

Janice Zulma Francesquett

**QUANTIFICAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DA GASOLINA
UTILIZANDO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E ANÁLISE MULTIVARIADA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Sistemas e
Processos Industriais – Mestrado,
Universidade de Santa Cruz do Sul –
UNISC, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Sistemas
e Processos Industriais.

Orientadores:
Prof. Dr. Adilson Ben da Costa
Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão

Santa Cruz do Sul, abril de 2011.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por caminhar comigo, guiar meus passos e iluminar minha vida em todos os momentos.

Agradeço meus orientadores Prof. Dr. Adilson Ben da Costa e Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão pela dedicação, amizade e conhecimento transmitido. Em especial ao professor Dr. Marco Flôres Ferrão pela motivação e incentivo desde os primeiros dias deste mestrado.

Agradeço de coração a minha família, que esteve presente em toda esta jornada, me apoiando, incentivando e sempre mostrando que somos capazes de tudo aquilo que realmente queremos. A meu Pai (*in memoriam*) que com certeza se estivesse entre nós seria a pessoa mais feliz por esta conquista.

Aos colegas de mestrado, pela troca de conhecimentos, amizade, lembranças boas de uma turma unida em todos os momentos. Em especial à colega e amiga Mariela, pelo companheirismo, pelo apoio, pela alegria, pela nossa amizade... Obrigado!

Ao Hilton, pelo carinho, apoio e compreensão.

À Jana, secretária do mestrado, pela amizade e disponibilidade em ajudar sempre.

Agradeço ao Centro de Combustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CECOM) pela doação das amostras.

Ao Programa de Bolsas Institucionais para Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* (BIPSS) pelo auxílio financeiro.

Agradeço a todas as pessoas que colaboraram de uma forma ou outra, para a realização deste trabalho. Muito obrigado!!!

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)*

RESUMO

No presente trabalho foram analisados e comparados modelos de regressão multivariados por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), por mínimos quadrados parciais por exclusão de intervalos (biPLS) e por sinergismo (siPLS), visando a quantificação do poder calorífico de gasolinas disponíveis em postos de abastecimento do estado do Rio Grande do Sul. Foram utilizadas 157 amostras de gasolina (comum ou aditivada) de diferentes regiões do estado para a obtenção dos respectivos valores de poder calorífico utilizando bomba calorimétrica conforme Norma ASTM D 4.809. Para a obtenção dos espectros no infravermelho próximo na faixa de 10.000 a 4.000 cm^{-1} foi empregado um espectrômetro com esfera de integração com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os dados espectrais das amostras foram analisados por meio de ferramentas de análise multivariada como análise por agrupamento hierárquico (HCA) e análise por componentes principais (PCA) utilizando tratamentos como correção de espalhamento multiplicativo (MSC) e 1ª derivada com filtro de Savitzky-Golay (SG) usando um polinômio de segunda ordem e 13 pontos, sem nenhum pré-processamento e utilizando dois pré-processamentos diferentes: centrado na média (MEAN) e auto escalado (AUTO). A partir dos espectros derivados, foram utilizadas 2/3 das amostras para a calibração para obtenção dos valores da raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV) e o restante das amostras foi empregado no conjunto de previsão, obtendo então os valores da raiz quadrada dos erros médios de previsão (RMSEP). Para o iPLS e biPLS foram utilizados os pré-processamentos AUTO e MEAN, com ou sem o emprego do MSC, sendo que, a partir disto, foram construídos modelos siPLS com o pré-processamento que obteve os resultados mais satisfatórios no iPLS e biPLS (MSCAUTO). A análise das absorções espectrais dos grupos de amostras observadas pelo HCA e PCA mostrou diferenças em suas estruturas químicas, diferenciando principalmente na quantidade de metilas (CH_3) presentes na cadeia dos hidrocarbonetos, apresentando maiores diferenças relacionados entre as ramificações da cadeia. A utilização da primeira derivada nos espectros, juntamente com a seleção da região espectral, também foi de suma importância na elaboração dos modelos de previsão, uma vez que, a média dos resultados obtidos pela análise preditiva apresentou margem de erro de 0,59% para a calibração e 0,96% para a previsão. O pré-processamento auto escalado com correção multiplicativa de sinal se mostrou eficiente nos modelos iPLS, biPLS e siPLS, sendo que apresentou maiores coeficientes de correlação nos melhores modelos, acima de 0,8 para a calibração e acima de 0,6 para a previsão. A partir disto, salientamos a eficiência do método proposto pelos algoritmos de iPLS, biPLS e siPLS, que selecionaram principalmente as regiões espectrais na faixa de 5.561-6.650 cm^{-1} onde são observadas bandas de absorção atribuídas aos estiramentos C-H, abaixo de 6000 cm^{-1} que contém ligações C-H aromático, e acima de 6.500 cm^{-1} que possui bandas características de estiramentos O-H do álcool presente na gasolina. A metodologia proposta utilizando infravermelho próximo e seleção de regiões espectrais a partir de algoritmos determinísticos como iPLS, biPLS e siPLS se mostrou eficiente, compreendendo uma alternativa limpa, rápida, prática e segura para a quantificação do poder calorífico de gasolinas.

Palavras-chave: poder calorífico, gasolina, espectroscopia no infravermelho próximo, análise multivariada.

ABSTRACT

In the present study were analyzed and compared by multivariate regression models for interval partial least squares (iPLS), backward interval partial least squares (biPLS) and synergy interval partial least squares (siPLS), aimed at quantifying the heat of combustion of gasoline available in supply the state of Rio Grande do Sul. Were used 157 samples of gasoline (regular or additives) from different regions of the state to obtain the respective values of heat of combustion using bomb calorimetry according to ASTM D 4809. To obtain the near infrared spectra in the range from 10.000 to 4.000 cm^{-1} was used an spectrometer with integrating sphere with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans. The spectra of the samples were analyzed using tools of multivariate analysis and hierarchical cluster analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) using treatments such as correction of multiplicative scatter (MSC) and first derivative with Savitzky-Golay (SG) filter using a second-order polynomial and 13 points, with no pre-processing and pre-processing using two different: focusing on the mean (MEAN) and scaled auto (AUTO). From the spectra derived were used 2 / 3 of the samples for calibration to obtain the values of the square root mean squares error of cross-validation (RMSECV) and the rest of the samples was used in the prediction set, then getting the values of the square root mean square error of prediction (RMSEP). For iPLS and biPLS were used pre-processing MEAN and AUTO, with or without the use of MSC, and, from this, models siPLS were constructed with preprocessing that got the most satisfactory results in iPLS and biPLS (MSCAUTO). The analysis of spectral absorption of the groups of samples observed by PCA and HCA showed differences in their chemical structures, differing mainly in the amount of methyl (CH_3) present in the hydrocarbon chain, with major differences between the related branches of the chain. Using the first derivative of spectra along with the selection of spectral region, was also of paramount importance in the development of forecasting models, since the average of the results obtained by the predictive analysis models presented in the best margin of error of 0.59% for calibration and 0.96% for the forecast. The pre-processing auto scaled with multiplicative signal correction is efficient models iPLS, biPLS and siPLS, and showed higher correlation coefficients in the best models, above 0.8 for the calibration and above 0.6 for the prediction. From this, we emphasize the efficiency of the method proposed by iPLS, biPLS and siPLS, algorithm which were selected mainly the spectral regions in the range of 5.561-6.650 cm^{-1} which are observed absorption bands assigned to CH, below 6.000 cm^{-1} containing aromatic CH bonds, and above 6.500 cm^{-1} which has characteristic bands of OH stretches of alcohol present in gasoline. The proposed method using near-infrared spectral regions and selecting from deterministic algorithms as iPLS, biPLS siPLS and proved effective, including an alternative clean, fast, safe and practical for measuring the calorific value of gasoline.

Keywords: heat of combustion, gasoline, near infrared spectroscopy, multivariate analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do refino do petróleo	21
Figura 2: Distribuição da matriz energética brasileira.....	26
Figura 3: Evolução dos biocombustíveis e introdução na matriz energética brasileira...28	
Figura 4: Reação de obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel).....30	
Figura 5: Identificação dos principais componentes de uma bomba calorimétrica.....35	
Figura 6: Representação da reflectância especular e difusa	41
Figura 7: Fluxograma dos procedimentos metodológicos.....	56
Figura 8: Mapa do Rio Grande do Sul subdividido em regiões definidas pelo CECOM e ANP para coleta de amostras de combustíveis	57
Figura 9: Espectrômetro PERKIN ELMER modelo Spectrum 400, com acessório para espectroscopia no infravermelho próximo (NIRA).....	59
Figura 10: Reflexões da radiação nas paredes internas da esfera (a) e a reflectância do feixe de luz no contato com a amostra (b).....	60
Figura 11: Placa de vidro e acessório de alumínio para a aquisição da leitura do branco	60
Figura 12: Amostra sendo inserida na placa para a aquisição da leitura do espectro.....	61
Figura 13: Tampa da bomba de combustão com o fio de ferro indicado pela seta (a) e com o cadinho de platina contendo a amostra (b)	62
Figura 14: Bomba de combustão	63
Figura 15: Interior do recipiente adiabático da bomba calorimétrica contendo a bomba de combustão com os cabos elétricos conectados	64
Figura 16: Bomba calorimétrica durante a reação de combustão de uma amostra	65
Figura 17: Valores de poder calorífico para as amostras de gasolina analisadas	68

Figura 18: Conjunto de espectros obtidos no infravermelho próximo para as amostras de gasolina na faixa de 4.000-10.000 cm^{-1}	69
Figura 19: Conjunto de espectros obtidos no infravermelho próximo para as amostras de gasolina na faixa de 4.000-10.000 cm^{-1} após tratamento da primeira derivada com 13 pontos	70
Figura 20: Conjunto de espectros obtidos na faixa de 4.000-10.000 cm^{-1} para gasolina comercializada evidenciando as principais regiões	71
Figura 21: Dendrograma referente ao conjunto de amostras de gasolina resultante da HCA realizada na faixa de 4.450-8.850 cm^{-1}	72
Figura 22: Gráfico de escores para a PCA (PC2 x PC3) referente ao conjunto de espectros das amostras de gasolina analisado na faixa de 4.450-8.850 cm^{-1} , indicando os 6 subgrupos formados pelo HCA	74
Figura 23: Representação da separação dos 3 grandes grupos de amostras de gasolina pelo HCA.....	75
Figura 24: Representação da separação dos 3 grandes grupos de amostras de gasolina pelo PCA	75
Figura 25: Comportamento das amostras observadas na faixa espectral de 4.655 - 4.690 cm^{-1}	76
Figura 26: Espectro da gasolina no infravermelho próximo com evidência na região de 5.900 a 5.940 cm^{-1}	77
Figura 27: Comportamento das amostras observadas na faixa espectral de 4.590-4.690 cm^{-1}	77
Figura 28: Comportamento das amostras observadas na faixa espectral de 5.810-5.900 cm^{-1}	78
Figura 29: Número de variáveis latentes versus RMSECV para modelo biPLS dividido em 8 intervalos – Representação do “mínimo local”	79
Figura 30: Número de variáveis latentes versus RMSECV para modelo biPLS dividido em 32 intervalos – Representação do comportamento monotônico	80

Figura 31: Valores de RMSECV para os intervalos (altura das barras) e para o modelo global (linha tracejada). Os números dentro das barras correspondem às Variáveis Latentes para cada intervalo	83
Figura 32: Valores de referência versus valores previstos para poder o calorífico da gasolina, para o modelo iPLS dividido em 4 intervalos	84
Figura 33: Regiões espectrais selecionadas pelo algoritmo biPLS dividindo o espectro em 8 intervalos	84
Figura 34: Valores de referência versus valores previstos para o poder calorífico da gasolina, para o modelo biPLS dividido em 8 intervalos	85
Figura 35: Regiões espectrais selecionadas para o algoritmo siPLS dividindo o espectro em 32 intervalos e combinando 3 intervalos	86
Figura 36: Valores de referência versus valores previstos para o poder calorífico da gasolina, para o modelo siPLS dividido em 32 intervalos	86
Figura 37: Regiões espectrais selecionadas para o algoritmo siPLS dividindo o espectro em 32 intervalos e combinando 4 intervalos	87
Figura 38: Valores de referência versus valores previstos para o poder calorífico da gasolina, para o modelo siPLS dividido em 32 intervalos	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de qualidade dos combustíveis analisados mensalmente a partir de amostras coletadas nos postos de abastecimento do Brasil, e respectivos métodos de análise	22
Tabela 2: Valores de poder calorífico para diferentes tipos de combustíveis	38
Tabela 3: Descrição das amostras utilizadas no presente estudo.....	58
Tabela 4: Amostras presentes nos subgrupos formados pelo HCA	73
Tabela 5: Características dos subgrupos divididos pelo HCA	73
Tabela 6: Tabela da variância, % variância e % variância acumulado para o PCA.....	74
Tabela 7: Resultados obtidos para as melhores regiões espectrais selecionadas para os modelos iPLS, biPLS e siPLS, e respectivos valores de RMSECV, RMSEP e coeficientes de correlação para a validação cruzada ($r(cv)$) e para a previsão ($r(p)$)	82

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANN	Rede neural artificial
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society of Testing and Materials
ATR	Reflectância total atenuada
AUTO	Auto escalado
BEN	Balanco Energético Nacional
biPLS	Regressão por mínimos quadrados parciais por exclusão de intervalos
CECOM	Centro de Combustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
CGAR-EM	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas
dyn-biPLS	Regressão por mínimos quadrados parciais por exclusão de intervalos dinâmica
EAC	Etílico Anidro Combustível
FAR	Espectroscopia no infravermelho distante
fiPLS	Regressão por mínimos quadrados por inclusão
FTIR	Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier
FTNIR	Espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier
FT-RAMAN	Espectroscopia Raman com transformada de Fourier
GA	Algoritmo genético
GAV	Gasolina de aviação
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCA	Análise de agrupamento hierárquico
IAD	Índice antidetonante
iPLS	Regressão mínimos quadrados parciais por intervalo
ISO	International Organization for Standardization
IV	Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEAN	Centrado na média
MIR	Espectroscopia no infravermelho médio
MLR	Regressão Linear Múltipla
MON	Número de octano motor
MSC	Correção de espalhamento multiplicativo
MSCAUTO	Auto escalado com correção de espalhamento multiplicativo
MSCMEAN	Centrado na média com correção de espalhamento multiplicativo
NIR	Espectroscopia no infravermelho próximo
NIRA	Acessório para espectroscopia no infravermelho próximo
PCA	Análise das componentes principais
PCI	Poder calorífico inferior
PCR	Regressão por componentes principais

PCS	Poder calorífico superior
PCs	Componentes principais
pH	Potencia hidrogeniônico
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMSEC	Raiz quadrada dos erros médios de calibração
RMSECV	Raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada
RMSEP	Raiz quadrada dos erros médios de previsão
RON	Número de octano pesquisa
SA	Simulated Annealing
SG	Filtro de Savitzky-Golay
siPLS	Regressão por mínimos quadrados parciais por sinergismo de intervalos
SNV	Padrão normal variável
SPA	Algoritmo de projeções sucessivas
TAN	Número de acidez total
UV	Espectroscopia na Região do Ultra-Violeta
UVE	Eliminação de variáveis não informativas
VLs	Variáveis latentes

SUMÁRIO

1 TEMA	15
1.1 Introdução	15
1.2 Justificativa	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Geral	18
2.1.1 Específicos	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 Combustíveis líquidos.....	19
3.1.1 Gasolina	23
3.1.2 Óleo diesel.....	24
3.2 Matriz energética nacional	25
3.2.1 Biocombustíveis.....	26
3.2.1.1 Álcool Etílico	28
3.2.1.2 Biodiesel.....	29
3.3 Poder calorífico de combustíveis	32
3.3.1 Métodos de determinação do poder calorífico	33
3.3.2 Potência dos motores e o poder calorífico	37
3.3.3 Métodos alternativos para determinação do poder calorífico	39
3.4 Espectroscopia no Infravermelho.....	40
3.5 Análise multivariada	43
3.5.1 Análise do componente principal (PCA)	43
3.5.2 Análise de agrupamento hierárquico (HCA)	44
3.5.3 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)	45
3.5.4 Métodos de seleção de variáveis	47
3.5.4.1 Regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS).....	49
3.5.4.2 Regressão por mínimos quadrados parciais por exclusão (biPLS).....	50
3.5.4.3 Regressão por mínimos quadrados por sinergismo (siPLS)	51
3.5.4.4 Regressão por mínimos quadrados por inclusão (fiPLS).....	52
3.5.9 Tratamentos e pré-processamentos dos espectros.....	52
3.5.9.1 Tratamentos dos espectros	53
3.5.9.2 Pré-processamentos dos espectros	54
4 METODOLOGIA	56
4.1 Amostras	57
4.2 Aquisição dos espectros no infravermelho	59
4.4 Análise multivariada	66
5 RESULTADOS	68
5.1 Análise exploratória dos dados	72
5.2 Análise preditiva dos dados	78

5.2.1	Determinação do número de variáveis latentes usado nos modelos	78
5.2.2	Seleção de regiões a partir de diferentes algoritmos.....	81
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
6	REFERÊNCIAS	91

1 TEMA

Estudo e proposta de metodologia para viabilizar a quantificação do poder calorífico de gasolinas disponíveis nos postos de abastecimento de diferentes regiões do estado do Rio Grande do Sul utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e análise multivariada.

