

contribuição negativa para a construção da segunda variável latente. Estas observações podem ser explicadas com a análise da Figura 44A, que corresponde às curvas de destilação na faixa de 0 a 10 %(v/v).

Para a faixa de maior peso para a primeira variável latente (início da destilação) nota-se que o teor de biodiesel aumenta à medida que a temperatura aumenta. Este fato está relacionado à adição de ésteres presentes no biodiesel de maior temperatura de ebulição, como discutido anteriormente. Para o intervalo de maior peso na construção da segunda variável latente notou-se que, diferente do início da destilação, o teor de biodiesel diminuiu à medida que a temperatura aumenta. Isto pode estar relacionado à diluição das frações pesadas do óleo diesel (que podem chegar até 380 °C), como também à adição de ésteres metílicos que possuem menor temperatura de ebulição, tais como estearato de metila e linolenato de metila [130], como também ao processo de degradação térmica dos compostos presentes no biodiesel.

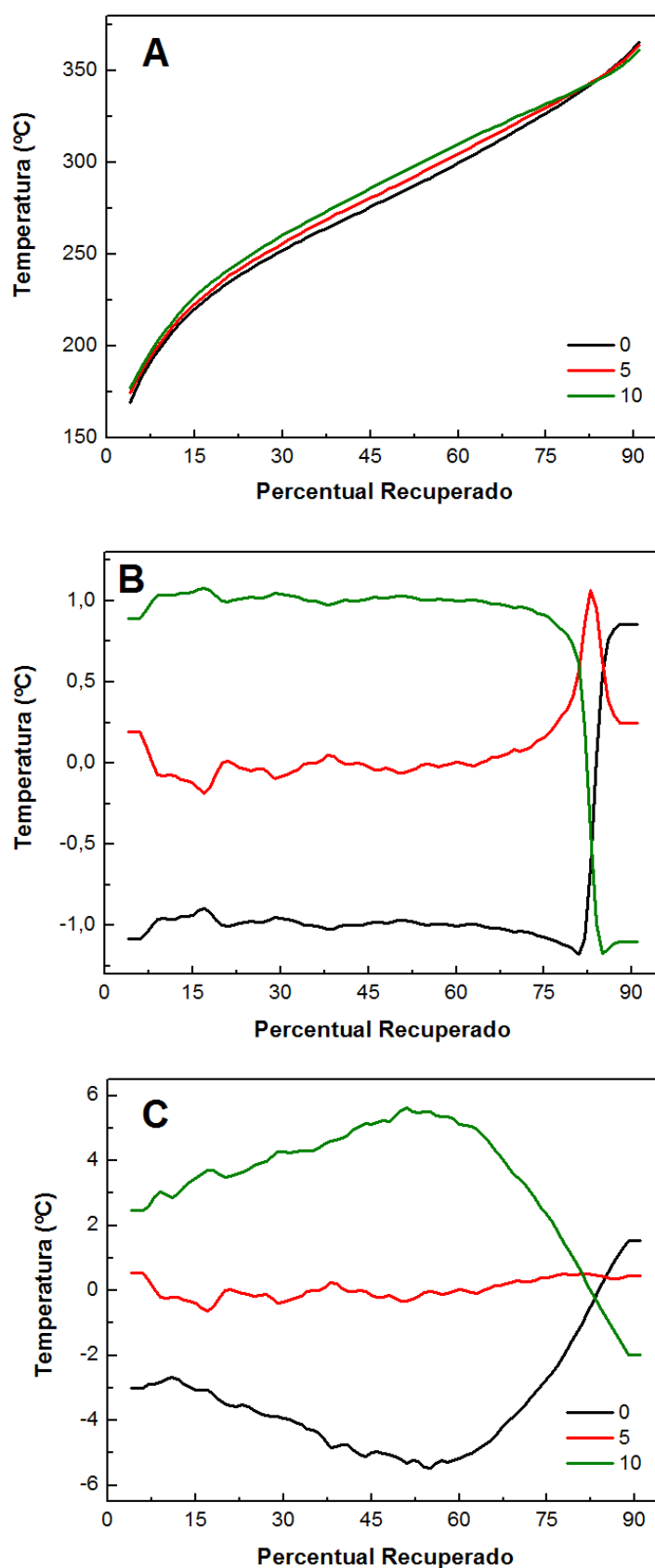


Figura 44 – Curvas de destilação em três faixas de teor de biodiesel em %(v/v) para C1. (A) dados originais, (B) autoescalados e (C) centrados na média.