1.1 Introdução

As metodologias normalmente utilizadas para analisar a qualidade dos combustíveis a serem disponibilizadas em postos de abastecimento são especificadas em normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que é responsável por especificar e propor métodos de análise dos combustíveis, estabelecendo padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização; e define os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO).

Dentre as ferramentas analíticas disponíveis para identificação e quantificação de compostos em misturas pode-se destacar a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e do Ultra-Violeta (UV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (MARQUES *et al.*, 2008); e, no caso da determinação do poder calorífico dos combustíveis utiliza-se o teste de bomba calorimétrica de acordo com a norma ASTM D4.809 (AKERS *et al.*, 2006).

O interesse pelo desenvolvimento de procedimentos automatizados e rápidos a fim de monitorar a qualidade dos combustíveis, leva a crescente busca por novas metodologias, dentre as quais se podem destacar a espectroscopia no infravermelho próximo e Raman juntamente com o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), a qual tem demonstrado bastante eficiência em diversas análises de propriedades dos combustíveis (CRAMER *et al.*, 2008).

1.2 Justificativa

Para garantir a qualidade dos combustíveis disponíveis para comercialização são necessários diferentes ensaios e o emprego de uma variedade de instrumentos para a realização das análises, sendo que ocorrem custos adicionais, uma vez que existe a necessidade de manutenção e treinamento para a utilização destes equipamentos. Além do que, a maioria destas análises, realizadas pelos métodos tradicionais são demoradas e consomem grande quantidade de amostra e reagentes.

A partir destes fatores tem sido cada vez mais estudada a viabilidade da utilização de instrumentos que sejam capazes de fornecer resultados para diversos parâmetros de qualidade de forma rápida e que exija um pequeno volume de amostra.

Um dos parâmetros importantes para analisar a qualidade dos combustíveis é a quantidade de energia ou calor que liberam durante sua combustão. Esta propriedade é conhecida como calor de combustão ou poder calorífico do combustível (RUSSEL, 1994; HILSDORF *et al.*, 2004; AL-GHOUTI, AL-DEGS & MUSTAFA, 2010).

Segundo Al-ghouti, Al-degs e Mustafa (2010), a determinação do calor de combustão é extremamente importante quando se trata do comércio do combustível automotivo, pois é o parâmetro de maior importância na determinação do preço do diesel automotivo a ser pago ao fornecedor pelo usuário do óleo diesel. Além de ser o fator determinante da energia disponível de um determinado combustível, sendo essencial na consideração do rendimento térmico do equipamento determinando a quantidade de combustível a ser utilizada por veículos e aviões em uma determinada distância (ASTM D 4.809).

Diante deste cenário, devido a alguns fatores relacionados ao método tradicional visando a determinação do poder calorífico dos combustíveis como a dificuldade de operação, demora na análise e o risco de operação, alguns pesquisadores (DOPKE *et al.*, 2009; AL-GHOUTI, AL-DEGS & MUSTAFA, 2010), têm demonstrado a eficiência de métodos alternativos visando a realização deste tipo de análise.

Neste sentido, propõe-se o desenvolvimento de uma metodologia analítica limpa, rápida e não destrutiva capaz de determinar o poder calorífico das gasolinas automotivas.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo deste trabalho é a quantificação do poder calorífico de diferentes tipos de gasolina disponíveis nos postos de abastecimento de regiões do estado do Rio Grande do Sul utilizando espectroscopia no infravermelho próximo.

2.1.1 Específicos

Como objetivos específicos podem-se citar:

- Analisar o comportamento das amostras através da similaridade das características e propriedades que apresentam.
- Verificar qual ou quais faixas espectrais são realmente necessárias para análise e determinação do poder calorífico da gasolina a partir de espectros na região do infravermelho próximo.
- Analisar quais os pré-processamentos e correções aplicadas à regressão multivariada que terão resultados mais satisfatórios, apresentando assim, menores erros.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica deste trabalho consiste inicialmente na descrição de algumas características, especificações e alguns trabalhos realizados em relação aos principais combustíveis automotivos utilizados nas redes de abastecimentos, além dos biocombustíveis incluídos na matriz energética brasileira como álcool e biodiesel.

Num segundo momento, descrevem-se os aspectos referentes ao poder calorífico destes combustíveis, características, influência nos motores automotivos, diferentes metodologias para a análise da propriedade em questão e alguns valores característicos encontrados nos combustíveis.

Posteriormente, têm-se os principais fundamentos da espectroscopia no infravermelho seguido de exemplos de aplicações deste método, destacando sua utilização no controle de qualidade em diferentes áreas.

Por último, são descritos os princípios da análise multivariada diferenciando os métodos utilizados neste trabalho e descrevendo estudos recentemente realizados com ênfase nestas ferramentas quimiométricas.

3.1 Combustíveis líquidos

Os combustíveis líquidos possuem papel importante principalmente no emprego em motores de combustão interna, nas indústrias e na produção de energia elétrica. São classificados em grupos (HILSDORF *et al.*, 2004) sendo que, os de maior interesse atualmente estão relacionados ao petróleo e seus derivados, e aos biocombustíveis.

O petróleo bruto é composto essencialmente de hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e naftênicos, além de derivados oxigenados, sulfurados e nitrogenados e, podendo conter também, elementos minerais como níquel e vanádio e impurezas como água e matérias orgânicas (HILSDORF *et al.*, 2004). Combustível de origem fóssil, o petróleo levou milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, sendo encontrado principalmente em reservas disponíveis em campos marítimos (PETROBRAS, 2010).

Os produtos derivados do petróleo bruto (hidrocarbonetos) são obtidos através de um processo de refino do petróleo, que funciona da seguinte forma:

- o petróleo chega à refinaria, é armazenado e uma amostra é analisada em laboratório para a determinação de suas características como viscosidade, teor de enxofre e gás sulfídrico;

- após analisado, o petróleo passa para a primeira etapa do processo, onde ocorre a dessalgação visando à remoção de água e sais dissolvidos e em suspensão;

- o petróleo é bombeado para um forno, onde é aquecido e encaminhado para a torre de destilação atmosférica (primeira etapa de separação dos derivados);

- ao longo da coluna principal da torre existem pratos perfurados dispostos em várias alturas (uma para cada fração desejada), e como a parte inferior é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos tendem a subir, sendo coletados em tubulações no topo da torre e vão para condensadores (desta separação são recolhidos principalmente gás, gasolina e diesel);

- ao término da primeira etapa de refino, as frações mais pesadas de petróleo descem à base da torre formando o resíduo atmosférico. Este produto é bombeado para um forno, onde é aquecido e encaminhado pra torre de destilação a vácuo, onde o mesmo sistema de destilação é utilizado para uma segunda separação de derivados;

- a partir da segunda destilação, obtém-se gasóleo e novos resíduos que serão utilizados na produção de asfalto ou como óleos combustíveis. O gasóleo é carga para uma unidade de craqueamento, onde é produzidos o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), e a gasolina;

- o craqueamento das cadeias moleculares maiores dá origem a moléculas menores e mais leves, que são posteriormente fracionadas nos derivados nobres do petróleo. Já, o resíduo da destilação a vácuo pode ser usado como óleo combustível, asfalto, ou ainda como carga para a unidade de coqueamento retardado;

- no coqueamento retardado, o resíduo da destilação a vácuo é transformado em produtos de maior valor agregado como GLP, gasolina, diesel e coque de petróleo (que pode ser usado nos altos fornos das indústrias siderúrgicas para a fabricação de aço) (REFAP, 2010).

Na Figura 1 temos um esquema do processo de refinaria do petróleo, indicando os principais métodos, os produtos resultantes e as temperaturas ao longo da coluna de destilação fracionada.

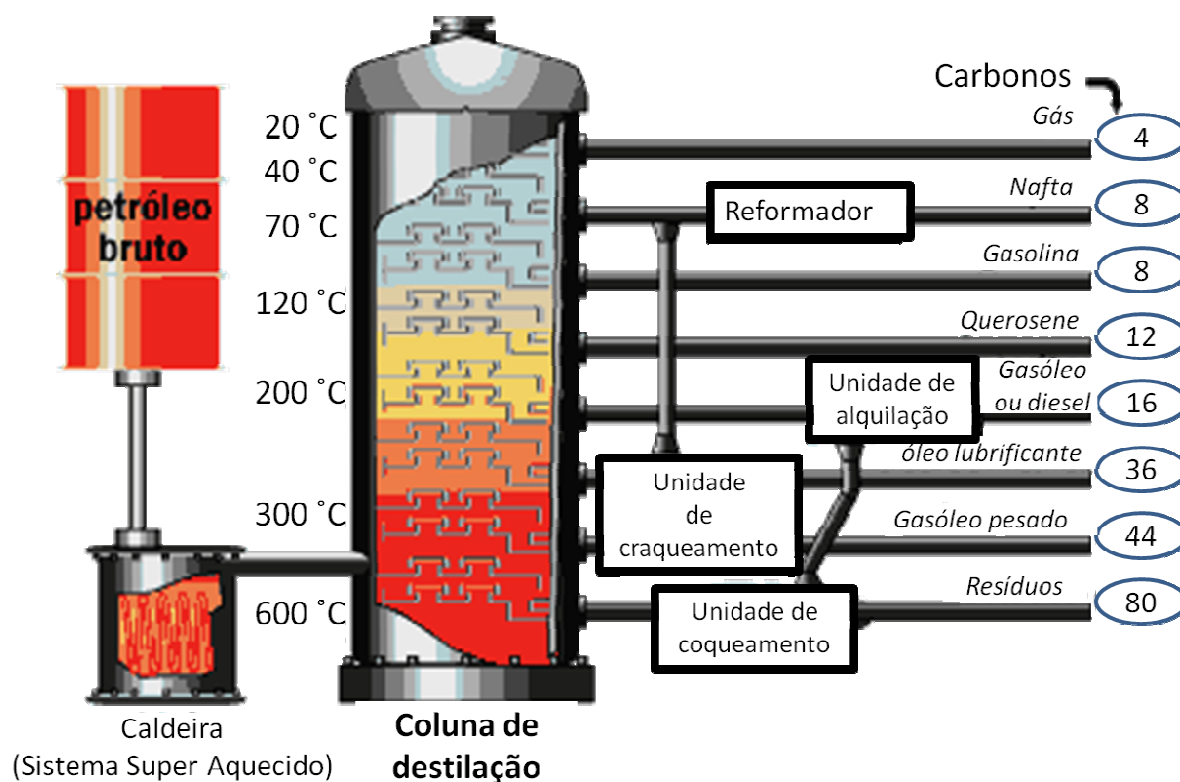


Figura 1: Esquema do refino do petróleo
Fonte: FREUDENRICH, 2008

Combustíveis líquidos derivados do petróleo como a gasolina e o óleo diesel são utilizados principalmente para geração de energia por combustão em motores automotivos; estando entre os principais combustíveis que se encontram disponíveis nos postos de abastecimento, juntamente com o biocombustível etanol (obtido de origem vegetal).

A Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP) é responsável por estipular os padrões de qualidade destes combustíveis, e a partir do Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC), que dispõe de boletins mensais de monitoramento dos combustíveis líquidos automotivos em todo o país, têm-se na Tabela 1, os parâmetros de qualidade analisados a partir dos combustíveis disponíveis nos postos de abastecimento e a definição das metodologias utilizadas, conforme especificação da ANP.

Maiores informações sobre os combustíveis e biocombustíveis utilizados em motores de combustão são descritos a seguir.

Tabela 1: Parâmetros de qualidade dos combustíveis analisados mensalmente a partir de amostras coletadas nos postos de abastecimento do Brasil, e respectivos métodos de análise
Fonte: ANP, 2010

Ensaio	Gasolina		Diesel		Etanol	
	ABNT	ASTM	ABNT	ASTM	ABNT	ASTM
Aspecto	Visual		Visual		Visual	
Cor					Visual	
Cor ASTM			NBR 14483	D 1500		
Teor de EAC	NBR 13992	-				
Massa Específica	NBR 7148	D 1298	NBR 7148	D 1298		
	NBR 14065	D 4052	NBR 14065	D 4052		
Massa Específica e Teor Alcoólico					NBR 5992	D 4052
Destilação	NBR 9619	D 86	NBR 9619	D 86		
Octanagem (MON, RON, IAD)	Espectrometria por infravermelho					
Condutividade Elétrica					NBR 10547	D 1125
pH					NBR 10891	-
Ponto de fulgor			NBR 7974	D 56		
			NBR 14598	D 93 D 3828		
Enxofre					D 7039	
			NBR 14598		D 4294	
					D 2622	
					D 5453	
Benzeno	-	D 3606 D 5443 D 6277				
Índice de cetano			NBR 14759	D 4737		

3.1.1 Gasolina

A gasolina é um combustível líquido, volátil, inflamável e constituído quimicamente por uma mistura complexa de mais de 400 hidrocarbonetos, estando entre eles hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados (que possuem de 4 a 12 átomos de carbono na molécula), além de possuir também, em menores quantidades, substâncias cujas fórmulas químicas contêm átomos de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio, entre outros (HILSDORF *et al.*, 2004; ANP, 2010; REFAP, 2010).

A composição final da gasolina depende da natureza do petróleo usado no refinamento, do processo petroquímico de obtenção e das correntes petroquímicas usadas na elaboração. Estes parâmetros referentes às propriedades e proporções dos hidrocarbonetos influenciam diretamente nas características físico-químicas, as quais determinam a qualidade da gasolina comercializada (OLIVEIRA, FLUMIGNAM *et al.*, 2004).

Basicamente, os tipos de gasolina comercializados no país são (ANP, 2010; PETROBRAS, 2010; REFAP, 2010):

- Gasolina tipo A: produzida pelas refinarias, isenta de álcool;
- Gasolina tipo C (ou Comum): disponível no mercado, preparada com a adição de álcool etílico anidro à gasolina do tipo A;
- Aditivada: gasolina comum com adição de detergentes/dispersantes em sua composição, visando manter limpo (isento de depósitos) todo o sistema de combustível dos veículos limpo;
- Podium: se diferencia das demais principalmente por apresentar maior índice de octanagem, promovendo melhor desempenho para veículos de alto desempenho. Pode conter aditivos detergentes ou dispersantes como a gasolina aditivada, possui baixo teor de enxofre reduzindo consideravelmente seu impacto ambiental e ainda reduz o acúmulo de resíduos nos motores, possibilitando intervalos maiores entre as manutenções;

- Gasolina de aviação (GAV): utilizada como combustível em aeronaves com motores de ignição por centelha.

Independente do tipo de gasolina automotiva, um percentual de álcool anidro definido é acrescentado, conforme lei definida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que descreve, desde julho de 2007, a partir da publicação da Portaria nº 143 que toda gasolina vendida no Brasil deve conter 25% de etanol combustível anidro.

3.1.2 Óleo diesel

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão empregados nas mais diversas aplicações, é composto basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, além de concentrações baixas de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Estes hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono, sendo geralmente mais pesados do que os que compõem a gasolina. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico (PETROBRAS, 2010; REFAP, 2010).

O óleo diesel é proveniente de uma mistura de várias correntes obtidas na destilação do petróleo como nafta pesada, querosene, diesel leve, diesel pesado, gasóleos e óleos leves de reciclo (GARCIA, 2002).

Pelas especificações do óleo diesel, segundo a ANP, têm-se no Brasil, dois tipos principais de óleo diesel: o metropolitano e o interior (comum). O metropolitano, com menor teor de enxofre, é consumido em áreas urbanas densamente povoadas para reduzir a emissão de material particulado, e o diesel interior é consumido nas demais regiões do País. Têm-se ainda, o óleo diesel marítimo para motores de embarcações, o óleo diesel inverno para veículos e equipamentos que necessitam operar sob baixas temperaturas, e diferentes tipos de óleo diesel aditivado que melhoram o desempenho e reduzem os custos de manutenção do motor (GARCIA, 2002; PETROBRAS, 2010; REFAP, 2010).

3.2 Matriz energética nacional

O planejamento energético nacional é de fundamental importância uma vez que pode antecipar situações, mapear alternativas e sugerir estratégias auxiliando então na tomada de decisões de empreendedores e consumidores em relação ao desenvolvimento econômico e social e a sustentabilidade energética (TOLMASQUIN, GUERREIRO & GORINI, 2007).