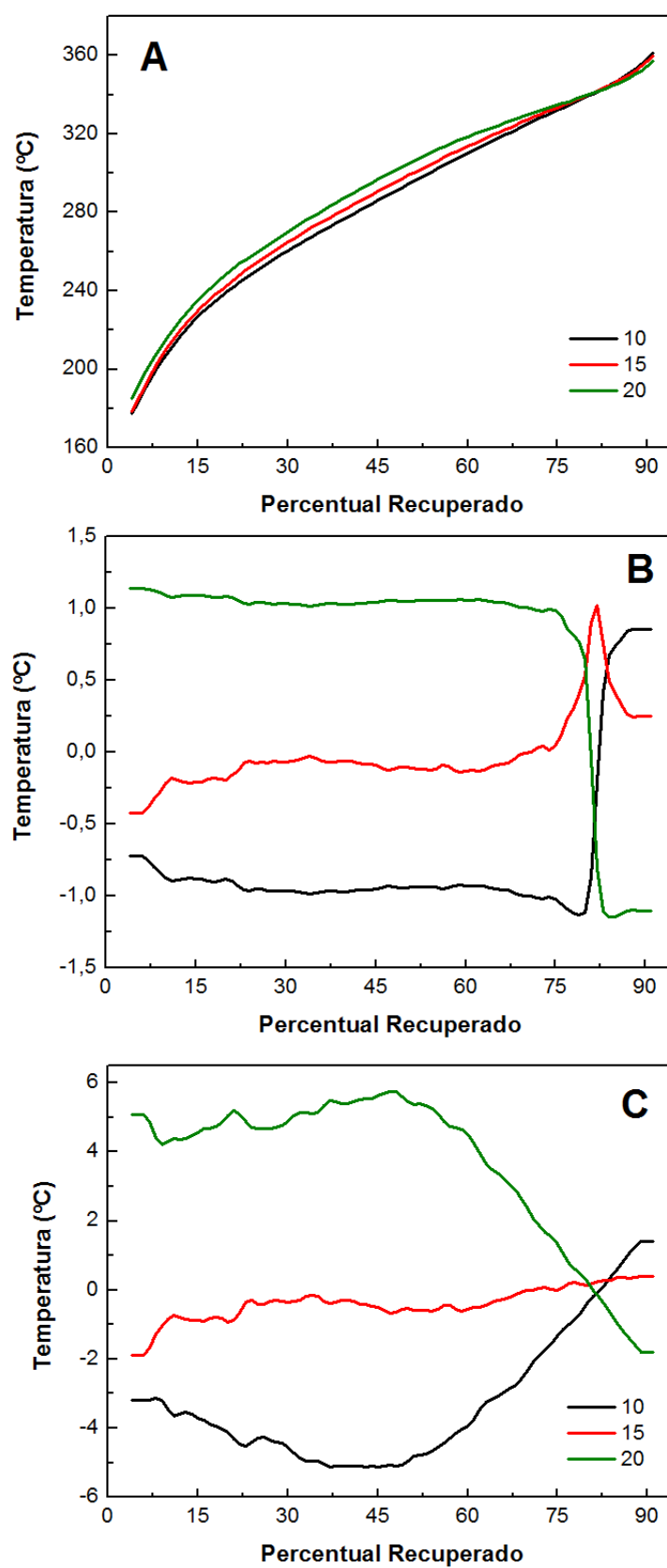


Figura 45 – Curvas de destilação em três faixas de teor de biodiesel em %(v/v) para C2. (A) dados originais, (B) autoescalados e (C) centrados na média.

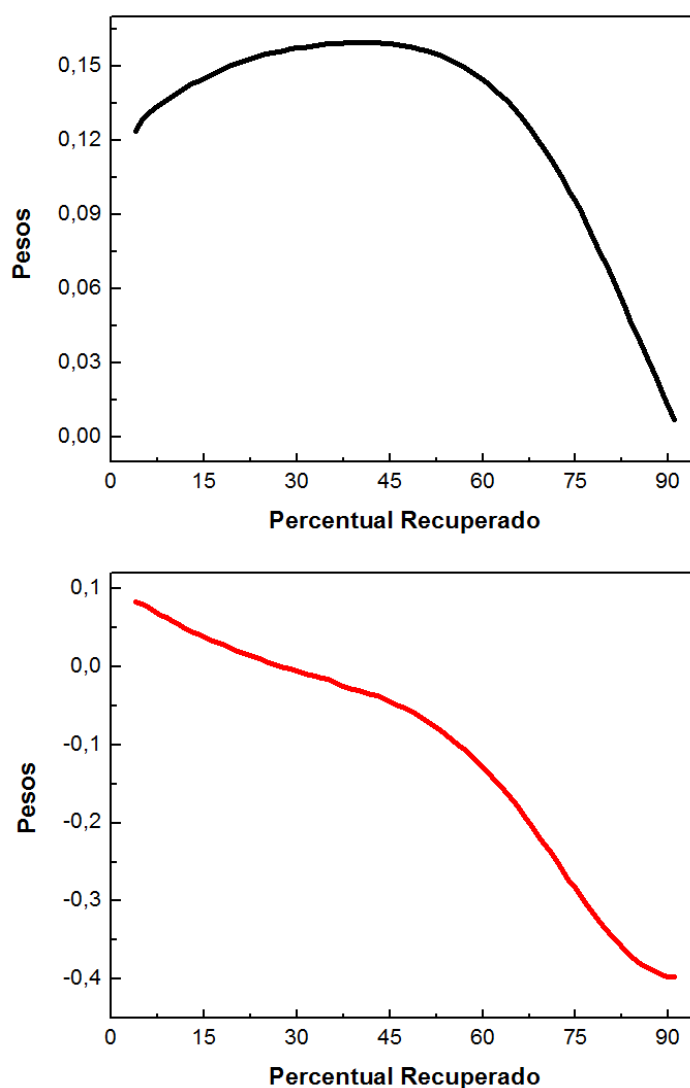


Figura 46 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do teor de biodiesel, para C1. (—) VL1 e (—) VL2.

O gráfico de pesos para a determinação do teor de biodiesel na faixa de 9,8 a 20 % (v/v) (Figura 47) apresentou um perfil diferente do obtido para o intervalo de 0,4 a 9,6 % (v/v). A primeira variável latente apresentou um percentual de variância explicada em X de 14,4 %, enquanto que para a segunda este percentual foi de 67,5 %. Para a primeira variável latente, a faixa de 45 a 65 % de volume recuperado apresentou maior importância em VL1, enquanto que o intervalo de 10 a 45 % de volume recuperado apresentou maior relevância para a construção de VL2. Quando se compara estes resultados com curvas de destilação no intervalo de 10 a 20 % (v/v) (Figura 45A) pode-se notar que o aumento do teor

de biodiesel provoca também a elevação da temperatura de ebulição, na fração intermediária da destilação. Isto ocorre com o aumento da quantidade de ésteres, como palmitato de metila [130]. Já para o início da destilação observou-se, como no conjunto 1, que a temperatura aumenta à medida que a concentração de biodiesel aumenta. Uma explicação para tal fato está relacionada à presença de compostos de menor temperatura de ebulição (provenientes do óleo diesel, ou contaminantes de uma reação de transesterificação incompleta), que vaporizam antes dos ésteres característicos do biodiesel entrem em ebulição [130].

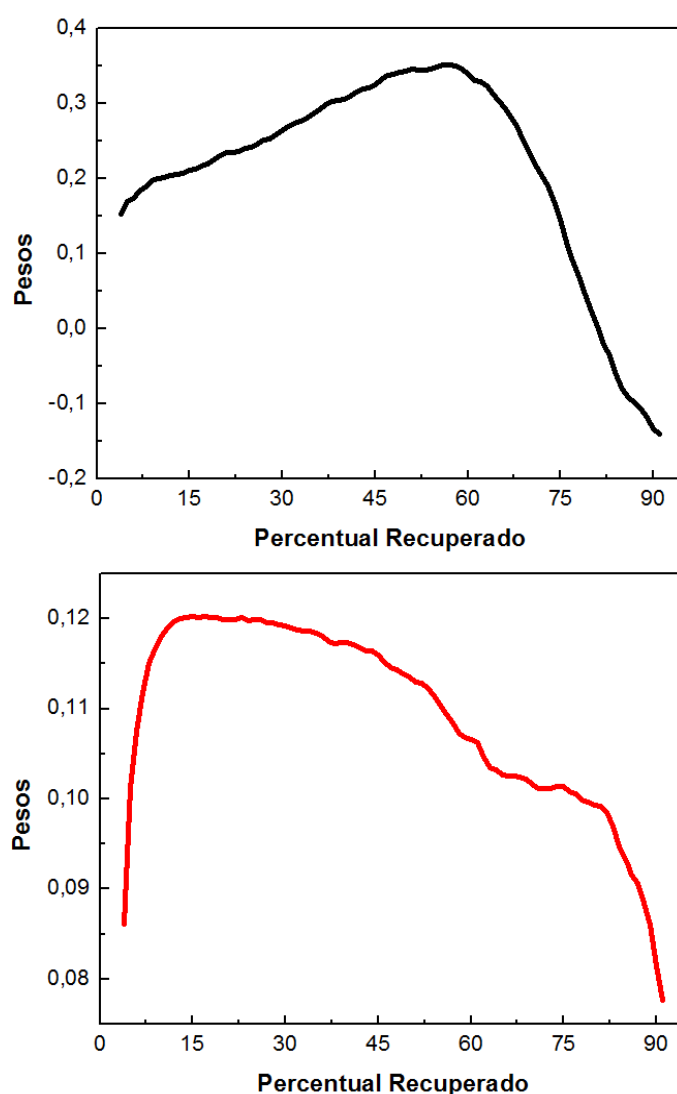


Figura 47 – Gráfico dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes para a determinação do teor de biodiesel, para C2. (—) VL1 e (—) VL2.

Além da avaliação do tipo de pré-processamento, da escolha do número de variáveis latentes e dos gráficos dos pesos, para se ter um modelo apto a prever novas amostras é necessário avaliar as figuras de mérito.

7.3.3 Avaliação do método proposto

A avaliação da exatidão do método proposto, como nas previsões anteriores, foi realizada a partir do cálculo do *RMSEP*. Na Tabela 24 foram comparados valores de *RMSEP* obtidos a partir de diferentes técnicas analíticas e do método proposto.

Pela Tabela 24 pode-se observar (como era previsto) que a previsão para o conjunto 1 apresentou um menor valor de *RMSEP* em comparação ao conjunto 2. Pode-se notar também, que o valor de *RMSEP* para o modelo C1 foi menor que os descritos na literatura [22,71,70,128] usando a espectroscopia no infravermelho e a RMN de próton. Já o *RMSEP* obtido no modelo C2 apresentou valor inferior aos *RMSEP* obtido por Monteiro *et al.* usando RMN de próton [70,71].

Tabela 24 – Valores de *RMSEP* para diferentes técnicas analíticas na previsão do teor de biodiesel usando a calibração multivariada *PLS*.

Técnica analítica	Faixa medida (%v/v)	RMSEP (%v/v)	REF
Curvas de destilação (C1)	0,4 a 9,6	0,23	Método proposto
Curvas de destilação (C2)	9,8 a 20,0	0,53	Método proposto
FTMID	0 a 5,0	0,25	22
FTNIR	0 a 5,0	0,18	22
¹ H-RMN	0,5 a 30,0	0,5 a 0,83	71
¹ H-RMN	0 a 20,0	0,82	70
HATR-FTIR	0,2 a 30,0	0,32	128

Um teste para avaliação da presença de erros sistemáticos (bias) foi realizado, como nas previsões anteriores, usando o teste t. Os valores de t calculado (t_{calc}), em ambos os conjuntos, foram menores (0,60 %v/v para C1 e 0,82 %v/v para C2) que os valores de t tabelado ($t_{tab\ 49GL} = 2,01$ e $t_{tab\ 22GL} = 2,08$ para C1 e C2, respectivamente), com um nível de confiança de 95%, mostrando que o erro sistemático incluído nos modelos pode ser considerado insignificante e ser desprezado.

A precisão do método proposto foi calculada somente para o conjunto 1, visto que tem-se disponível somente curvas de destilação com amostra na faixa 4 a 5 %(v/v). Infelizmente, não foi possível a construção de um conjunto de dados que contemplasse o conjunto 2, pela falta de disponibilidade de equipamento para a aquisição das curvas de destilação. Assim, a precisão do método proposto foi avaliada pelo cálculo da repetitividade e da reprodutibilidade, a partir dos dados de C1 [105]. A Tabela 25 apresenta os valores de repetitividade e reprodutibilidade para o ensaio do teor de biodiesel do método proposto e do método normatizado (EN 14078 [102]), bem como os valores máximos permitidos para este ensaio.

Tabela 25 – Valores de repetitividade e reprodutibilidade na previsão do teor de biodiesel.

Parâmetro para avaliação da precisão	Valor (%v/v)
Repetitividade (método proposto)	0,37
Reprodutibilidade (método proposto)	0,39
Repetitividade (EN 14078 - experimental)	0,14
Reprodutibilidade (EN 14078 - experimental)	0,20
Repetitividade máxima (EN 14078)	0,30
Reprodutibilidade máxima (EN 14078)	0,90

Pela Tabela 25 pode-se observar que somente o valor de reprodutibilidade do método proposto foi inferior ao valor máximo permitido pela EN 14078 [18]. Entretanto,

quando a precisão do valor experimental obtido pela EN 14078 foi comparada à precisão do método proposto, observou-se que a EN 14078 apresentou valores de repetitividade e reprodutibilidade menores que o método da curva de destilação associada ao *PLS*.

Para avaliar o ajuste dos dados, os de teor de biodiesel previstos pelo método proposto foram comparados aos valores de referência (Figura 48) para C1 e C2.

Um elevado coeficiente de correlação entre os valores de referência e previstos foi obtido para o conjunto 1, indicando que o modelo construído apresentou bom ajuste de dados (Figura 48). Além disso, este valor foi inferior ao obtido por Pimentel *et al.* [22] usando a espectroscopia no infravermelho médio (0,9860). Para o conjunto 2, um menor coeficiente de correlação foi obtido, sugerindo uma dispersão maior dos pontos ao longo da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados, em comparação ao conjunto 1.

Não foi possível calcular as figuras de mérito sensibilidade analítica, limites de detecção e quantificação (item 1.5.3.2.2), visto que a estimativa do ruído experimental, ou seja, o desvio padrão do branco (calculado a partir de óleo diesel sem a adição de biodiesel e usado em todos os cálculos) apresentou um valor elevado, o que não corresponde com a realidade do modelo.