O Balanço Energético Nacional (BEN) elaborado anualmente pelo Ministério de Minas e Energia apresenta a contabilidade referente à oferta e ao consumo de todas as formas de energia do Brasil, atividades de extração de recursos energéticos primários e conversão em secundários, importação e exportação, distribuição e uso final de energia e é tido como referência para os dados de energia do país.

Segundo os dados do BEN (2010), a oferta interna de energia no Brasil é constituída de 52,7% de energia não renovável e 47,3% de energia renovável, sendo que, a energia eólica apresentou um aumento em relação ao ano anterior de 4,7% e o biodiesel disponibilizado no mercado interno aumentou 37,8%. Já, os produtos da cana-de-açúcar foram ampliados para 12,6% em 2009, sendo que destes, cerca de 73% refere-se ao álcool hidratado apresentando um aumento de 8,7% na produção, e, em relação ao álcool anidro que é misturado a gasolina A para formar a gasolina C foi registrado um decréscimo de 26,8% na produção. A participação do gás natural na matriz energética também sofreu uma queda em relação ao ano anterior, de 10,3% em 2008 a 8,7% em 2009. A Figura 2 mostra o gráfico da distribuição da matriz energética brasileira mais recente.

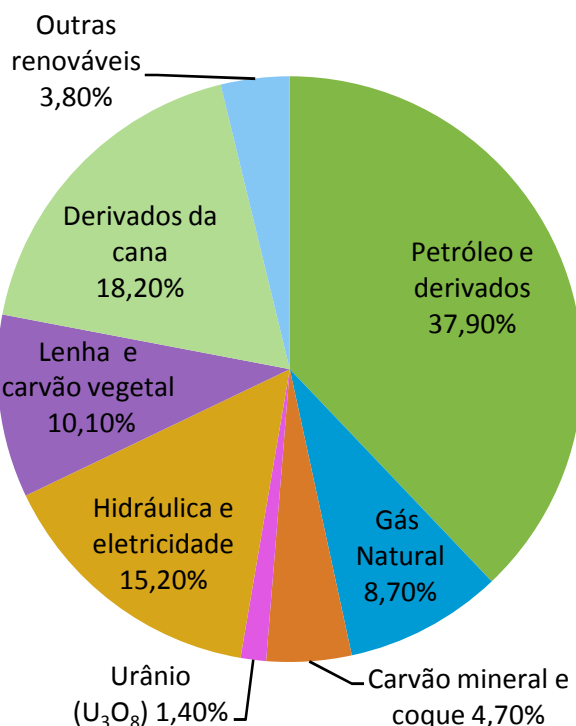


Figura 2: Distribuição da matriz energética brasileira
Fonte: BEN, 2010

Com o aumento gradativo da necessidade de combustíveis e os diversos fatores associados como problemas ambientais, políticos e econômicos, tem-se no momento, uma maior conscientização sobre as fontes de energias renováveis que minimizem o impacto ambiental, sejam economicamente competitivas e com grande disponibilidade. Neste cenário, entram a utilização de energias renováveis como biocombustíveis, biomassa, ondas, hídrica, energia solar e eólica, a fim de substituir a utilização de combustíveis fósseis (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000; MEHER, SAGAR & NAIK, 2006; DEMIRBAS, 2007).

3.2.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são combustíveis de fontes renováveis que podem substituir totalmente ou parcialmente os combustíveis derivados do petróleo e gás natural a fim de gerar energia, principalmente em motores de combustão. No Brasil, tem-se o etanol (álcool etílico) e o biodiesel como principais biocombustíveis utilizados, sendo que são

agregados em proporções variáveis à gasolina e ao diesel, respectivamente (ANP, 2009).

O interesse na pesquisa, desenvolvimento e produção de biocombustíveis ultimamente tem sido foco de diversas áreas, que incluem demanda mundial pelos combustíveis, preocupação com o meio ambiente, desenvolvimento agrícola, segurança energética, entre outros fatores (DABDOUB, BRONZEL & RAMPIN, 2009). A busca de fontes alternativas de energia tem se concentrado no desenvolvimento de insumos básicos de fontes renováveis que possam substituir os derivados do petróleo, que possuam grande disponibilidade, apresentam biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ *et al.*, 2009).

A evolução da utilização de biocombustíveis no Brasil como alternativa estratégica pode ser analisada na Figura 3, que começou a partir do desafio de enfatizar a fabricação e a utilização do etanol, confrontando com os altos valores do petróleo, a partir do decreto-lei 76.593 de 14 de novembro de 1975, onde foi criado o programa Proálcool, que teve numa primeira fase ênfase na produção de etanol anidro para adição à gasolina, e posteriormente, ao etanol hidratado para utilização em motores apropriados. Com os altos e baixos relacionados ao valor do petróleo, o Brasil chegou a ter mais de 90% dos automóveis vendidos movidos a etanol na alta do petróleo e cerca de 1% em épocas onde o preço do petróleo diminuiu, e, com a lei de 2007, tornou-se novamente importante na matriz energética brasileira (ANP, 2009).

Por outro lado, visando a utilização do biodiesel como fonte energética, alguns países estabeleceram programas de subsídio ou de uso obrigatório nas misturas com diesel como é o caso do Brasil (DABDOUB, BRONZEL & RAMPIN, 2009), que incluiu o biodiesel na matriz energética brasileira a partir da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira visando incrementar em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis, fixando a utilização mínima obrigatória de 2% em volume de biodiesel ao óleo diesel comercializado. Estimativas dos governos europeus almejam que seja incorporado 20% de biocombustíveis nos combustíveis fósseis até 2020 (BAPTISTA *et al.*, 2008), sendo que, o governo federal já antecipou a medida da obrigatoriedade da adição de 5% de biodiesel ao diesel, de 2013 para janeiro de 2010.

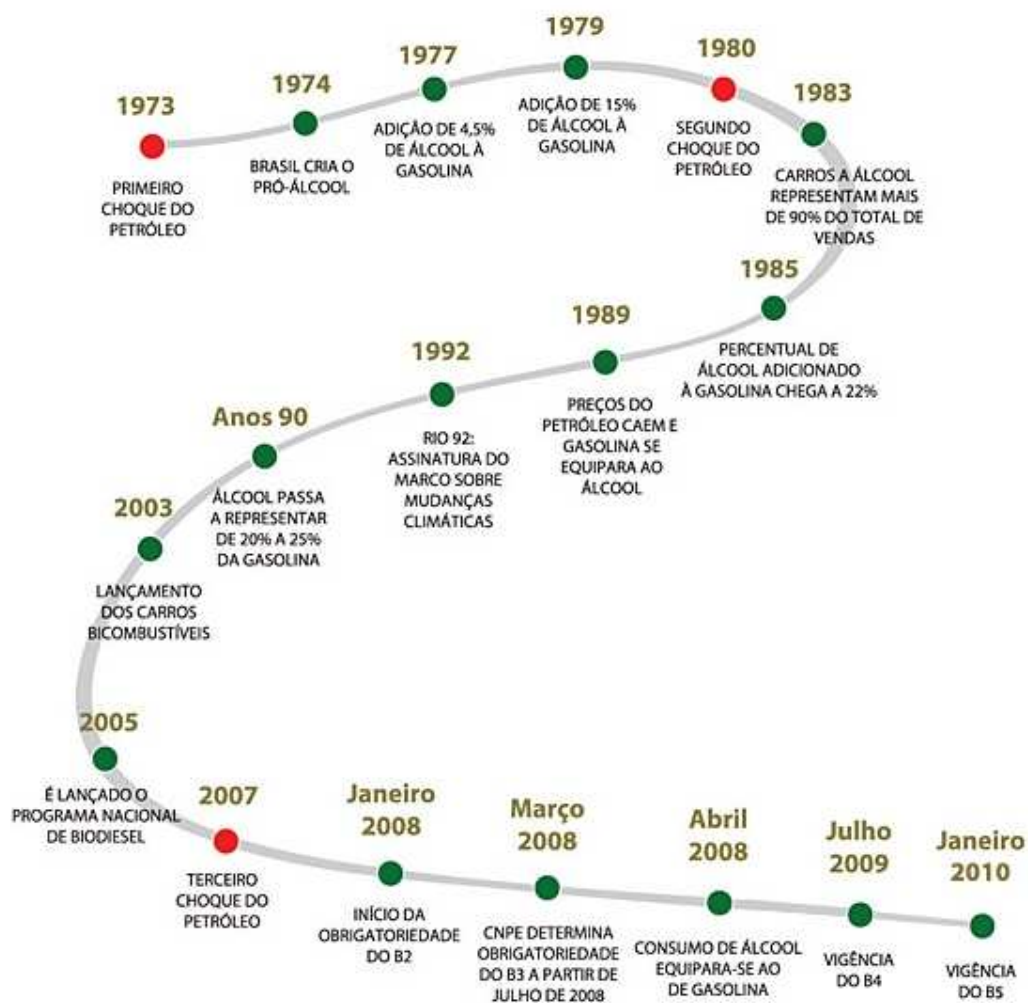


Figura 3: Evolução dos biocombustíveis e introdução na matriz energética brasileira

Fonte: ANP, 2010

3.2.1.1 Álcool Etílico

O etanol pode ser produzido a partir de diversas fontes vegetais, porém a cana-de-açúcar é a mais utilizada e a que oferece mais vantagens energéticas e econômicas (ANP, 2009), e apesar desse combustível apresentar desvantagens como menor poder calorífico, alta corrosividade, miscibilidade com água e baixa pressão de vapor, o etanol apresenta melhoras na volatilidade quando misturado em pequenas frações com a gasolina, aumentando a pressão de vapor do combustível (MACLEAN & LAVE, 2003).

Existem dois tipos de etanol combustível utilizados em automóveis no Brasil: o Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), que é utilizado para motores apropriados; e o Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), que é misturado em

proporções à gasolina, sem provocar prejuízos aos motores; sendo que, conforme estabelecido pela Portaria n° 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de julho de 2007, deve ser na proporção a 25% de etanol combustível anidro na gasolina.

Visando a utilização do álcool etílico como combustível, atualmente existe ainda, outra opção em abastecimento automotivo a partir de veículos flexíveis em combustíveis, ou simplesmente *flex*. Surgindo nos Estados Unidos, os principais fabricantes de lá passaram a oferecer veículos que chamaram de *flexible-fuel vehicles* (FFV), que poderiam ser abastecidos com gasolina ou com uma mistura de 85% de etanol e 15% de gasolina (comercializado com o nome de E85) disponível em uma pequena quantidade de postos de combustíveis (WEST *et al.*, 2007; SHARP, 2008).

No Brasil foram desenvolvidos carros flexíveis que funcionam com gasolina, etanol, ou com gasolina e álcool misturados em qualquer proporção. O carro *flex* se refere ao mesmo carro à gasolina com algumas mudanças como o *software* do módulo de controle eletrônico para maior capacidade de processamento e de parâmetros diferenciados para atender a cada combustível, sendo que, o motor recebe alterações nos materiais das válvulas e de suas sedes, uma vez que gasolina e álcool não possuem as mesmas propriedades lubrificantes (SHARP, 2008).

A discussão sobre a utilização de gasolina ou etanol nos motores *flex*, em função do custo-benefício é polêmica uma vez que o álcool possui preços menores, porém maior consumo quando comparado com a quantidade de gasolina a ser utilizada em uma determinada distância.

3.2.1.2 Biodiesel

Em meio a este cenário, em busca de fontes alternativas de energia, os óleos vegetais apresentam grande viabilidade na substituição do óleo diesel principalmente pelo fato de não necessitarem de modificações nos motores, proporcionarem alto rendimento energético, não contribuírem para geração da chuva ácida, não conter enxofre em sua composição, gerar menos gases poluentes e reduzir dióxido de carbono na atmosfera, gás que caracteriza o efeito estufa. Neste contexto, a alternativa

apresentada até o momento com maior viabilidade tem sido o biodiesel, principalmente por ser biodegradável, ambientalmente correto, e não causar danos nos motores a compressão (BARROS, WUST & MEIER, 2008; GUARIEIRO *et al.*, 2008).

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos como craqueamento, esterificação ou transesterificação, sendo este último o mais utilizado atualmente, consistindo basicamente numa reação química de um triglicerídeo com um álcool (etanol ou metanol), na presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e como principal subproduto a glicerina (conforme esquema apresentado na Figura 4), que por sua vez, tem diversas aplicações na indústria química, alimentícia e farmacêutica (MARQUES *et al.*, 2008; DABDOUB, BRONZEL & RAMPIN, 2009).

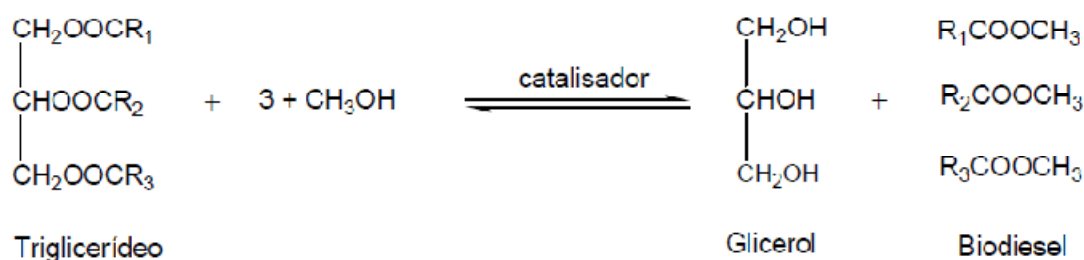


Figura 4: Reação de obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel)
 Fonte: RAMADHAS, JAYARAJ & MURALEEDHARAN, 2004

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. As diferentes proporções são denominadas conforme a percentagem de biodiesel adicionada ao diesel de petróleo, sendo que uma mistura de 2% de biodiesel ao diesel é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, que é denominado B100.

Na produção do biodiesel, as matérias-primas mais utilizadas são gorduras animais e óleos vegetais como mamona, dendê, girassol, canola, gergelim, babaçu, amendoim, algodão, milho, soja, entre outros (MARQUES *et al.*, 2008). Estudos mais

recentes mostram a potencialidade de oleaginosas como a macaúba e o pinhão-manso na produção de biodiesel, o desenvolvimento de biorreatores visando a produção de óleos a partir de algas, a produção de hidrocarbonetos a partir de materiais graxos utilizando processos alternativos como craqueamento, o hidrocraqueamento (H-Bio) e o eletrocraqueamento (SUAREZ *et al.*, 2009). As gorduras residuais provenientes da utilização em frituras de alimentos também tem sido alvo de estudos com a finalidade de obtenção do biodiesel, auxiliando na questão ambiental, sendo que, a reciclagem desse material resulta em menos acúmulo do mesmo em aterros sanitários (BARROS, WUST & MEIER, 2008).

A grande diversificação dos estudos em busca de alternativas de produção e processamento dos óleos e gorduras indica que provavelmente diferentes matérias-primas e processos devem compor a base energética, e não apenas um único. Porém, não são apenas questões de desenvolvimento de ciência e tecnologia que estão envolvidos nesta situação, a segurança alimentar e energética são assuntos de grande discussão quando se fala em produção de biocombustíveis utilizando biomassa, pois, enquanto países como o Brasil e Estados Unidos atuam incentivando a produção de biocombustíveis, outros países argumentam que a crise mundial dos alimentos foi agravada pelo fato da substituição de áreas inicialmente destinadas a alimentos para a produção de insumos destinados a geração de energia renovável. O Brasil, porém, se destaca por desfrutar de opções viáveis a fim de evitar esse problema, como podemos citar, a utilização de áreas degradadas ou abandonadas pela agropecuária para produção de matéria-prima para produção de biocombustíveis, e a tecnologia apresentada no nosso país para produção do etanol utilizando cana-de-açúcar como insumo (SUAREZ *et al.*, 2009).

Num contexto em que a qualidade do biodiesel se refere diretamente a composição química da matéria-prima utilizada, sendo que as propriedades do insumo refletem nas propriedades físico-químicas do combustível e podem afetar a queima do motor e os gases poluentes emitidos, entre outros, é de extrema importância a relação entre estrutura química e substâncias presentes no material de partida e os parâmetros técnicos e científicos determinados para produção de biodiesel que atendam os parâmetros de qualidade desejados (DABDOUB, BRONZEL & RAMPIN, 2009).

3.3 Poder calorífico de combustíveis

Um dos parâmetros importantes para analisar a qualidade dos combustíveis é a quantidade de energia ou calor que liberam durante sua combustão. Esta propriedade é conhecida como calor de combustão ou poder calorífico do combustível (RUSSEL, 1994; HILSDORF *et al.*, 2004; AL-GHOUTI, AL-DEGS & MUSTAFA, 2010).