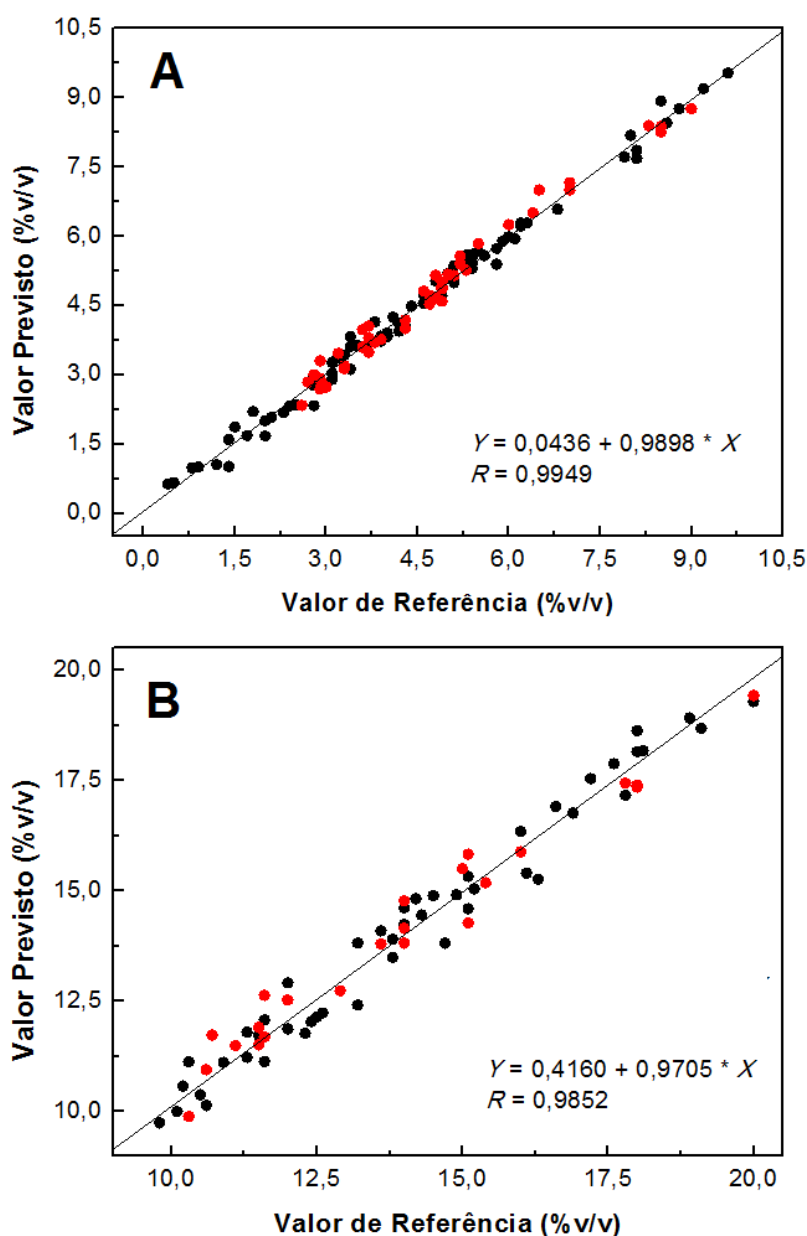


Figura 48 – Valor de referência *versus* valor previsto na determinação da do teor de biodiesel no óleo diesel, usando C1 (A) e C2 (B), para amostras do (●) conjunto de calibração e (●) conjunto de validação.

De maneira semelhante às demais previsões, foi observado que os diferentes perfis na curva de destilação não impediram a obtenção de baixos valores de *RMSEP*, comparados aos modelos da literatura [70,71], com uma elevada correlação entre os valores de referência e previstos.

7.4 Conclusões

A adição de biodiesel no óleo diesel provocou mudanças visuais no perfil da curva de destilação, a partir de 5 % (v / v). No início da destilação, observou-se o aumento da temperatura com o acréscimo de biodiesel. Já para o final da destilação, um comportamento inverso foi notado.

Curvas de destilação obtidas pela ASTM D86 em conjunto com a calibração multivariada *PLS* foram eficazes para prever o teor de biodiesel, uma importante propriedade para a avaliação da qualidade do óleo diesel, nas faixas de 0,4 a 9,6% (v/v) e 9,8 a 20,0% (v/v), independentemente da origem e do tipo do óleo diesel, e da matéria prima para produção de biodiesel.

Em ambos os modelos obtidos, os valores de *RMSEP* foram satisfatórios, com valores inferiores aos da literatura, baseados em técnicas como RMN de próton [70,71]. A precisão do método foi satisfatória, visto que a reprodutibilidade do método foi superior ao limite especificado pela norma EN 14078. Estes modelos apresentaram um elevado ajuste entre os valores de referência e previstos, além dos erros sistemáticos presentes no sistema serem insignificantes e, por isso, foram desprezados.

O método proposto para a determinação do teor de biodiesel a partir de curvas de destilação e calibração multivariada se mostrou útil na aceleração do processo analítico, reduzindo tempo e custos de análise, visto que a execução do ensaio de destilação está no escopo de análises do laboratório.

Capítulo VIII - Conclusões Gerais

Pelos resultados apresentados nesta tese de doutorado pode-se verificar que foi possível prever parâmetros físico-químicos, além da origem e do tipo do óleo diesel a partir de curvas de destilação e de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões, classificação e calibração multivariada.

O método proposto nesta tese, baseado em curvas de destilação e técnicas quimiométricas PCA e LDA, se mostrou eficiente para prever simultaneamente a origem e o tipo do óleo diesel, podendo auxiliar nas ações de fiscalização e combate aos casos de evasão fiscal, ajudando a comprovar com rapidez estes tipos de fraudes, sem a necessidade da execução de ensaios complementares.

Com a aplicação da PCA pode-se reduzir o número de variáveis do conjunto amostral, mantendo-se uma elevada variância total, apresentando boa eficiência na separação dos grupos de acordo com a origem e o tipo, com apenas duas componentes principais acumulando 97,9% da variabilidade total do sistema. Pela primeira componente observou-se razoavelmente a separação de REPLAN-S1800, REDUC-S1800 e REVAP-S500, além da separação de REGAP-S1800 E REGAP-S500. A PC2 foi responsável por separar REDUC-S1800 e REGAP-S1800.

Com o uso da análise discriminante pode-se prever a origem e o tipo das amostras, de forma não tendenciosa, com 95,3% de acerto. As distâncias entre os grupos formados foram geradas de acordo com suas semelhanças, sendo que o par REGAP-S1800/REGAP-S500 apresentou a menor distância e o par REPLAN-S1800/REVAP-S500 a maior distância. Estes resultados mostraram que as amostras de dois tipos provenientes da REGAP possuem composição química próxima, enquanto que as amostras da REPLAN-S1800 apresentam composição química muito diferente da REVAP-S500.

Para cada propriedade prevista foram usados conjuntos amostrais diferentes (exceto para origem e tipo), pois não foi possível obter um conjunto único que tivesse amplas faixas destas propriedades. Além disso, na previsão do teor de biodiesel foram usados dois conjuntos sendo o primeiro na faixa de 0,4 a 9,6 %(v/v) e o segundo no intervalo de 9,8 a 20,0 %(v/v). Isto ocorreu pois (em um estudo preliminar) observou-se a

ocorrência de duas retas de regressão no gráfico dos valores de referência *versus* valores previstos para o intervalo de 0,4 a 20,0 %(v/v), o que indicou a necessidade desta separação de amostras.