Segundo Al-ghouti, Al-degs e Mustafa (2010), a determinação do calor de combustão é extremamente importante quando se trata do comércio do combustível automotivo, pois é o parâmetro de maior importância na determinação do preço do diesel automotivo a ser pago ao fornecedor pelo usuário do óleo diesel. Além de ser o fator determinante da energia disponível de um determinado combustível, sendo essencial na consideração do rendimento térmico do equipamento determinando a quantidade de combustível a ser utilizada por veículos e aviões em uma distância determinada (ASTM D 4.809).

O poder calorífico do combustível pode ser classificado como poder calorífico inferior (PCI) ou poder calorífico superior (PCS). A diferença entre eles se dá pela entalpia de vaporização da água formada pela queima do hidrogênio presente no combustível e da água já contida no combustível; uma vez que o poder calorífico inferior é medido com a água gerada na queima na fase gasosa, e o poder calorífico superior considera-se a água gerada na combustão na fase líquida, sendo que a relação entre eles pode ser representada na Equação 1 (GARCIA, 2002).

$$PCI = PCS - 2240(9H + u) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: PCI = poder calorífico inferior, kJ kg^{-1} em base seca

PCS = poder calorífico superior, kJ kg^{-1}

H = teor de hidrogênio do combustível, kg kg^{-1} em base seca

u = teor de umidade do combustível. $\text{kg de água por kg de combustível seco}$.

A diferença entre o PCS e PCI de um combustível é cerca de 8% ou 9%, sendo que o valor adequado utilizado a título de comparação do poder calorífico dos combustíveis é o poder calorífico inferior, que corresponde a um valor de aquecimento

no qual a água continua a ser um vapor e não produz o seu calor de vaporização (AL-GHOUTI, AL-DEGS & MUSTAFA, 2010).

Dependendo das condições em que se efetua a combustão, ela pode ser distinguida por poder calorífico a pressão constante ou a volume constante, características importantes e que devem ser relevadas, juntamente com as características do combustível (seco, úmido, com ou sem cinzas) no processo de obtenção do poder calorífico (HILSDORF *et al.*, 2004).

3.3.1 Métodos de determinação do poder calorífico

O poder calorífico é avaliado quando o combustível atinge a combustão completa (carbono é convertido em dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio convertido em água (H₂O)) em uma temperatura de 18°C ou 25 °C e 760 mmHg de pressão (RUSSEL, 1994; HILSDORF *et al.*, 2004; AL-GHOUTI, AL-DEGS & MUSTAFA, 2010).

O valor do poder calorífico de um combustível pode ser estimado a partir da composição do combustível e dos calores de combustão das frações combustíveis ou a partir de fórmulas empíricas para combustíveis sólidos, onde se faz necessário o conhecimento da análise elementar (HILSDORF *et al.*, 2004).

É possível calcular teoricamente o valor do poder calorífico dos combustíveis a partir da composição centesimal do combustível e dos calores de combustão das frações combustíveis ou por fórmulas empíricas, como a fórmula de Dulong (conforme Equação 2 para poder calorífico superior e Equação 3 para poder calorífico inferior) ou fórmula de Gouthal (Equação 4), que fornece um valor aproximado do poder calorífico superior. Porém, na prática, uma parte desse calor pode ser perdida por radiação ou como calor sensível carregado juntamente com os fumos, quando saem do sistema de combustão em temperatura superior a 18°C (HILSDORF *et al.*, 2004).

$$PCS = 81,4 \times C + 345 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 \times S \quad (kcal \text{ kg}^{-1}) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: C , H , O e S são as porcentagens em “base úmida”, de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre, respectivamente.

$$PCI = 81,4 \times C + 290 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 \times S - 6 \times H_2O \quad (kcal \text{ kg}^{-1}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde: H_2O é a porcentagem de “umidade” do combustível.

$$PCS = 82(CF) + A(MV) \quad (kcal \text{ kg}^{-1}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: CF = porcentagem de carbono fixo na base úmida

MV = porcentagem de matéria volátil na base úmida

A = depende da porcentagem da matéria volátil na base seca e sem cinza, sendo

“ A ” função de $MV = MV \left[\frac{100}{100} - (U + Z) \right]$

Experimentalmente, é possível determinar o poder calorífico de um combustível a partir de um aparelho denominado bomba calorimétrica comumente utilizada para esta finalidade e presente na maioria dos laboratórios de termodinâmica (ULBIG & HOBURG, 2002; AKERS *et al.*, 2006; BECH, JENSEN & DAM-JOHANSEN, 2009).

A Figura 5 mostra os principais componentes de uma bomba calorimétrica, onde os reagentes são colocados num recipiente de paredes de aço denominado bomba de combustão, imerso numa quantidade determinada de água contida num recipiente adiabático. Após a medição da temperatura inicial da água no interior do calorímetro, a reação é iniciada pela passagem de uma corrente elétrica através de um fusível, e assim, monitora-se a variação de temperatura até a estabilização, e a temperatura final é determinada (RUSSEL, 1994).

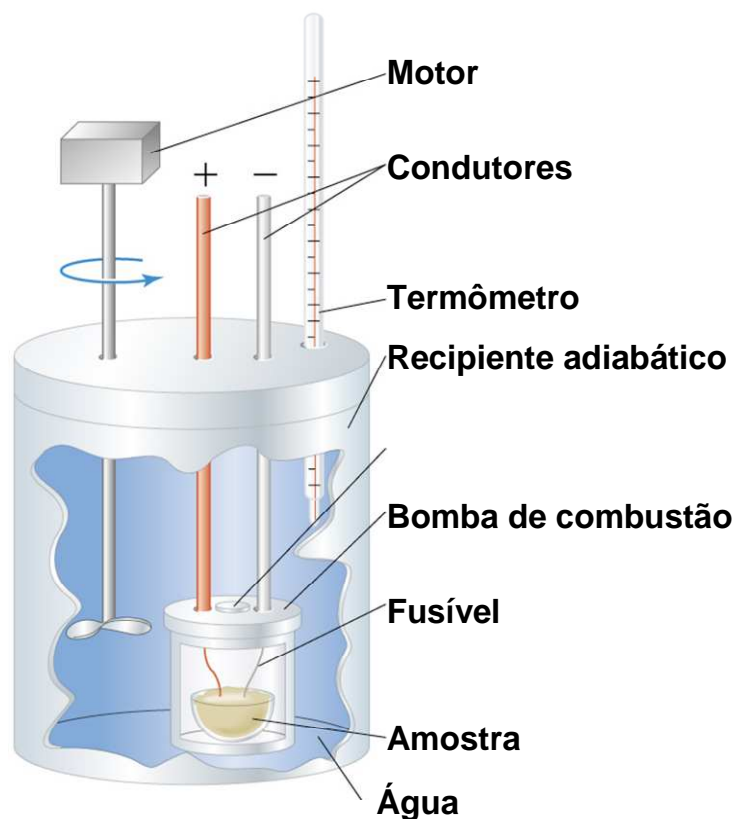


Figura 5: Identificação dos principais componentes de uma bomba calorimétrica
 FONTE: BROWN, LEMAY & BURSTEN, 2005

O método para determinação do poder calorífico de combustíveis utilizando a bomba calorimétrica é descrita na norma ASTM D 4.809 que permite determinar a quantidade de energia liberada em uma reação de combustão, sendo que as trocas térmicas que ocorrem no calorímetro podem ser representadas pela Equação 5.



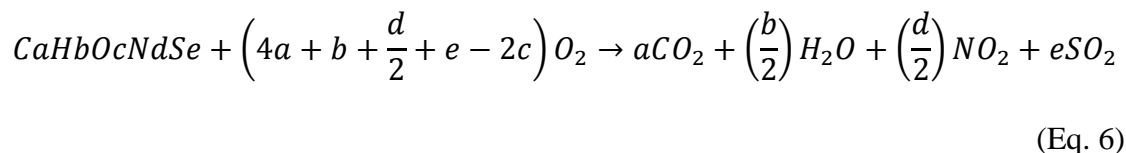
Onde: C = calorímetro

R = reagentes

P = produtos

T_1 e T_2 = temperaturas inicial e final, respectivamente

Durante o processo de combustão, além da reação principal (Equação 6), podem ocorrer outras reações secundárias, como a combustão do fusível (um dos componentes do calorímetro) e reações de formação de ácido nítrico e ácido sulfúrico, dependendo das características da substância a ser analisada (Equações 7 e 8).



No entanto, qualquer energia liberada por outras reações que não sejam a reação principal devem ser subtraídas para a determinação do poder calorífico (H) em calorímetros adiabáticos, utilizando a Equação 9.

$$H = \frac{(W \cdot \Delta t - e_1 - e_2)}{m}$$

(Eq. 9)

Onde: W = coeficiente calorímetro do calorímetro utilizado ($\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1}$)

e_1 e e_2 = calor liberado por reações secundárias

Δt = variação de temperatura do calorímetro (t_1 = temperatura estabilizada do banho antes da combustão; t_2 = temperatura estabilizada após combustão)

m = massa de amostra utilizada.

De Oliveira *et al.* (2006) realizaram um estudo visando determinar e comparar o calor de combustão dos óleos vegetais, biocombustíveis e blends diesel/biocombustível a partir de dados obtidos por bomba calorimétrica. Os resultados mostraram que o calor de combustão dos biocombustíveis são aproximadamente 17% menores que do diesel tradicional. Também relataram que o calor de combustão depende da metodologia utilizada na produção do biocombustível, e que, a adição do mesmo ao diesel resulta em uma redução linear do calor de combustão relacionado à quantidade do combustível alternativo adicionado. Já para as misturas de 5% de biocombustível adicionado ao diesel, não houve diminuição significativa do calor de combustão quando relacionado ao diesel comercializado.

3.3.2 Potência dos motores e o poder calorífico

A potência máxima atingida pelo motor em operação depende do poder calorífico do combustível utilizado, sendo que, os óleos vegetais (matérias-primas do biodiesel) apresentam menor poder calorífico que o óleo diesel puro e neste sentido, na medida em que se adiciona biodiesel ao diesel, a quantidade de combustível a ser consumida vai diminuindo. Sendo assim, na utilização do biodiesel puro, têm-se o menor consumo energético em relação às demais misturas de combustíveis e ao diesel mineral puro (COSTA NETO *et al.*, 2000; De OLIVEIRA *et al.* 2006; BARBOSA *et al.* 2008).

Já, analisando a gasolina e o etanol, tem-se o etanol como de menor poder calorífico, maior calor latente de vaporização e menor razão estequiométrica ar-combustível em relação à gasolina (HILSDORF *et al.*, 2004), propriedades que produzem um efeito de resfriamento fazendo com que a eficiência volumétrica do motor possa subir e, podendo aumentar a pressão do cilindro e a temperatura do motor quando são utilizadas blendas de etanol/gasolina, tornando o processo melhor e mais eficiente (BAYRAKTAR, 2007).

Na Tabela 2 estão descritos alguns valores de poder calorífico (PC) encontrados experimentalmente para diferentes tipos de combustíveis, com exceção do valor descrito para gasolina de aviação, encontrado em norma específica descrita na tabela.

Tabela 2: Valores de poder calorífico para diferentes tipos de combustíveis
 Fonte: Tabela elaborada pela autora

Combustível	Valores de PC (cal g ⁻¹)	Referência
Álcool etílico	6.392 ^a	Yüksel & Yüksel, 2004
Álcool etílico	6.453 ^b	Najafi <i>et al.</i> , 2009
Álcool etílico	7.100 ^b	Hilsdorf <i>et al.</i> , 2004
Álcool etílico	7.200 ^c	Pereira <i>et al.</i> , 2002
Álcool metílico	5.420 ^b	Hilsdorf <i>et al.</i> , 2004
Álcool metílico	4.699 ^a	Qi <i>et al.</i> , 2010
B10 (blenda 10% biodiesel/90% diesel)	10.615 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
B15 (blenda 15% biodiesel/85% diesel)	10.185 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
B2 (blenda 2% biodiesel/98% diesel)	10.761 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
B20 (blenda 20% biodiesel/80% diesel)	10.435 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
B5 (blenda 5% biodiesel/95% diesel)	10.704 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
BD50 (50% biodiesel/50% diesel)	9.697 ^a	Qi <i>et al.</i> , 2010
BDM10 (43,2% biodiesel/43,2% diesel/9,6 metanol)	9.276 ^a	Qi <i>et al.</i> , 2010
BDM5 (47,5% biodiesel/47,5% diesel/5% metanol)	9.479 ^a	Qi <i>et al.</i> , 2010
Biodiesel	9.150 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
Biodiesel	9.270 ^a	Qi <i>et al.</i> , 2010
Biodiesel	9.840 ^b	Akers <i>et al.</i> , 2006
Biodiesel	9.150 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
Biodiesel (algodão)	9.520 ^c	Costa Neto <i>et al.</i> , 2000
Biodiesel (babaçu)	9.440 ^c	Costa Neto <i>et al.</i> , 2000
Biodiesel (dendê)	9.530 ^c	Costa Neto <i>et al.</i> , 2000
Biodiesel (mamona)	9.046 ^c	Costa Neto <i>et al.</i> , 2000
Biodiesel (óleo de soja)	7.658 ^a	Barbosa <i>et al.</i> , 2008
Biodiesel (piqui)	9.590 ^c	Costa Neto <i>et al.</i> , 2000
Gasolina	11.000 ^b	Hilsdorf <i>et al.</i> , 2004
Gasolina	10.507 ^a	Yüksel & Yüksel, 2004
Gasolina	11.000 ^c	Pereira <i>et al.</i> , 2002
Gasolina	10.497 ^a	Chote & Kaskantzis, 2003
Gasolina de aviação	10.390 ^a	ANP n° 3, de 25/01/2006
Óleo diesel	10.688 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
Óleo diesel	11.140 ^b	DeOliveira <i>et al.</i> , 2006
Óleo diesel	10.151 ^a	Qi <i>et al.</i> , 2010
Óleo diesel	10.950 ^c	Costa Neto <i>et al.</i> , 2000
Óleo diesel	11.225 ^b	Akers <i>et al.</i> , 2006
Óleo Diesel	10.880 ^b	Hilsdorf <i>et al.</i> , 2004
Óleo Diesel	10.600 ^c	Pereira <i>et al.</i> , 2002
Óleo diesel	9.968 ^a	Barbosa <i>et al.</i> , 2008
Óleo diesel tipo B	10.688 ^b	Cardoso <i>et al.</i> , 2006
Óleo diesel tipo C	10.824 ^c	Costa Neto <i>et al.</i> , 2000
Querosene	11.100 ^b	Hilsdorf <i>et al.</i> , 2004
Querosene	10.230 ^a	Garcia, 2002

^a Valores de poder calorífico inferior

^b Valores de poder calorífico superior

^c Valores de poder calorífico sem informação sobre inferior ou superior

3.3.3 Métodos alternativos para determinação do poder calorífico

Devido a alguns fatores relacionados ao método tradicional para a determinação do poder calorífico por bomba calorimétrica como a dificuldade de operação, demora na análise e grande quantidade de amostra a ser utilizada, alguns pesquisadores têm demonstrado a eficiência de métodos alternativos visando a realização deste tipo de análise.

Em trabalho realizado por Dopke *et al.* (2009) utilizando ATR-FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para determinar o poder calorífico de blendas de biodiesel/diesel, obtiveram um coeficiente de correlação de 0,9984, com erros relativos de 7,28 para RMSECV e 12,41 cal g⁻¹ para RMSEP; indicando uma correlação significativa ($P < 0,0001$) entre os valores de poder calorífico obtidos pelo método de determinação por bomba calorimétrica e pelo modelo desenvolvido, apresentando assim, resultados satisfatórios e promissores para a determinação desta propriedade. Porém, neste trabalho, não foram realizadas análises visando determinar quais as regiões do espectro são realmente relevantes em relação à propriedade em estudo, que poderia otimizar o processo em questão.

Recentemente, Al-Ghouti *et al.* (2010), determinaram o teor de hidrogênio, o calor de combustão bruto e o calor de combustão líquido de óleo diesel usando as metodologias descritas nas respectivas normas da ASTM e por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS). Os autores selecionaram a faixa do comprimento de onda a partir da relação entre coeficientes de correlação do teor de hidrogênio e a absorvância em cada comprimento de onda, excluindo a região que apresentou correlação negativa com o teor de hidrogênio.

A partir do teste *t* foi verificado que não houve diferença significativa entre a norma ASTM D 240 e o método proposto para a determinação do teor de hidrogênio, poder calorífico superior e inferior. Pelos resultados obtidos, ressaltam que o método proposto é eficaz e pode ser usado com alta precisão neste tipo de análise, porém pode ser aplicado apenas para os combustíveis tipo diesel que contenham teor de hidrogênio na faixa de 13-16 wt.%.