Em todos os estudos foi usado o autoescalamento, pois este pré-processamento foi o que melhor evidenciou as diferenças nas curvas de destilação, para cada propriedade prevista, além de proporcionar os menores valores de *RMSEC*. Assim, pode-se concluir que, em geral, este pré-processamento é o mais adequado para dados gerados a partir de curvas de destilação.

Em todos os estudos de caso (capítulos 4 a 7) observou-se (pelo gráfico de pesos) que as 88 variáveis (relativas às temperaturas na faixa de 4 a 91 % de percentual recuperado) usadas no estudo foram importantes na previsão de parâmetros físico-químicos do óleo diesel, e também na previsão da origem e tipo. Além disso, observou-se que poucas componentes principais (duas) e variáveis latentes (de 6 a 10) foram necessárias para a classificação das amostras de acordo com a origem e tipo e na previsão dos parâmetros físico-químicos. Esta variação no número de variáveis latentes indicou a necessidade, em alguns casos, de se modelar uma quantidade maior de informação, o que pode estar vinculado à relação entre as matrizes **X** (curvas de destilação) e **Y** (parâmetros físico-químicos) na previsão destes parâmetros físico-químicos.

Em todas as previsões foram observados elevados percentuais de variância explicada em **X** para as duas primeiras variáveis latentes. Além disso, observou-se elevados percentuais de variância explicada para somente a primeira variável latente em duas previsões relacionadas à fluidez do óleo diesel.

A partir da comparação das frações de destilação e dos pesos para as duas primeiras variáveis latentes foram observados comportamentos diferentes para os parâmetros relacionados à flamabilidade e fluidez, além do teor de biodiesel. Para o ponto de fulgor, diferentemente do que era esperado, observou-se que as frações pesadas também foram importantes. Já para o índice de cetano, notou-se que as frações iniciais e finais apresentaram uma maior importância na previsão deste ensaio. Diferentemente dos

modelos citados acima, para a massa específica e a viscosidade cinemática, todas as frações apresentaram importância na previsão destas propriedades. Já no teor de biodiesel, para o primeiro conjunto, o intervalo de 4 a 60 % de volume recuperado apresentou maior peso, na primeira variável latente, e o intervalo de 61 a 91 % de volume recuperado apresentou maior relevância, para a construção da segunda variável latente. Para o segundo conjunto, diferente do modelo construído na faixa de 0,4 a 9,6 % (v/v), o intervalo de 45 a 65 % de volume recuperado apresentou maior importância em VL1, enquanto que o intervalo de 10 a 45 % de volume recuperado apresentou maior relevância para a construção de VL2.

Os valores de *RMSEP* obtidos na previsão destas cinco propriedades foram menores que os citados na literatura para outros modelos baseados em técnicas espectrométricas, principalmente a espectroscopia no infravermelho, o que comprova a eficiência dos modelos de calibração construídos a partir de curvas de destilação. Além disso, elevados coeficientes de correlação entre os valores reais e previstos foram obtidos em todas as previsões, indicando o bom ajuste dos modelos construídos.

Em geral, a precisão dos ensaios a partir do método proposto foi satisfatória. Entretanto, somente para os ensaios de massa específica e viscosidade cinemática foram obtidos valores de repetitividade e reprodutibilidade maiores que os máximos permitidos nas normas ASTM D1298 e D4052 (massa específica) e D445 (viscosidade cinemática). Apesar disso, para a viscosidade cinemática, o método proposto apresentou valores de repetitividade e reprodutibilidade inferiores ao da literatura usando FT-Raman e calibração multivariada *PLS*.

O aproveitamento de curvas de destilação para prever cinco parâmetros importantes na avaliação da qualidade do óleo diesel se mostrou útil na aceleração do processo analítico, reduzindo tempo e custos de análise.

Capítulo IX - Referências

Bibliográficas

- [1] S. Braun, L. G. Appel, M. Schmal. *A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras*. Química Nova, 2003, 27, 472-482.
- [2] E. W. de Menezes, R.da Silva, R. Cataluña, R. J.C. Ortega. *Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests*. Fuel, 2006, 85, 815–822.
- [3] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4 ed. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
- [4] <http://www2.petrobras.com.br>, acessado em 04/06/11.
- [5] M. Goberstein. *Guia de referência técnica: aplicação em vapor*. 1ª edição. Spirax Sarco, São Paulo, 2007.
- [6] R. Maciel Filho, M.F. Sugaya, *A computer aided tool for heavy oil thermal cracking process simulation*, Computer & Chemistry Engineering, 2001, 25, 683-692.
- [7] <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/index.asp>, acessado em 24/02/10.
- [8] Resolução ANP Nº 42, de 17.12.2009 – DOU 14.01.2010 - disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em 02/02/2010
- [9] http://www.petrobras.com.br/pt/produtos/para_seu_negocio/rodoviario/, acessado em 02/02/10.
- [10] http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/Composicao/Preco_Diesel.asp, acessado em 04/06/11.
- [11] M. Behar, *Motores diesel*, 4ª ed., Hemus, São Paulo, 1978.
- [12] U.S. Navy, *Fundamentals of diesel engines*, U. S. Govt., Washington, 1945.
- [13] <http://www.anp.gov.br>, acessado em 29/06/10.
- [14] <http://www.anp.gov.br/?id=324>, acessado em 10/05/2010.
- [15] Portaria Agência Nacional do Petróleo nº. 38 de 9/12/2009.
- [16] Portaria Agência Nacional do Petróleo nº 36 de 6/12/2005.
- [17] J. A. Santos, *Informativo PETROBRAS – Produtos PETROBRAS : Óleo Diesel –*

Refinaria Gabriel Passos, 5ª ed., Guanabara Comunicação, Rio de Janeiro, 2000.

[18] C.N.C. Corgozinho, V.M.D. Pasa, P.J.S. Barbeira. *Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis*. *Talanta*, 2008, 76, 479–484.

[19] M. Meira, C.M. Quintella, T.M. Ferrer, H.R.G. da Silva, A.K. Guimarães, M.A. Santos, P.R.C. Neto, I.M. Pepe. *Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3d e análise das componentes principais*. *Química Nova*, 2011, 34, 621-624.

[20] T.A. Foglia, K.C. Jones, J.G. Phillips. *Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by LC*. *Chromatographia*, 2005, 62, 115-119.

[21] L.F.B. de Lira, F.V.C. Vasconcelos, C.F. Pereira, A.P.S. Paim, L. Stragevitch, M. F. Pimentel. *Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration*. *Fuel*, 2010, 89, 405–409.

[22] M. F. Pimentel, G.M.G.S. Ribeiro, R. S. da Cruz, L. Stragevitch, J. G. A. Pacheco Filho, L. S.G. Teixeira. *Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration*. *Microchemical Journal*, 2006, 82, 201–206.