3.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho fornece informações sobre estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas (SALA, 1996). Os compostos que possuem ligações covalentes absorvem em várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho, representadas em um espectro eletromagnético (PAVIA, 1996). A região do infravermelho é subdividida em três diferentes regiões, de acordo com a faixa espectral que abrange, sendo elas: região do infravermelho próximo (NIR) que compreende a faixa entre 10.000 a 4.000 cm^{-1} (780 a 2.500 nm), região do infravermelho médio (MIR) que compreende a faixa entre 4.000 a 400 cm^{-1} (2.500 a 50.000 nm) e a região do infravermelho distante (FAR) que compreende a faixa de 400 a 10 cm^{-1} (5.000 a 1.000.000 nm) (BARBOSA, 2007).

A radiação no infravermelho é um processo quantizado, onde as moléculas são excitadas para um estado de maior energia quando absorvem radiação. A partir desse processo pode-se determinar o intervalo correspondente à frequência de vibração de estiramento ou frequência de vibração de flexão ou de deformação angular das ligações nas moléculas covalentes. A análise no infravermelho é utilizada para quantificar componentes, identificar compostos desconhecidos, além de ser utilizado para determinar a estrutura química da molécula (PAVIA, LAMPMAN & KRIZ, 1996).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) associada à reflectância total atenuada (ATR) é um método bastante eficaz que simplifica a realização das análises (BORIN & POPPI, 2005). Consiste no contato da amostra com um elemento de reflexão interna construído de um material com alto índice de refração, normalmente, seleneto de zinco (ZnSe), onde ocorre uma reflexão com a passagem de um feixe de radiação de um meio mais denso para um menos denso. A fração do feixe de luz incidente refletida aumenta de forma direta e progressiva ao ângulo de incidência, e a reflexão se torna completa quando excede um determinado ângulo crítico (RIVERO *et al.*, 2008).

A radiação de penetração é chamada de onda evanescente, onde apresenta uma atenuação do feixe no comprimento de onda correspondente às bandas de absorção no infravermelho quando a amostra absorve determinado comprimento de onda evanescente, resultando no espectro. Estes dados espectrais podem então serem

manipulados utilizando ferramentas de análise multivariada, modelando propriedades físico-químicas da amostra, e representando estes dados em matrizes (FERRÃO, 2001).

Guariero, Ribeiro & Pinto (2004) demonstraram que a espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta analítica que pode ser utilizada para quantificar misturas biodiesel/diesel, principalmente pela existência de bandas distintas no espectro no infravermelho do diesel mineral e do biodiesel permitindo assim, que esse tipo de análise seja aplicado para quantificar o percentual de biodiesel misturado ao diesel.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) com esfera de integração apresenta medida de reflectância absoluta e eficiente combinando reflectância difusa e especular (Figura 6), detecção uniforme mesmo em amostras heterogêneas e redução dos efeitos de polarização oriundos do feixe de iluminação e da amostra. É uma excelente ferramenta para análises qualitativas e quantitativas, possui detector Índio-Galio-Arsênio (InGaAs) proporcionando alta relação sinal/ruído (PERKIN ELMER, 2010), e têm recentemente se mostrado uma alternativa econômica e prática em análises realizadas em áreas como petroquímica, farmacêutica, ambiental, clínica, agrícola, alimentícia, biomédica, entre outros (CRAMER *et al.*, 2008; XIAOBO *et al.*, 2010) destacando sucesso considerável na caracterização de produtos derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel (PASQUINI & BUENO, 2007).

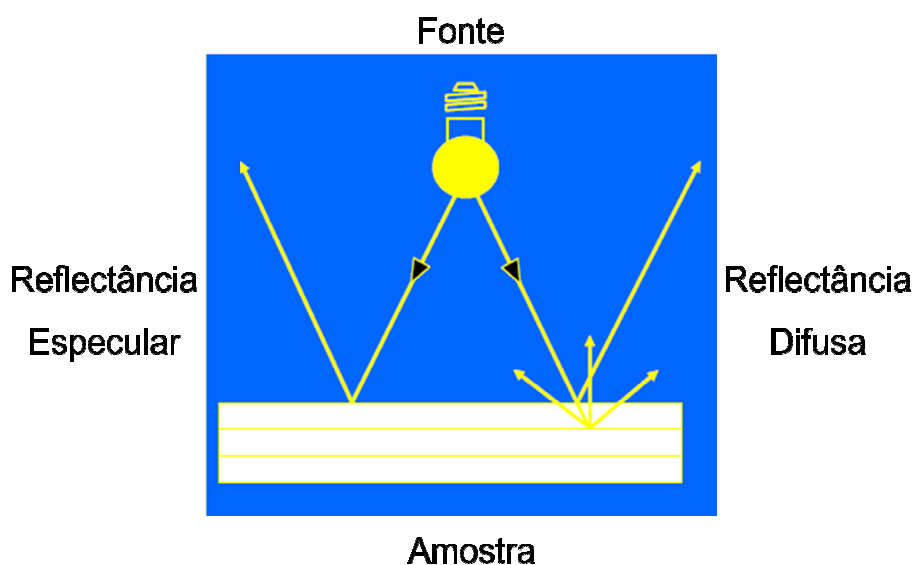


Figura 6: Representação da reflectância especular e difusa
Fonte: PERKIN ELMER, 2010

O método espectroscópico utilizando infravermelho próximo se destaca por ser uma alternativa rápida e não destrutiva sendo que, na maioria das vezes, as análises não necessitam de reagentes ou solventes, evitando a geração de resíduos. É facilmente implantado em instalações industriais, não necessitando de controles ambientais rigorosos (comparando com o infravermelho médio), e pode ser utilizada para controlar desde o produto final até as várias fases de um processo (PEREIRA, PONTES *et al.*, 2008).

O infravermelho próximo (NIR) vem ganhando grande aceitação em diferentes campos em virtude das vantagens que apresenta em relação a outras técnicas analíticas, sendo que, entre elas, a mais saliente é sua capacidade de gerar espectros de amostras sólidas e líquidas, sem qualquer pré-tratamento. Essa característica o torna especialmente atraente, tornando as análises diretas e rápidas de recursos naturais e produtos sintéticos. Os aspectos relacionados a segurança também podem ser relacionados como uma das vantagens, devido às sondas de medida de segurança intrínseca e fibra óptica contidas nos equipamentos (optrodos) (XIAOBO *et al.*, 2010).

Na maioria das vezes, a análise de NIR envolve a aquisição rápida de grande número de valores de absorbância para um intervalo espectral selecionado. A informação contida na curva espectral é então usada para prever a composição química da amostra por extração das variáveis de interesse. Geralmente, a espectroscopia NIR é utilizada em combinação com técnicas de análise multivariada para análises qualitativas ou quantitativas. O grande número de variáveis espectrais na maior parte dos conjuntos de dados encontrados em quimiometria muitas vezes torna a previsão de uma variável dependente complicada, porém com o uso de técnicas adequadas de projeção ou a seleção podem ser minimizados (NADLER & COIFMAN, 2005; XIAOBO *et al.*, 2010).

Cartas de controle multivariadas foram usados por Oliveira *et al.* (2009) juntamente o método NIR para monitorar blendas de biodiesel/diesel B2 (98% diesel, 2% biodiesel) onde obtiveram resultados eficientes, podendo constatar misturas fora das especificações em relação ao teor de biodiesel e ainda biodiesel contaminado com óleo vegetal e diesel com nafta. Concluíram que a técnica NIR associada a estatística

multivariada é de grande viabilidade no monitoramento da qualidade de misturas de biodiesel/diesel.

Recentemente, Lira, Vasconcelos *et al.* (2010) analisaram modelos PLS utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e médio para verificar a qualidade de blendas de biodiesel/diesel referentes aos parâmetros de densidade, teor de enxofre e temperatura de destilação. Utilizaram diferentes conjuntos de calibração, regiões do espectro e espectrômetros de infravermelho e demonstraram que modelos PLS associados a MIR e NIR apresentam resultados mais satisfatórios para prever propriedades como teor de enxofre e temperatura do destilado, e, a região NIR é preferível na previsão da densidade.

Em outro trabalho desenvolvido por Lira, Albuquerque *et al.* (2010) foram analisados parâmetros analíticos do biodiesel como índice de estabilidade oxidativa, índice de acidez e teor de água a partir da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (MIR) e calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão linear múltipla (MLR). Neste caso, as duas regiões testadas (NIR e MIR) se mostraram eficientes para predizer esses três parâmetros investigados, apresentando baixos valores de RMSEP.

3.5 Análise multivariada

3.5.1 Análise do componente principal (PCA)

Uma das técnicas mais utilizadas em quimiometria para obtenção de resultados mais satisfatórios é a análise do componente principal (PCA), um modelo que seleciona as principais variáveis ou classifica as variáveis em grupos, conforme suas similaridades, facilitando a interpretação (VOLMER, 2001). O principal objetivo da PCA é reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados preservando o máximo de informação, calculado através de combinações lineares das variáveis originais (BARROS NETO, SCARMINO & BRUNS, 2006).

A principal característica do método de PCA é que ele se baseia em encontrar funções matemáticas com certas propriedades que são relativas com os fatores

químicos. A matriz pode ser transformada em duas diferentes matrizes, uma chamada de *scores*, que tem a mesma quantidade de linhas que a matriz original; e outra chamada de *loadings* que possui a mesma quantidade de colunas que a matriz original. Assim, podem ser simplificados os dados, sendo que as matrizes *scores* e *loadings* são compostas de diferentes vetores (BRERETRON, 2003).

Os dados multivariados são projetados em dimensões menores através de combinações lineares das variáveis originais, formando as Componentes Principais (PCs). Os *scores* fornecem a composição das PCs (componentes principais) em relação às amostras e os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. A visualização dos resultados é representada em gráficos bi ou tridimensionais referentes à distribuição das amostras (gráfico de *scores*) e importância das variáveis (gráfico de *loadings*). A partir destes gráficos é possível avaliar a relação entre amostras e variáveis e ainda, estimar a influência de cada variável em cada amostra (FERREIRA *et al.*, 2002; SOUZA *et al.*, 2006).

3.5.2 Análise de agrupamento hierárquico (HCA)

Esta técnica tem como principal finalidade agrupar amostras de acordo com suas características, sendo que as mostras mais próximas possuem maior similaridade. Esta similaridade é medida de acordo com a distância euclideana em cada par de observações conforme a Equação 10, representadas graficamente por um dendrograma, onde cada amostra é colocada em um eixo e o outro eixo representa os passos do procedimento hierárquico. Este gráfico mostra como os grupamentos são combinados em cada passo do procedimento até que todos estejam contidos em um único agrupamento sendo que a semelhança entre as amostras é obtida através da Equação 11 (FERREIRA, 2002; HAIR *et al.*, 2005; BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 2006, RIVERO *et al.*, 2008).

$$d_{ab} = \sqrt{\sum_{i=1}^m (x_{ai} - x_{bi})^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$S_{ab} = 1 - \frac{d_{ab}}{d_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde: d_{ab} = distância entre os pontos, a e b

$d_{m\acute{a}x}$ = distância máxima entre qualquer par de pontos (amostras)

3.5.3 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS - *Partial Least Square*) é um método utilizado em análises de calibração multivariada que permite a construção de modelos de previsão, podendo utilizar toda a faixa espectral analisada ou parte do sinal (BRERETON, 2003).

O algoritmo do PLS é aplicado numa matriz \mathbf{X} com m colunas correspondendo o sinal espectral para cada número de onda e n linhas que representam cada amostra. Diante disto, uma segunda matriz \mathbf{Y} é definida com k colunas correspondendo às informações químicas e n linhas correspondendo às amostras. Utilizando técnicas de análise fatorial a matriz \mathbf{X} é decomposta numa soma de matrizes menores conforme a Equação 12.

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_a + \mathbf{E}(1) \quad (\text{Eq.12})$$

Onde: \mathbf{M}_i = componentes principais ou variáveis latentes, com dimensão $1,2\dots a$
 a = número de fatores (componentes principais ou variáveis latentes)
 \mathbf{E} = matriz de resíduos (relacionada ao número de fatores)

A matriz \mathbf{Y} é decomposta de maneira análoga e então, determina-se a correlação entre as variáveis latentes usando as componentes das matrizes menores. Após a calibração é possível prever o comportamento de novas amostras a partir de seus espectros onde estes sinais são definidos em uma nova matriz \mathbf{X}_p , que contém m colunas e t linhas, sendo t as novas amostras. Assim, usando a correlação construída na fase de calibração as propriedades desconhecidas são coletadas em uma nova matriz \mathbf{Y}_p (FERRÃO *et al.*, 2004).

Visando a eficiência do modelo, ele deve descrever a melhor situação real levando em conta o maior número possível de variações. Neste método de calibração, algumas medidas podem ser usadas e analisadas para a determinação correta do número apropriado de variáveis latentes a serem utilizados no modelo, como RMSECV (*Root Mean Square Error of Cross Validation*), RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) e RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration*) conforme Equação 13, adaptadas ao conjunto de dados de interesse: validação cruzada, predição ou calibração (SOUZA & FERRÃO, 2006; FACHINI *et al.*, 2008).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_1 - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde: \hat{y}_i = valores previstos pelo modelo multivariado
 y_1 = valores de referência
 n = número de amostras (sendo $n-1$ para o cálculo do RMSECV)

Os resultados apresentados no trabalho desenvolvido por Oliveira, Souza *et al.* (2004) mostraram a importância da escolha da região espectral na construção de modelos de calibração por PLS a partir de uma metodologia simples, a qual se baseia na análise da distribuição espectral da incerteza relativa de concentração. O método proposto para determinação da região espectral para determinação da densidade, do teor de etanol e do número de octanas pelo método do motor (MON) a partir de espectros FTNIR, levou à obtenção de modelos de calibração PLS com maior confiabilidade, com menores erros de previsão e maior precisão que o método do espectro de correlação.

Felizardo *et al.* (2007) realizaram um estudo utilizando espectroscopia no infravermelho próximo juntamente com análise qualitativa por componentes principais (PCA) e modelos de calibração e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) para determinar a quantidade de água e de metanol presentes em amostras de biodiesel em laboratório e escala industrial. Com o propósito de determinar propriedades de grande importância na qualidade do biodiesel, Baptista *et al.* (2008) utilizaram das mesmas técnicas e ambos obtiveram resultados satisfatórios enfatizando que se trata de uma técnica promissora no controle de qualidade do biodiesel, tanto em laboratório para análise do produto final como em escala industrial, podendo também ser utilizada como monitoramento on-line de todo o processo.

Também em 2008, Fernandes *et al.* demonstraram em seu trabalho a eficiência dos resultados obtidos para a determinação simultânea de metanol e etanol presentes na gasolina por intermédio da espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS). Os autores concluem também, que é possível determinar etanol e metanol presentes um no outro, podendo ser utilizado para realização de inspeção e identificação de adulterações feitas por meio da adição de metanol na gasolina.

3.5.4 Métodos de seleção de variáveis

Os métodos de seleção de variáveis mais comumente utilizados são descritos por Xiaobo e pesquisadores (2010) e incluem inicialmente abordagens clássicas como a seleção manual baseada no conhecimento do especialista (onde se faz necessária uma vasta experiência e entendimento da espectroscopia e da relação entre a região de absorção no infravermelho e o parâmetro a ser analisado, que normalmente são de natureza não-linear, dificultando o processo (SATO *et al.*, 2004)) a seleção univariada e a seleção seqüencial como a regressão múltipla linear (MLR) que gera modelos fáceis de interpretar, porém, são na maioria das vezes afetados pela colinearidade entre as variáveis.

No trabalho desenvolvido por Sacorague (2004) foi demonstrado que a espectroscopia NIR em conjunto com ferramentas quimiométricas pode ser empregada em análises qualitativas e quantitativas de combustíveis empregados em veículos leves para identificação de gasolinas tipo Premium, adulteradas por solventes, de gasolinas de diferentes precedências por análise de componentes principais (PCA) e ainda para determinação da octanagem, concentração de hidrocarbonetos aromáticos, propriedade de destilação e densidade de gasolinas tipo A e C, pelos métodos de mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão linear múltipla (MLR).

Em 2008, treze diferentes parâmetros da gasolina foram analisados por Honorato *et al.* utilizando infravermelho e análise multivariada por PCA, PLS e MLR com diferentes pré-processamentos e apresentaram resultados satisfatórios em todas as propriedades analisadas. O gráfico de *scores* do PCA ainda revelou na região espectral de 6.250 a 4.000 cm^{-1} , um modelo adequado de calibração para previsão de todas as propriedades analisadas, independente da técnica e do pré-processamento utilizado.

A partir dos métodos de seleção de variáveis citados anteriormente, existem métodos mais sofisticados como o algoritmo de projeções sucessivas (SPA) que emprega operações simples em um espaço vetorial para a obtenção de subconjuntos de variáveis com pequena colinearidade (ARAÚJO *et al.*, 2001) e o método de eliminação de variáveis não informativas (UVE), que atua eliminando as variáveis com menos

informação ou menos importância com relação à análise (ou propriedade) desejada (WU *et al.*, 1999).

Ainda pode-se utilizar a técnica *Simulated Annealing* (SA) que tem sido amplamente aplicada em problemas de otimização e baseia-se em uma otimização probabilística global, aumentando a robustez do modelo e aumentando sua capacidade preditiva (SWIERENGA *et al.*, 2000).

Já o emprego das redes neurais artificiais (ANN) consiste em um número de unidades de processamentos (ou neurônios) ligadas por interconexões modificáveis, se trata de uma metodologia mais flexível por ter a possibilidade de utilização de funções lineares ou não (ou combinações das mesmas), porém requer tempo e domínio do assunto principalmente pelo motivo da interpretação do modelo não ser tão simples (WU & L-MASSART, 1996; TODESCHINI *et al.*, 1999).

No trabalho desenvolvido por Oliveira (2007), foram utilizadas técnicas espectroscópicas combinadas com métodos quimiométricos para determinar o teor de biodiesel em misturas de biodiesel/diesel, e, pode concluir, que tanto a utilização da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR) e infravermelho próximo com transformada de Fourier (FTNIR) combinadas com regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e rede neural artificial (ANN) apresentaram resultados satisfatórios e indicam que estes modelos são apropriados para a determinação de biodiesel derivados de diferentes óleos vegetais.

Nesta mesma época, Oliveira *et al.* demonstraram que FTNIR bem como a espectroscopia FT-Raman combinada com os métodos quimiométricos PCR, PLS e ANN podem ser utilizados para determinar a adulteração de blendas de biodiesel/diesel com óleos vegetais. A precisão dos modelos depende da técnica espectroscópica e do método quimiométrico utilizado. Pela escolha apropriada de regiões espectrais, evidencia-se que os modelos de calibração por PCR e PLS/FTNIR são capazes de determinar as adulterações com uma precisão superior a 0,05% w/w enquanto para ANN/FT-Raman a precisão foi melhor do que 0,03% w/w.

O algoritmo genético (GA) é uma técnica de otimização que emprega heurística probabilística e é capaz de calibrar as misturas com espectros quase idênticos sem perder a capacidade de predição, sendo uma importante técnica utilizada para seleção de regiões espectrais para regressão linear múltipla (LUCASIUS, BECKERS & KATEMAN, 1994; PASTI *et al.*, 1998; GALVÃO *et al.*, 2006)

Boschetti & Olivieri (2004) demonstraram a importância da seleção adequada da região espectral a ser utilizada em um estudo realizado visando à aplicação de um algoritmo genético à espectroscopia no infravermelho próximo para prever o número de octanas, e quantificar a presença de benzeno, tolueno e aromáticos totais em amostras de gasolina. O algoritmo genético proposto se mostrou eficaz na seleção da região a ser utilizada com boas habilidades preditivas, de análise rápida, fornecendo um modelo multivariado robusto para análise de amostras de gasolina.

Além de estratégias heurísticas, outros algoritmos determinísticos baseados na seleção de intervalos como métodos de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), mínimos quadrados parciais por exclusão (biPLS), métodos de mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLS) e métodos de mínimos quadrados parciais por inclusão (fiPLS) tem apresentado bons resultados para dados obtidos por espectroscopia molecular (XIAOBO *et al.*, 2010).

3.5.4.1 Regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS)

O método de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) é um algoritmo desenvolvido por Norgaard *et al.* (2000) com a finalidade de pesquisar e selecionar as regiões espectrais, localizando o conjunto de variáveis que podem resultar nos melhores modelos, eliminando de informação não relevantes como bandas que não contenham nenhuma informação das espécies ou propriedades a serem analisadas e ruídos do sistema (CHEN *et al.*, 2008; PARISOTTO *et al.*, 2009). O espectro é subdividido em regiões menores equidistantes e, onde são realizados modelos de PLS com cada sub-região, utilizando o número de variáveis latentes mais adequado para cada intervalo (BORIN & POPPI, 2005; CHEN *et al.*, 2008).

Os critérios para escolha da região espectral a ser utilizada na modelagem vão desde o conhecimento do sistema analisado, da experiência do analista à análise de parâmetros como avaliação da correlação da região selecionada com o método de referência, análise da distribuição espectral da relação sinal-ruído, avaliação da raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV) e dos erros médios de previsão (RMSEP) (FACHINI *et al.*, 2008; PARISOTTO *et al.*, 2009).

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de representar um modelo de regressão local em um gráfico, de prática visualização, permitindo a melhor escolha de intervalos e a comparação entre os erros provenientes dos modelos dos intervalos e do modelo de espectro total, sendo muito útil na interpretação dos dados (XIAOBO, JIEWEN & YANXIAO, 2007).

Borin & Poppi (2005) realizaram experimentos utilizando espectroscopia no infravermelho médio e iPLS para quantificação de contaminantes em óleos lubrificantes e a partir da seleção de regiões do espectro obtiveram bons resultados, com erros de predições entre 0,23 a 0,37%.

Pereira, Pontes *et al.* (2008) investigaram a utilização da espectroscopia no infravermelho próximo para determinar simultaneamente parâmetros de qualidade como acidez, índice de refração e viscosidade em quatro tipos de óleos vegetais (milho, soja, canola e girassol), propondo através da combinação da região espectral selecionada por iPLS e métodos de seleção de variáveis por um algoritmo de projeções sucessivas; a obtenção de modelos de Regressão Linear Múltiplos baseados numa pequena região do comprimento de onda. Através deste estudo e com análise nos resultados que mostraram coeficientes de correlação acima de 0,94, concluíram que com uma única calibração é capaz de analisar cada parâmetro, não necessitando o desenvolvimento de diferentes modelos para cada tipo de óleo.

3.5.4.2 Regressão por mínimos quadrados parciais por exclusão (biPLS)

O método de otimização por exclusão de intervalos (biPLS) busca remover regiões espectrais sem relevância. Inicialmente o espectro é dividido em n intervalos

equidistantes. São construídos modelos PLS deixando de fora um intervalo por vez, e eliminando assim, o intervalo que quando excluído minimiza o RMSECV. Esse procedimento é continuado até que haja um intervalo restante e os resultados são comparados com as etapas anteriores para identificar o melhor modelo dentre todos os desenvolvidos, sendo que a combinação ideal é determinada com base no menor RMSECV (MULLER *et al.* 2006; WU *et al.*, 2010).

O número de acidez total (TAN) de óleos lubrificantes utilizados em motores de gás foram determinados por Felkel e demais autores (2010) utilizando dados espectrais do infravermelho e modelos de regressão multivariada como iPLS, biPLS e dyn-biPLS. Os melhores resultados foram obtidos a partir da seleção de variáveis obtidas através de conhecimentos espectroscópicos juntamente com o conhecimento do especialista diante do processo de envelhecimento dos óleos lubrificantes, aplicação de modelo biPLS ou dyn-PLS e de um algoritmo genético.

3.5.4.3 Regressão por mínimos quadrados por sinergismo (siPLS)

Partindo do iPLS, é possível também, relacionar subintervalos de espectros, possibilitando a combinação de 2, 3 ou 4 intervalos do espectro na construção de modelos, pelo algoritmo denominado de regressão por mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLS). Neste algoritmo, os RMSECVs são calculados para cada combinação dos intervalos e é escolhida a combinação de intervalos que apresentar menor RMSECV, geralmente fornecendo melhores coeficientes de correlação e menores erros de predição em relação ao iPLS (CHEN *et al.*, 2008; FACHINI *et al.*, 2008, WU *et al.*, 2010).

Chen *et al.* (2008) demonstraram que a espectroscopia NIR com método de calibração por diferentes algoritmos (PLS, iPLS e siPLS) permite obter resultados satisfatórios na análise do teor de polifenóis totais presentes no chá verde, e evidenciaram a superioridade do algoritmo siPLS em contraste com outros métodos de calibração multivariada.

Wu *et al.* (2010) compararam diferentes algoritmos de seleção do comprimento de onda de espectros no infravermelho próximo visível para quantificar teor de sólidos solúveis e pH de amostras de suco de uva, dentre eles, métodos de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), por sinergismo (siPLS), por exclusão (biPLS) e algoritmos de projeções sucessivas (SPA).

3.5.4.4 Regressão por mínimos quadrados por inclusão (fiPLS)

Inversamente ao biPLS, com a mesma divisão do espectro por intervalos, o fiPLS modela cada intervalo selecionando primeiramente o intervalo de melhor desempenho em relação ao valores de RMSECV, isto é, o mesmo que o iPLS teria selecionado. Posteriormente, modelos PLS são modelados novamente combinando a região selecionada anteriormente com as regiões restantes e então é selecionada a combinação com menor RMSECV, e assim sucessivamente (XIAOBO, JIEWEN & YANXIAO, 2007).

Xiaobo *et al.* (2007) realizaram uma pesquisa a fim de selecionar eficientes regiões de comprimentos de onda por espectroscopia no infravermelho próximo e modelos de mínimos quadrados parciais por exclusão (biPLS) e por inclusão (fiPLS) para determinar o teor de sólidos solúveis em maçãs. Os intervalos escolhidos pelos modelos biPLS e fiPLS não foram os mesmos, sendo que o fiPLS selecionou 10 intervalos enquanto o biPLS selecionou apenas 5 intervalos, porém, menores erros de predição foram encontrados com a utilização da seleção de intervalos proposta por fiPLS.

3.5.9 Tratamentos e pré-processamentos dos espectros

Uma abordagem alternativa para corrigir diferenças espectrais é o uso de pré-processamentos do sinal e outras transformações de dados a fim de melhorar a robustez do modelo. Estes métodos, no entanto, podem causar perda de informações, especialmente se a média e dimensionamento do espectro são informativas para a previsão da meta variável (PEREIRA, PIMENTEL *et al.*, 2008).

3.5.9.1 Tratamentos dos espectros

Dentre os métodos de tratamentos mais utilizados destacam-se a correção do espalhamento multiplicativo (MSC) e o padrão normal variável (SNV), que atuam reduzindo a variabilidade espectral causada pela dispersão, levando assim a melhores resultados de calibração dos modelos quando comparados com os modelos obtidos dos espectros convencionais (QU *et al.*, 2008); e, a utilização da 1ª e 2ª derivada, que podem ser usadas para remover as compensações de base e os efeitos de espalhamento (PEREIRA, PIMENTEL *et al.*, 2008).

Os tratamentos MSC e SNV fornecem resultados muito semelhantes, sendo, na maioria das vezes, considerados passíveis na troca. No entanto, analisando a geometria espacial do espectro com a utilização destes tratamentos, com a utilização de uma imagem proveniente de uma câmera de infravermelho próximo, percebe-se grande diferença. SNV tem a capacidade de induzir estrutura em curvas no gráfico do espectro tratado; e, no mesmo instante, MSC possui forte tendência a produzir *outliers* neste gráfico (FEARN *et al.*, 2009).

I – Correção de espalhamento multiplicativo (MSC)

A correção de espalhamento multiplicativo ou espalhamento multiplicativo de sinal (MSC) é utilizada a fim de corrigir o efeito do espalhamento de luz nos espectros, causados principalmente pela heterogeneidade ótica das amostras (SABIN, FERRÃO & FURTADO, 2004; KRAMER, MORRIS & ROSE-PEHRSSON, 2008, WU *et al.*, 2010), compensando assim, variações de espessura das amostras causadas pelo tamanho da partícula e dispersão de luz entre as amostras antes da calibração (QU *et al.*, 2008)

O espectro da amostra é “corrigido”, e então é definido o espectro médio como ideal, neste caso, o espectro médio é calculado a partir das amostras incluídas e a correção de uma amostra varia de acordo com o número de espectros e número de amostras incluídas, o que faz com que às vezes seja citado como uma desvantagem deste tratamento (INFOMETRIX, 2008).

II - Padrão normal variável (SNV)

A transformação corretiva SNV também é utilizada para compensar a dispersão das variações espectrais (QU *et al.*, 2008). Calcula-se a média e o desvio padrão de uma

amostra baseados na primeira variável incluída, e o valor para cada variável incluída é corrigida pela primeira subtraindo e em seguida dividindo pelo desvio padrão; fornecendo resultados muitas vezes semelhantes à transformação do MSC (INFOMETRIX, 2008).

Pereira, Pimentel *et al.* (2008) realizaram estudos visando comparar os resultados provenientes de três aparelhos de espectroscopia por infravermelho próximo para determinação de naftenos e número de octanas. Foram comparados sete métodos de referência e utilizados dois tipos de tratamento: SNV e MSC. Com os resultados obtidos puderam concluir que a espectroscopia no infravermelho próximo é útil e eficaz para métodos de transferência de calibração para determinação de parâmetros da gasolina, evidenciando a possibilidade de erros quando são utilizados espectrômetros com evidentes diferenças espectrais, ou instrumentos de diferentes modelos ou fabricantes, porém os autores ressaltam que mesmo nessa situação, o uso de transferência de calibração pode trazer erros de previsão até valores comparáveis aos obtidos com a recalibração em um aparelho secundário.

III – 1ª derivada e 2ª derivada

A 1ª e a 2ª derivadas são utilizadas para remover as compensações de base e os efeitos de espalhamento, este processo elimina as mudanças de base, mas mantém as diferenças do restante do espectro (MORGANO *et al.*, 2005; INFOMETRIX, 2008; PEREIRA, PIMENTEL *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2010).

A 1ª derivada espectral é calculada com um filtro de Savitzky-Golay (SG) utilizando um polinômio de segunda ordem e o número de pontos indicados (PEREIRA, PIMENTEL *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2010).

3.5.9.2 Pré-processamentos dos espectros

Entre os pré-processamentos mais utilizados visando otimizar os resultados das análises multivariadas destacam-se o processo de auto-escalar os dados e centrá-los na média (MORGANO, QUEIROZ & FERREIRA, 1999).

I - Auto-escalamento

Este pré-processamento consiste basicamente em centrar os dados na média e dividir cada um pelo desvio-padrão, fazendo com que todas variáveis passem a ter a mesma variância (SABIN, FERRÃO & FURTADO, 2004). É normalmente empregado quando existem grandes diferenças na ordem de grandeza, com variação nas respostas das diversas variáveis (MORGANO, QUEIROZ & FERREIRA, 1999).

II - Centrado na média

O pré-processamento centrado na média (mean-center) é calculado a média para cada variável e então se subtrai cada valor experimental do valor médio para produzir uma matriz centrada na média (MORGANO, QUEIROZ & FERREIRA, 1999, CHEN *et al.*, 2008).

Em conclusão a fundamentação teórica realizada, e dando seqüência a este trabalho, segue a apresentação da metodologia utilizada.

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho envolve a aquisição das amostras, análises no infravermelho, análise do poder calorífico pelo método tradicional proposto pela ANP e a análise multivariada desses dados a fim de monitorar o poder calorífico das amostras de gasolinas automotivas por um método alternativo. A Figura 7 mostra um sucinto fluxograma com os procedimentos metodológicos que serão detalhados a seguir.