[23] O. Divya, A.K. Mishra. *Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel–kerosene mixtures: A comparative study*. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 592, 82–90.

[24]

[http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/A_qualidade_do_Diesel_no_Brasil_TAC_Res403 CONAMA.pdf](http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/A_qualidade_do_Diesel_no_Brasil_TAC_Res403_CONAMA.pdf), acessado em 02/02/10 .

[25] B.R. Kowalski, *Chemometrics: Views and Propositions*. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 1975, 15, 201-203.

[26] M.M.C. Ferreira, A.M. Antunes, M.S. Melgo. *Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial*. *Química Nova*, 1999, 22, 724-731.

[27] M. Otto, *Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

- [28] H. Martens, T. Naes. *Multivariate calibration*. New York: Wiley, 1996.
- [29] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Part B*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier Publ., 1998.
- [30] J.F. Hair Jr., R.E. Anderson, R.L. Tatham, W.C. Black. *Análise Multivariada de dados*. Porto Alegre: Editora Bookman, 2005.
- [31] P. Geladi, B.R. Kowalsky. *Partial least-squares regression: a tutorial*. Analytical Chimica Acta, 1986, 185, 1-17.
- [32] B. Hemmateenejad, A. Abbaspour, H. Maghamia, R. Miri, M.R. Panjehshahin. *Partial least squares-based multivariate spectral calibration method for simultaneous determination of beta-carboline derivatives in Peganum harmala seed extracts*. Analytica Chimica Acta, 2006, 575, 290-299.
- [33] I.N. Wakeling, J.J. Morris. *A test of significance for partial least squares regression*. Journal of Chemometrics, 1993, 7, 291-304.
- [34] S. Wold, M. Sjöström, L. Eriksson. *PLS-regression: a basic tool of chemometrics*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001, 58, 109-130.
- [35] Eurachem/Citac – Work Group. *Guide of quality in analytical chemistry – An aid to accreditation*. 2nd ed., 2002.
- [36] J.W. Braga, R.J. Poppi. *Figures of merit for the determination of the polymorphic purity of carbamazepine by infrared spectroscopy and multivariate calibration*. Journal of Pharmaceutical Science, 2004, 93, 2124-2134.
- [37] J.W. Braga, R.J. Poppi. *Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo*. Química Nova, 2004, 27, 1004-1011.
- [38] P. Valderrama, J.W. Braga, R.J. Poppi. *Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy*. Journal of Brazilian Chemical Society, 2007, 18, 259-266.
- [39] P. Valderrama, J.W. Braga, R.J. Poppi. *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.

[40] J. Saurina, C. Leal, R. Compañó, M. Granados, M. Dolors Prat, R. Tauler. *Estimation of figures of merit using univariate statistics for quantitative second-order multivariate curve resolution.* Analytica Chimica Acta, 2001, 432, 241.

[41] C.O. Olivieri, N.K.M. Faber, J. Ferré, R. Boqué, J.H. Kalivas, H. Mark. *Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration.* Pure and Applied Chemistry, 2006, 78, 633-661.

[42] J.W. Braga, C.B.G. Bottoli, I.C.S.F. Jardim, H.C. Goicoechea, A.C. Olivieri, R.J. Poppi. *Determination of pesticides and metabolites in wine by high performance liquid chromatography and second-order calibration methods.* Journal of Chromatography A, 2007, 1148, 200-210.

[43] R.L. Carneiro, J.W. Braga, C.B.G. Bottoli, R.J. Poppi. *Application of genetic algorithm for selection of variables for the BLLS method applied to determination of pesticides end metabolites in wine.* Analytica Chimica Acta, 2007, 595, 51-58.

[44] P. Valderrama, R.J. Poppi. *Bilinear least squares (BLLS) and molecular fluorescence in the quantification of the propranolol enantiomers.* Analytica Chimica Acta, **2008**, 623, 38-45.

[45] Lorber, A.; *Error propagation and figures of merit for quantification by solving matrix equations.* Analytical Chemistry, 1986, 58, 1167-1172.

[46] A. Lorber, K. Faber, B.R. Kowalski. *Net Analyte Signal Calculation in Multivariate Calibration.* Analytical Chemistry, 1997, 69, 1620-1626.

[47] ASTM E1655. *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis.* Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2005.

[48] P. Valderrama, J. W. B. Braga e R.J. Poppi. *Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada.* Química Nova, 2009, 32, 1278-1287.

[49] DOQ-CGCRE-008 - Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. 3ª

edição, 2010.

[50] B.B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns. 25 anos de Quimiometria no Brasil. *Química Nova*, 2006, 29, 1401-1406.

[51] R.C.C. Pereira, V.L. Skrobot, E.V.R. Castro, I.C.P. Fortes, V.M.D. Pasa. *Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra*. *Energy & Fuels*, 2006, 20, 1097-1102.

[52] V.L. Skrobot, R.C.C. Pereira, E.V.R. Castro, I.C.P. Fortes, V.M.D. Pasa. *Use of Principal Component Analysis (PCA) and Linear Discriminant Analysis (LDA) in Gas Chromatographic (GC) Data in the Investigation of Gasoline Adulteration*. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 3394-3400.

[53] P.M.L. Sandercock, E. Du Pasquier. *Chemical fingerprinting of unevaporated automotive gasoline samples*. *Forensic Science International*, 2003, 134, 1–10.

[54] P.M.L. Sandercock, E. Du Pasquier. *Chemical fingerprinting of gasoline 2. Comparison of unevaporated and evaporated automotive gasoline samples*. *Forensic Science International*, 2004, 140, 43–59.

[55] P.M.L. Sandercock, E. Du Pasquier. *Chemical fingerprinting of gasoline Part 3. Comparison of unevaporated automotive gasoline samples from Australia and New Zealand*. *Forensic Science International*, 2004, 140, 71–77.

[56] T.R.M. Rigo, D.L. Flumignan, N. Boralle, J.E. de Oliveira. *¹H NMR Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Origin Authentication Purposes*. *Energy & Fuels*, 2009, 23, 3954–3959.

[57] K.M. Pierce, J. L. Hope, K. J. Johnson, B.W. Wright, R.E. Synovec. *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.

[58] P. Doble, M. Sandercock, E. Du Pasquier, P. Petocz, C. Roux, M. Dawson. *Classification of premium and regular gasoline by gas chromatography/mass spectrometry, principal component analysis and artificial neural networks*. *Forensic Science International*,

2003, 132, 26–39.

[59] P.J.S. Barbeira, R.C.C. Pereira, C.N.C. Corgozinho. *Identification of gasoline origin by physical and chemical properties and multivariate analysis*. Energy & Fuels, 2007, 21, 2212–2215.