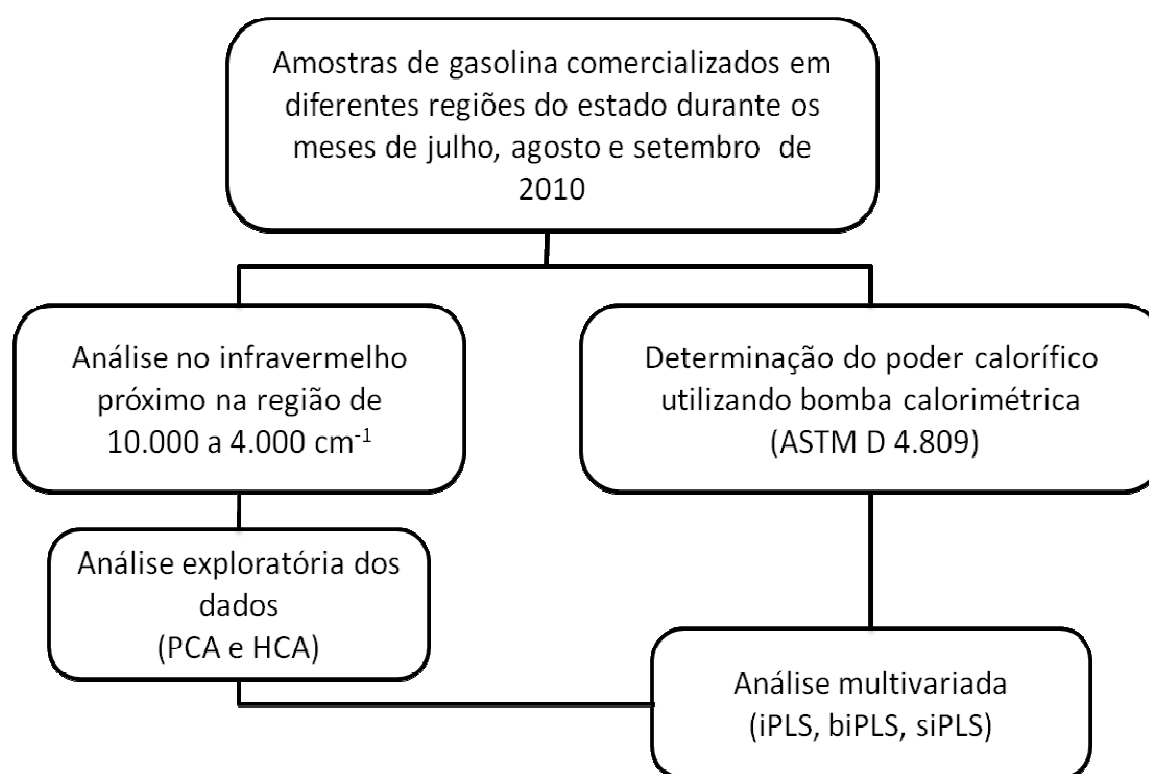


Figura 7: Fluxograma dos procedimentos metodológicos
Fonte: Fluxograma elaborado pela autora

4.1 Amostras

No Brasil as análises visando garantir a qualidade das gasolinas disponíveis nos postos de abastecimentos são realizadas por uma rede de laboratórios. Todos os postos de gasolina são amostrados periodicamente e sem aviso prévio. Para facilitar o trabalho dos laboratórios, as unidades da federação foram divididas em regiões. Cada laboratório fica responsável por um grupo de regiões, que pode ser um Estado inteiro ou parte dele. No Rio Grande do Sul, a divisão contém 10 regiões conforme Figura 8. Estas regiões e respectivos municípios foram definidos pelo Centro de Combustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CECOM) sob a supervisão da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

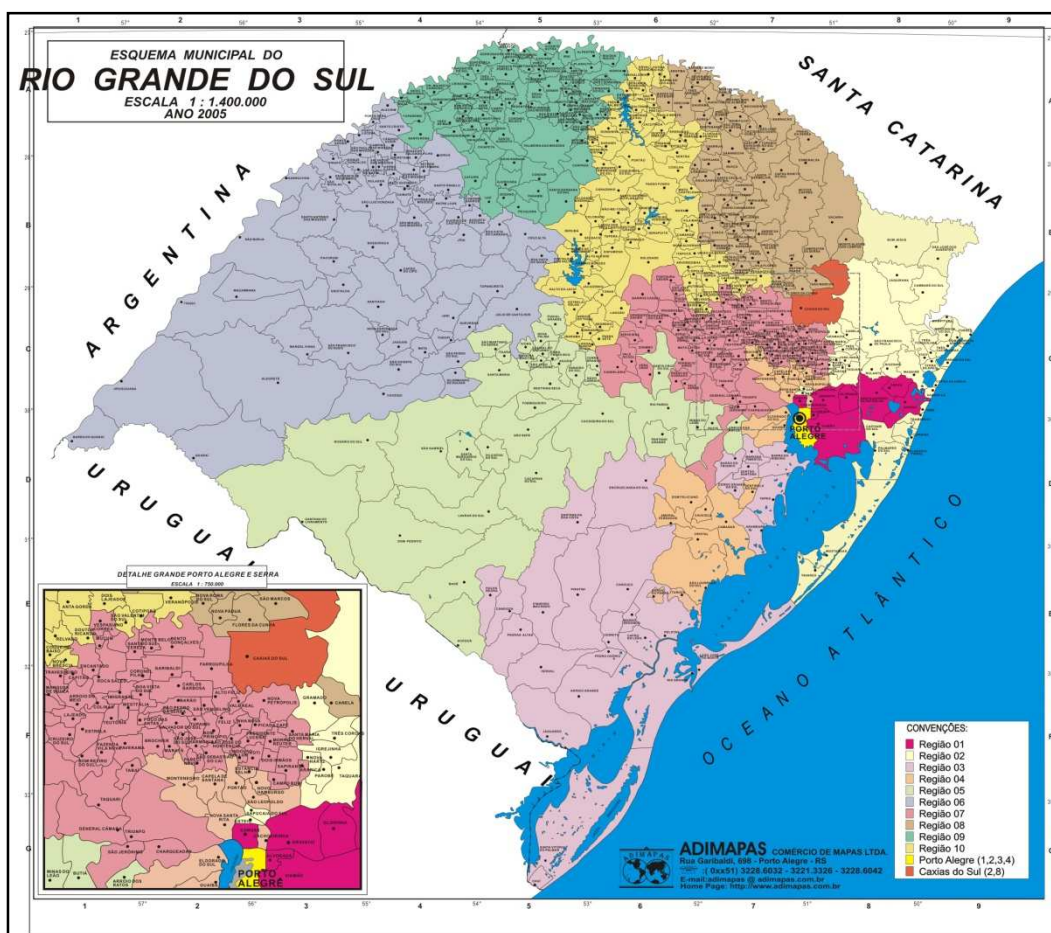


Figura 8: Mapa do Rio Grande do Sul subdividido em regiões definidas pelo CECOM e ANP para coleta de amostras de combustíveis

Fonte: CECOM, 2010

Neste sentido, foram analisadas 157 amostras de gasolina (comum e aditivada) sendo que 130 foram doadas pelo CECOM e 27 foram coletadas pela autora conforme descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Descrição das amostras utilizadas no presente estudo
Fonte: Tabela elaborada pela autora

Nº amostras	Período	Municípios
50 ^a	Julho/2010	Porto Alegre, Campo Bom, Ivoti, Sapiranga, Salvador do Sul, São Sebastião do Caí, Tuparendi, Tucunduva, Doutor Maurício Cardoso, Crissiumal, Vacaria, Casca, David Canabarro, Guaporé, Doutor Ricardo, Mato Castelhano, Getúlio Vargas, Santo Ângelo, São Luiz Gonzaga, Senador Salgado Filho, Guarani das Missões, Encruzilhada do Sul, Santa Vitória do Palmar, Chuí, Pedras Altas, Pinheiro Machado, Hulha Negra, Pinhal Grande, Formigueiro, Paraíso do Sul, Novos Cabrais, Faxinal do Soturno, Sentinela do Sul, Turuçu, Dom Feliciano, Camaquã, Cristal, Arroio do Padre e Amaral Ferrador
27 ^b	Julho/2010	Sobradinho, Segredo, Passa Sete, Ibarama e Arroio do Tigre
50 ^a	Agosto/2010	Porto Alegre, Alegrete, Quaraí, Uruguaiana, Itaqui, Teotonia, Estrela, Charqueadas, São Jerônimo, Triunfo, São Sepé, Santa Maria, Caçapava do Sul, Rosário do Sul, Dom Pedrito, Não me Toque, Ibirubá, Passo Fundo, Rondinha, Sarandi, Tapes, Barra do Ribeiro, Jaguarão, Arroio Grande, Cerrito, Vista Alegre, Palmitinho, Pinheiro do Vale, Tenente Portela, Redentora, Canoas, Paim Filho, Cacique Dobre, Barracão, Sananduva, Erechim, Brochier, Estância Velha, Nova Santa Rita, Montenegro e Portão
30 ^a	Setembro/2010	Gravataí, Viamão, Alvorada, Unistalda, Itacurubi, São Nicolau, São Paulo das Missões, Pirapó, Porto Lucena, Santo Cristo, São Borja, Campina das Missões, Lagoa Vermelha, Viadutos, Barão de Cotegipe, Água Santa, Caseiros, Gaurama, Aratiba e Severiano de Almeida

^a Amostras fornecidas pelo CECOM (Centro de combustíveis, biocombustíveis, lubrificantes e óleos)

^b Amostras coletadas pela autora.

As amostras foram identificadas com um código de caracteres assim discriminados:

1º caractere: letra indicando o mês de coleta da amostra: J (julho), A (agosto) ou S (setembro);

2º caractere: letra indicando a região da coleta da amostra: A a J indicando as 10 regiões divididas no gráfico onde foram coletadas amostras pelo CECOM e K indicando as amostras coletadas pela autora na região centro-serra do estado.

3º caractere: número indicando as diferentes amostras coletadas numa mesma região durante o mês.

4.2 Aquisição dos espectros no infravermelho

A aquisição dos espectros das amostras de gasolina foram realizadas em triplicata em espectrômetro no infravermelho próximo com esfera de integração PERKIN ELMER modelo Spectrum 400 (Figura 9) com detector Índio-Galio-Arsênio (InGaAs), na faixa de 10.000 a 4.000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.



Figura 9: Espectrômetro PERKIN ELMER modelo Spectrum 400, com acessório para espectroscopia no infravermelho próximo (NIRA)
Fonte: PERKIN ELMER, 2010

As análises foram realizadas a partir do acessório contendo a esfera de integração (acoplado ao espectrômetro), onde o feixe de luz penetra na amostra, e a radiação refletida pela amostra chega aos detectores após múltiplas reflexões nas paredes da esfera (PERKIN ELMER, 2010) conforme ilustrado na Figura 10.

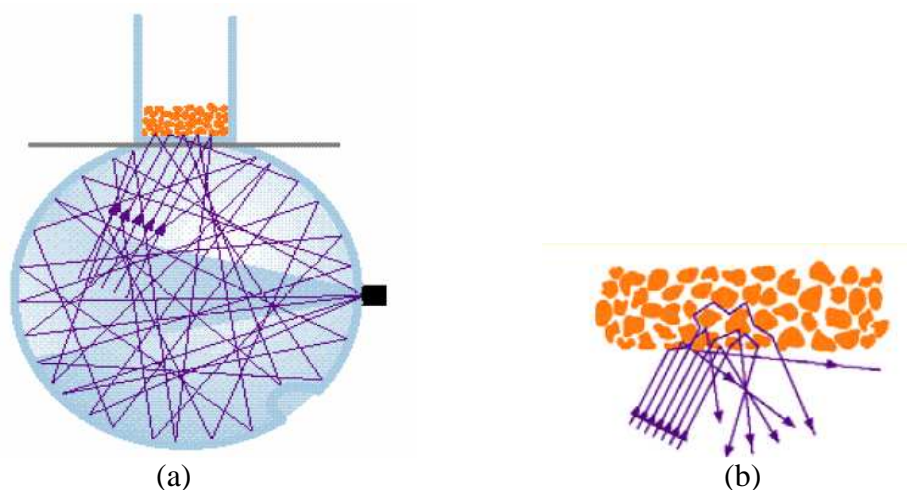


Figura 10: Reflexões da radiação nas paredes internas da esfera (a) e a reflectância do feixe de luz no contato com a amostra (b)
Fonte: PERKIN ELMER, 2010

Para a aquisição dos espectros foi realizada primeiramente a leitura do branco (contendo apenas a placa de vidro e a superfície refletora de alumínio conforme Figura 11) para cada uma das amostras e posteriormente foi inserida a amostra com a utilização de uma pipeta (cerca de 1 mL), até formar uma camada em toda parte inferior da placa, conforme Figura 12 e realizada então a aquisição do espectro referente a amostra.

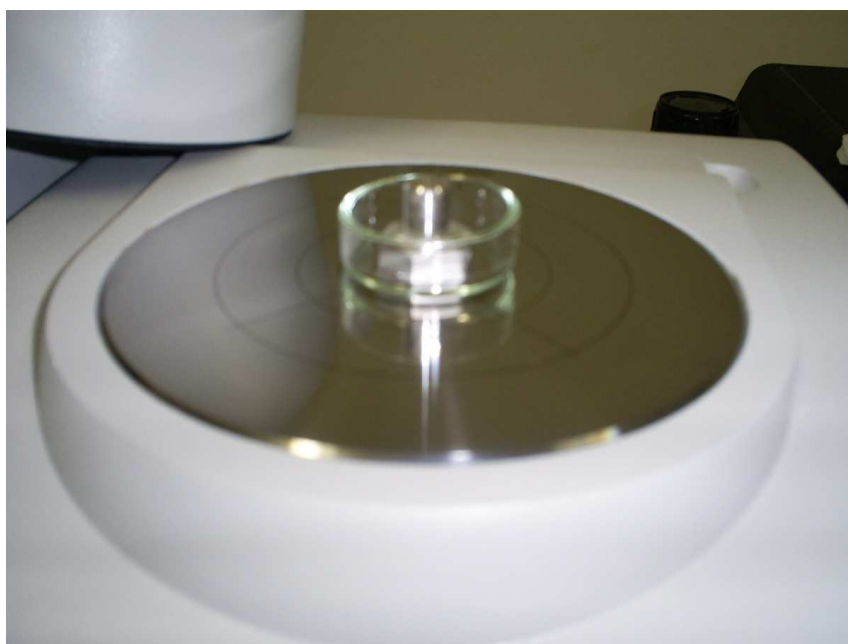


Figura 11: Placa de vidro e acessório de alumínio para a aquisição da leitura do branco
Fonte: Fotografia obtida pela autora

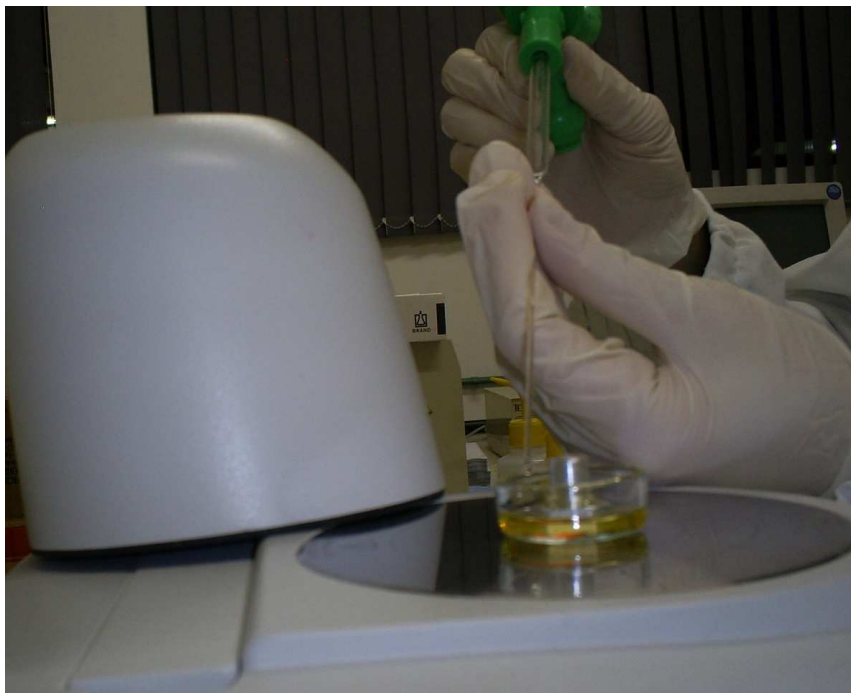


Figura 12: Amostra sendo inserida na placa para a aquisição da leitura do espectro
Fonte: Fotografia obtida pela autora

Os espectros foram posteriormente normalizados a fim de eliminar as diferenças de intensidade devido a variações de concentração reduzindo efeitos externos fazendo com que os espectros sejam comparados na mesma ordem de grandeza, variando todos entre uma intensidade de 0 a 1 (RAMOS *et al.*, 2003).

4.3 Determinação do poder calorífico por bomba calorimétrica

A determinação do poder calorífico dos combustíveis foi realizada em duplicata conforme descrito na Norma ASTM D 4.809 - Poder Calorífico de Combustíveis Líquidos de Hidrocarbonetos por Bomba Calorimétrica e Akers *et al.* (2006) utilizando uma bomba calorimétrica Parr Instrument Company, modelo 1241.

A vidraria utilizada neste procedimento compreende: pipeta graduada de 5 mL, pipetador, cadinho de quartzo ou platina, balão volumétrico de 2L, termômetro de mercúrio (com graduação até 35 °C e sensibilidade de 0,02°C), erlenmeyer de 250 mL, fio (fusível) de ferro, bureta graduada de 25 mL, régua de 15 cm, suporte com garra, e

balança. E os reagentes utilizados foram: Carbonato de Sódio - Na_2CO_3 0,0709 N (preparado com 3,76g de NaCO_3 em 1.000 mL de água destilada), indicador alaranjado de metila, água destilada e deionizada, oxigênio (O_2).

Para calibração do coeficiente calorimétrico da bomba calorimétrica, foi realizada a análise do poder calorífico da pastilha de ácido benzóico (utilizada como material de referência), utilizando uma pastilha previamente seca e armazenada em dessecador. Para as amostras, foi utilizada entre 1 e 1,5 gramas de gasolina, mantendo as duplicatas de cada amostra com quantidades semelhantes.