[60] H.G. Aleme, L.M. Costa, P.J.S. Barbeira. *Determination of gasoline origin by distillation curves and multivariate analysis*, Fuel, 2008, 87, 3664–3668.

[61] C.N.C. Corgozinho. *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.

[62] O.M. Kvalheim, D.W. Aksnes, T.Brekke, M.O. Eide, E. Sletten. *Crude Oil Characterization and Correlation by Principal Component Analysis of ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. Analytical Chemistry, 1985, 57, 2858–2864.

[63] G.E. Collins, R.E. Morris, J.F. Wei, M. Smith, M.H. Hammond, V. Michelet, J.D. Winkler, P.M. Serino, Y. Guo. *Spectrophotometric Detection of Trace Copper Levels in Jet Fuel*. Energy & Fuels, 2002, 16, 1054–1058.

[64] K.J. Johnson, R.E. Synovec. *Pattern recognition of jet fuels: comprehensive GCxGC with ANOVA-based feature selection and principal component analysis*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2002, 60, 225–237.

[65] F.A. Honorato, B. Barros Neto, M.F. Pimentel, L. Stragevitch, R.K.H. Galvão. *Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties*. Fuel, 2008, 87, 3706–3709.

[66] R.K.H. Galvão, M.C.U. Araújo, W.D. Fragoso, E.C. Silva, G.E. José, S.F.C. Soares, H.M. Paiva. *A variable elimination method to improve the parsimony of MLR models using the successive projections algorithm*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 92, 83–91.

[67] M.C. Breitzkreitz, I. M. Raimundo Jr, J. J. R. Rohwedder, C. Pasquini, H. A. Dantas Filho, G.E. José, M.C.U. Araújo. *Determination of total sulfur in diesel fuel employing NIR*

spectroscopy and multivariate calibration. Analyst, 2003, 128, 1204–1207.

[68] G.S. Kapur, A. Ecker, and R. Meusinger. *Establishing Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) of Diesel Samples by Proton-NMR & Multiple Linear Regression (MLR) Analysis*. Energy & Fuels, 2001, 15, 943-948.

[69] R.M. Balabin, R.Z. Safieva, E.A. Lomakina. *Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007, 88, 183–188.

[70] M.R. Monteiro, A.R.P. Ambrozin, L.M. Lião, E.F. Boffo, E.R. Pereira-Filho, A.G. Ferreira. *¹H NMR and Multivariate Calibration for the Prediction of Biodiesel Concentration in Diesel Blends*. Journal of American Oil Chemical Society, 2009, 86, 581–585.

[71] M.R. Monteiro, A.R.P. Ambrozin, M.S. Santos, E.F. Boffo, E.R. Pereira-Filho, L.M. Lião, A.G. Ferreira. *Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics*. Talanta, 2009, 78, 660–664.

[72] F.C.C. Oliveira, A.T.P.C. de Souza, J.A. Dias, S.C.L. Dias, J.C. Rubim. *A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos*. Química Nova, 2004, 27, 218-225.

[73] R.N.F. Santos, R.K.H. Galvão, M.C.U. Araujo, E.C. Silva. *Improvement of prediction ability of PLS models employing the wavelet packet transform: A case study concerning FT-IR determination of gasoline parameters*. Talanta, 2007, 71, 1136–1143.

[74] C.C. Felício, L.P. Brás, J.A. Lopes, L. Cabrita, J.C. Menezes. *Comparison of PLS algorithms in gasoline and gas oil parameter monitoring with MIR and NIR*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2005, 78, 74–80.

[75] J.M. Andrade, D.Prada, S. Muniategui, P. Lopez. *Prediction of FCC-octane numbers using FT-MIR and PLS*. Fresenius Journal Analytical Chemistry, 1996, 355, 723-725.

[76] J.J. Kelly, C.H. Barlow, T.M. Jinguji, J.B. Callis. *Prediction of Gasoline Octane Numbers from Near-Infrared Spectral Features in the Range 660-1215 nm*. Analytical Chemistry, 1989, 61, 313-320.

[77] D.L. Flumignan, F.O. Ferreira, A.G. Tininis, J.E. de Oliveira. *Multivariate calibrations in*

gas chromatographic profiles for prediction of several physicochemical parameters of Brazilian commercial gasoline. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 92, 53-60.

[78] H.G. Aleme, L.M. Costa, P.J.S. Barbeira. *Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis.* Talanta, 2009, 78 1422–1428.

[79] J.B. Cooper. *Chemometric analysis of Raman spectroscopic data for process control applications.* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1999, 46, 231–247.

[80] L. Guan, X.L. Feng, Z.C. Li, G.M. Lin. *Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy.* Fuel, 2009, 88, 1453-1459.

[81] Y. Lee, H. Chung, N. Kim. *Spectral Range Optimization for the Near-Infrared Quantitative Analysis of Petrochemical and Petroleum Products: Naphtha and Gasoline.* Applied Spectroscopy, 2006, 60, 892-897.

[82] M.S. Ku, H. Chung. *Comparison of Near-Infrared and Raman Spectroscopy for the Determination of Chemical and Physical Properties of Naphtha.* Applied Spectroscopy, 1999, 53, 557-564.

[83] H. Chung, S. Cho, Y. Toyoda, K. Nakano, M. Maeda. *Moment combined partial least squares (MC-PLS) as an improved quantitative calibration method: application to the analyses of petroleum and petrochemical products.* Analyst, 2006, 131, 684–691.

[84] J.M. Andrade, S. Muniategui, D. Prada. *Prediction of clean octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215 nm.* Analytical Chemistry, 1989, 61, 313-320.

[85] H. Chung, M.S. Ku, J.S. Lee. *Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene.* Vibrational Spectroscopy, 1999, 20, 155–163.

[86] M.P. Gomez-Carracedo, J.M. Andrade, M. Calvino, E. Fernandez, D. Prada, S. Muniategui. *Multivariate prediction of eight kerosene properties employing vapour-phase mid-infrared spectrometry.* Fuel, 2003, 82, 1211-1218.

[87] Z.N. Xing, J.X. Wang, Y. Ye, G. Shen. *Rapid Quantification of Kinematical Viscosity in*

Aviation Kerosene by Near-Infrared Spectroscopy. Energy & Fuels, 2006, 20, 2486-2488.

[88] V.O. Santos Jr., F.C.C. Oliveira, D.G. Lima, A.C. Petry, E. Garcia, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim. *A comparative study of diesel analysis by FTIR, FTNIR and FT-Raman spectroscopy using PLS and artificial neural network analysis*. Analytica Chimica Acta, 2005, 547, 188-196.

[89] R.K.H. Galvão, M.C.U. Araujo, G.E. José, M.J.C. Pontes, E.C. Silva, T.C.B. Saldanha. *A method for calibration and validation subset partitioning*. Talanta, 2005, 67, 736–740.

[90] J.A. Cramer, K. E. Kramer, K. J. Johnson, R. E. Morris, S. L. Rose-Pehrsson. *Automated wavelength selection for spectroscopic fuel models by symmetrically contracting repeated unmoving window partial least squares*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008, 92, 13–21.

[91] J.S. Oliveira, R. Montalvão, L. Daher, P.A.Z. Suarez, J.C. Rubim. *Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies*. Talanta, 2006, 69, 1278–1284.

[92] I.P. Soares, T.F. Rezende, I.C.P. Fortes. *Study of the Behavior Changes in Physical-Chemistry Properties of Diesel/Biodiesel (B2) Mixtures with Residual Oil and Its Quantification by Partial Least-Squares Attenuated Total Reflection-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (PLS/ATR-FTIR)*. Energy & Fuels, 2009, 23, 4143–4148.

[93] J.A. Cramer, R.E. Morris, B. Giordano, S.L. Rose-Pehrsson. *Partial Least-Squares Predictions of Nonpetroleum-Derived Fuel Content and Resultant Properties When Blended with Petroleum-Derived Fuels*. Energy & Fuels, 2009, 23, 894–902.

[94] M.Al-Ghouti, Y. Al-Degs, F. Mustafa. *Determination of hydrogen content, gross heat of combustion, and net heat of combustion of diesel fuel using FTIR spectroscopy and multivariate calibration*. Fuel, 2010, 89, 193–201.

[95] C.N.C. Corgozinho, M.M.O. Carvalho, P.J.S. Barbeira. *Spectrophotometric and Chemometric Determination of the ASTM Color of Automotive Diesel*. Energy & Fuels, 2009, 23, 2136–2142.

[96] ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.

- [97] ASTM D4052. *Standard test for density and relative density of liquids by digital density meter*. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2009.
- [98] ASTM D86. *Standard test for distillation of petroleum products at atmospheric pressure*. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2010.
- [99] ASTM D93. *Standard Test for Flash point by Pensky-Martens closed cup tester*. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2010.
- [100] ASTM D4737. *Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation*. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2010.
- [101] ASTM D445. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)*. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 2011.
- [102] BS EN 14078. *Liquid petroleum products-Determination of fatty acid methyl ester (FAME) content in middle distillates – Infrared spectrometry method*. Bruxelas, DC: European Committee for Standardization, 2010.
- [103] R.W. Kennard and L.A. Stone. *Computer Aided Design of Experiments*. *Technometrics*, 1969, 11, 137-148.
- [104] ISO/IEC 17025:1999(E). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Geneva, 1st edition 1999.
- [105] ISO/IEC 5725-2 – *Accuracy (trueness and precision) on Measurement Methods and Results – Part 2: Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method*, 2002.
- [106] ASTM D4294-08a – *Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. Philadelphia, 2008.
- [107] http://veja.abril.com.br/090507/popup_receita.html, acessado em 11/05/2011.
- [108] R.M. Balabin, R.Z. Safieva, *Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data*. *Fuel*, 2008, 87, 1096-1101.
- [109] H.G. Aleme, C.N.C. Corgozinho, P.J.S. Barbeira. *Diesel oil discrimination by origin and type using physicochemical properties and multivariate analysis*. *Fuel*, 2010, 89, 3151-3156.

- [110] <http://www.onip.org.br/arquivos/PDET.pdf>, accessed in 07/17/2009.
- [111] J.G. Speight, *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, 2 ed., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [112] S.A. Mingoti. *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.
- [113] K. Mollenhauer, H. Tschoeke. *Handbook of diesel engines*. Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2010.
- [114] ASTM D1298. *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. Washington, DC:American Society for Testing and Materials, 2005.
- [115] Z. Sikora, W. Salacki. *Use of near-infrared (NIR) spectroscopy to predict several physical and operating properties of oil fractions and diesel fuels*. *Petroleum and Coal*, 1996, 38, 65-68.
- [116] G.E. Fodor, R.A. Mason, S.A. Hutzler. *Estimation of middle distillate fuel properties by FT-IR*. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53, 1292-1298.
- [117] O.O. Soyemi, M.A. Busch, K.W. Busch. *Multivariate Analysis of Near-Infrared Spectra Using the G-Programming Language*. *Journal of Chemical Information and Computer Science*, 2000, 40, 1093-1100.
- [118] J.M. Andrade, S. Garrigues, M. de la Guardia, M. Gómez-Carracedo, D. Prada. *Non-destructive and clean prediction of aviation fuel characteristics through Fourier transform-Raman spectroscopy and multivariate calibration*. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 482, 115–128.
- [119] D. Ozdemir, *Near Infrared Spectroscopic Determination of Diesel Fuel Parameters Using Genetic Multivariate Calibration*. *Petroleum Science and Technology*, 2008, 26, 101-113.
- [120] P. Felizardo, M.J.N. Correia, I. Raposo, J.F. Mendes, R. Berkemeier, J.M. Bordado. *Production of biodiesel from waste frying oils*. *Waste Management*, 2006, 26, 487–494.
- [121] C.G. Segeler. *Gas Engineers Handbook*. American Gas Association, Industrial Press

Inc., New York, 1969.

[122] ASTM D613. *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*. Washington, DC:American Society for Testing and Materials, 2000.

[123] F.C.Y. Wang, K. Qian, L.A. Green. *GC-MS of Diesel: A Two-Dimensional Separation Approach*. Anal. Chem., 2005, 77, 2777-2785.

[124] H.J. Liaw, Y.H. Lee, C.L. Tang, H.H. Hsu, J.H.Liu. *A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2002, 15, 429–438.

[125] P. Ghosh. *Predicting the Effect of Cetane Improvers on Diesel Fuels*. Energy & Fuels, 2008, 22, 1073–1079.

[126] G. Knothe, K.R. Steidley. *Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity*. Energy & Fuels, 2005, 19, 1192-1200.

[127] G.F. Zagonel, P. Peralta-Zamora, L.P. Ramos. *Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR*. Talanta 63 (2004) 1021-1025.

[128] M.F. Ferrão, M.S. Viera, R.E.P. Pazos, D. Fachini, A.E. Gerbase, L. Marder. *Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HATR-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions*. Fuel, 2011, 90, 701–706.

[129] K.M. Pierce, S.P. Schale, T.M. Le, J.C. Larson. *An advanced analytical chemistry experiment using gas chromatography-mass spectrometry, MATLAB, and chemometrics to predict biodiesel blend percent composition*. Journal of Chemical Education, 2011, 88, 806–810.

[130] B.C. Windom and T.J. Bruno. *Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 5. Reduced Pressure Advanced Distillation Curve Method*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50, 1115–1126.