O fio de ferro é cortado em aproximadamente 10 cm (medido exatamente), e encaixado nos terminais elétricos presentes na tampa da bomba de combustão (Figura 13(a)). A amostra é pesada e colocada no cadinho de quartzo ou platina, que é posteriormente inserido no suporte acoplado a tampa da bomba de combustão, conforme Figura 13(b).

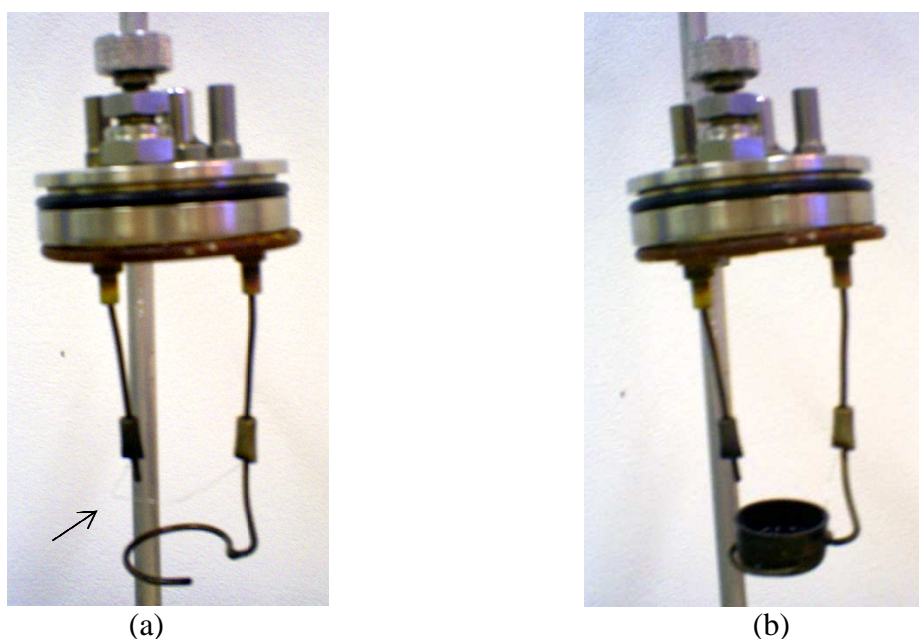


Figura 13: Tampa da bomba de combustão com o fio de ferro indicado pela seta (a) e com o cadinho de platina contendo a amostra (b)

Fonte: Fotografia obtida pela autora

A Tampa é colocada na bomba cuidadosamente, e vedada com a rosca para fechamento completo (neste momento a válvula de liberação do ar acima da bomba encontra-se aberta) (Figura 14).



Figura 14: Bomba de combustão
Fonte: Fotografia obtida pela autora

Após, é conectado o cilindro de oxigênio a bomba, deixando circular oxigênio para retirar o ar atmosférico presente no interior na bomba, fechando a válvula em seguida. É admitido O_2 vagorosamente até que a pressão interna alcance 30 atm. A bomba é mergulhada em 2 litros de água contidos em um recipiente adiabático do calorímetro com a ajuda do suporte e é realizada a conexão dos cabos elétricos (Figura 15).



Figura 15: Interior do recipiente adiabático da bomba calorimétrica contendo a bomba de combustão com os cabos elétricos conectados
Fonte: Fotografia obtida pela autora

A tampa do recipiente adiabático é colocada no lugar, o termômetro é posicionado e o agitador é posto em movimento (Figura 16). Após a estabilização da temperatura (cerca de 3 minutos), a mesma é anotada e a chave de ignição é acionada iniciando a reação de queima da amostra. A temperatura começa a aumentar rapidamente alcançando um máximo, e é anotada novamente após sua estabilização. Ao final, o calorímetro é desligado, a bomba é removida, a pressão interna da bomba é diminuída vagarosamente e a bomba é desmontada.



Figura 16: Bomba calorimétrica durante a reação de combustão de uma amostra
Fonte: Fotografia obtida pela autora

Como podem ocorrer reações secundárias nesta reação, as mesmas são avaliadas e descontadas para a obtenção do poder calorífico da amostra. Neste procedimento, levamos em consideração as calorias liberadas na formação do ácido nítrico (HNO_3) e calorias liberadas na oxidação do fio de aprisionamento da amostra.

A determinação da energia liberada pelo HNO_3 formado é realizada a partir da titulação da água (deionizada e destilada) utilizada para enxaguar o interior da bomba, contendo as sobras da queima da amostra. A água é transferida para um erlenmeyer de 250 mL, e posteriormente titulada com Na_2CO_3 0,0709 N e indicador alaranjado de metila. A quantidade de Na_2CO_3 utilizada é multiplicada por 1 cal mL^{-1} , e obtém-se o valor em calorias.

A determinação das calorias liberadas na oxidação do fio de aprisionamento da amostra é verificada a partir da quantidade de fio de ferro queimado. Neste sentido, se houveram sobras deste fio, as mesmas devem ser medidas e descontadas do tamanho inicial do fio de ferro. A quantidade total de fio utilizado é multiplicada pelas calorias

correspondentes ao fio disponível no rótulo do fio fusível, neste caso sendo 1cm = 2,3 cal.

A partir destas análises, o poder calorífico é determinado em cal g⁻¹ utilizando a expressão matemática descrita na Eq 14.

$$H = \frac{(W \cdot \Delta t - e_1 - e_2)}{m} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde: W = coeficiente calorímetro do calorímetro utilizado (cal °C⁻¹)
 e_1 e e_2 = calor liberado por reações secundárias
 Δt = variação de temperatura do calorímetro (t_1 = temperatura estabilizada do banho antes da combustão; t_2 = temperatura estabilizada após combustão)
 m = massa de amostra utilizada.

4. 4 Análise multivariada

Com a utilização do *software* Pirouette 3.11, primeiramente foi realizada uma avaliação inicial dos dados, onde foram realizadas PCA e HCA sem nenhum tipo de pré-processamento ou tratamento, visando identificar as melhores duplicatas de cada amostras (mais similares) e amostras anômalas presentes no conjunto, consideradas como *outliers*.

Com as melhores duplicatas de cada amostra, foi então realizado a média, formando um novo conjunto de dados que foram analisados os dados por meio da PCA e HCA, utilizando tratamentos como correção de espalhamento multiplicativo (MSC) (XIAOBO *et al.*, 2010) e 1° derivada com filtro de Savitzky-Golay (SG) usando um polinômio de segunda ordem e 13 pontos (PEREIRA, PIMENTEL *et al.*, 2008), sem nenhum pré-processamentos e utilizando dois pré-processamentos diferentes: centrado na média e auto escalado.

Estas ferramentas permitem organizar os dados selecionando as principais variáveis ou classificando as variáveis em grupos, conforme suas similaridades, facilitando a interpretação (VOLMER, 2001), visando distinguir quantos e quais são os reais grupos formados, e quais as amostras presentes em cada grupo.

Os modelos de regressão multivariados foram construídos utilizando ambiente MATLAB versão 7.0 (The Math Works, Natick, USA) o qual integra computação matemática, visualização e linguagem eficiente em ambiente flexível para computação técnica (WERLANG *et al.*, 2007), empregando o pacote *itoolbox* (NORGAARD *et al.*, 2000).

Para a construção dos modelos foram utilizadas 2/3 das amostras para a calibração para obtenção dos valores de RMSECV e o restante das amostras foram empregadas no conjunto de previsão, obtendo então os valores de RMSEP.

Os pré-processamentos utilizados foram auto escalados (AUTO), que consiste em centrar os dados na média e dividi-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada comprimento de onda e centrados na média (MEAN), com ou sem o emprego da correção de espalhamento multiplicativo (MSC) para minimizar os efeitos de espalhamento de luz (MORGANO, 2005). Para o iPLS os espectros foram subdivididos em 2, 4, 8, 16 e 32 intervalos e para o biPLS os espectros foram subdivididos em 8, 16 e 32 intervalos e apresentando a combinação de intervalos de menor erro.

A partir disto, foram construídos modelos siPLS com o pré-processamento que obteve os resultados mais satisfatórios no iPLS e biPLS, utilizando então o pré-processamento auto escalado dividindo o espectro em 8, 16 e 32 regiões e combinando-as de 2 a 2, 3 a 3 e 4 a 4. Os resultados foram então comparados pelos respectivos valores dos erros de validação cruzada (RMSECV) e previsão (RMSEP).

5 RESULTADOS

Entre os resultados obtidos para o poder calorífico das amostras de gasolina a partir do método utilizando a bomba calorimétrica, pode-se observar que independente do tipo de amostra de gasolina (comum ou aditivada), os valores variam entre 8.500 e 10.000 cal g⁻¹, sendo que, a maioria se classifica na faixa entre 9.000 e 10.000 cal g⁻¹ conforme pode ser observado no gráfico da Figura 17, com média dos valores igual a 9.494 cal g⁻¹ e desvio padrão médio de 248 cal g⁻¹.

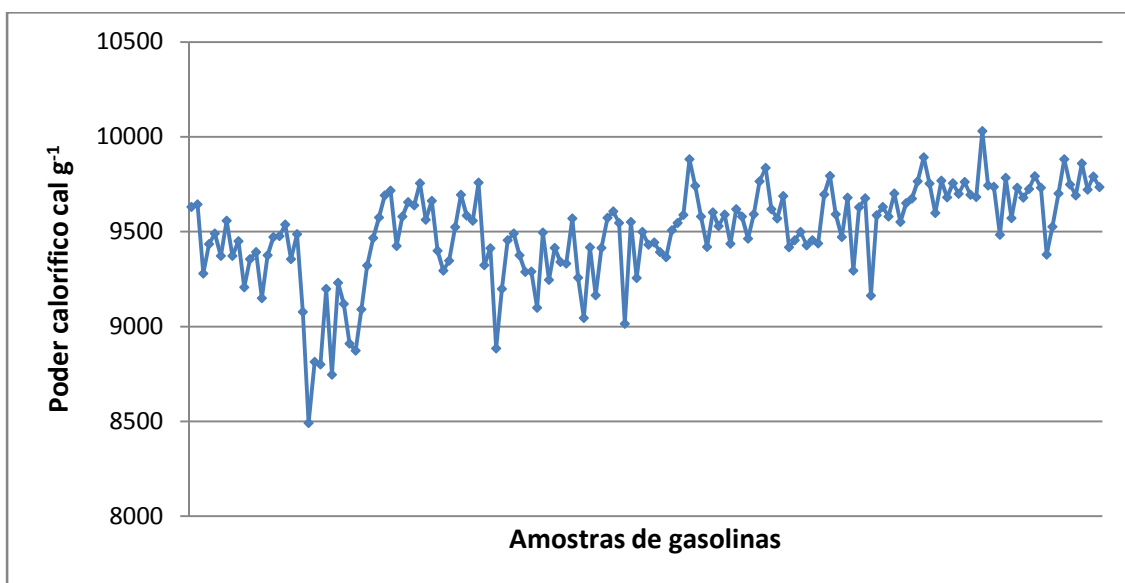


Figura 17: Valores de poder calorífico para as amostras de gasolina analisadas

Com base nos dados obtidos pela ANP, os valores estipulados para o poder calorífico da gasolina comum variam entre 9.553 e 10.748 cal g⁻¹ (40.000 a 45.000 kJ kg⁻¹) aproximadamente, e, deste modo, podemos visualizar que cerca de metade das amostras analisadas (48%) se enquadram neste padrão de qualidade, e 52% estariam com valores um pouco abaixo dos padrões estipulados pela ANP para o poder calorífico de gasolinas automotivas.

Com análise aos valores extremos verificados no gráfico, têm-se o menor valor de poder calorífico obtido de 8.490 cal g^{-1} , que corresponde a amostra coletada na cidade de Guaporé no mês de julho (amostra JJ1) e o maior valor obtido, de $10.030 \text{ cal g}^{-1}$ que corresponde a amostra SA10, coletada no mês de setembro na cidade de Viamão.

Em relação aos espectros utilizados para a análise das características e similaridades entre as amostras e, para a construção dos modelos de calibração e previsão, primeiramente estes foram submetidos ao tratamento de derivação de primeira ordem com 13 pontos a fim de corrigir os efeitos da variação da linha de base. A Figura 18 apresenta o conjunto de espectros oriundos do infravermelho próximo sem nenhum tratamento e a Figura 19 apresenta o mesmo conjunto de dados após a aplicação da derivada.

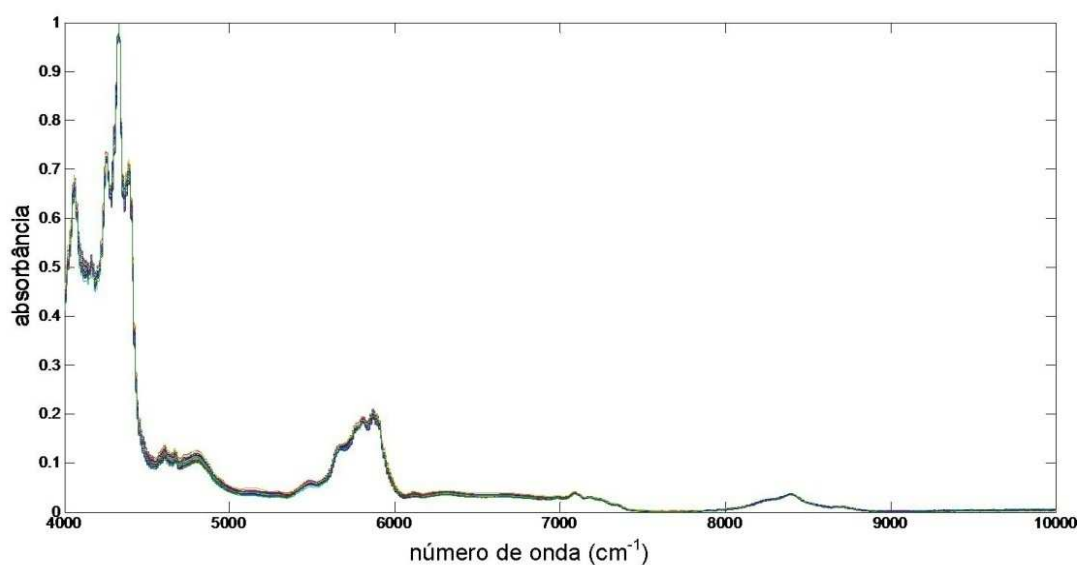


Figura 18: Conjunto de espectros obtidos no infravermelho próximo para as amostras de gasolina na faixa de $4.000\text{-}10.000 \text{ cm}^{-1}$

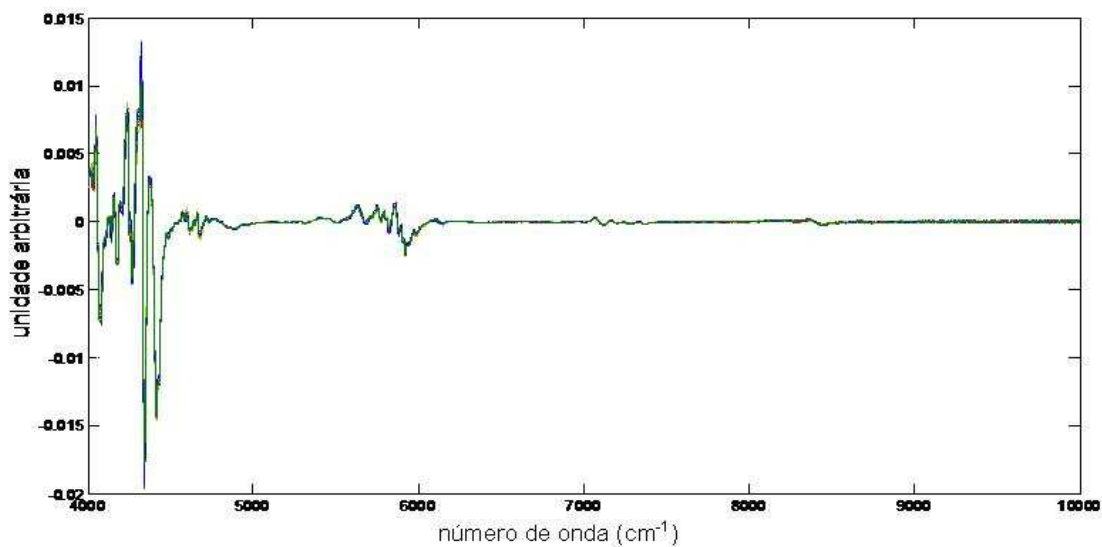


Figura 19: Conjunto de espectros obtidos no infravermelho próximo para as amostras de gasolina na faixa de 4.000-10.000 cm^{-1} após tratamento da primeira derivada com 13 pontos

Apesar de que os sinais obtidos por espectroscopia por infravermelho próximo possuam intensidades muito menores que os sinais obtidos por infravermelho médio (SACORAGUE, 2004), o espectro NIR possui grande capacidade em obter informações sobre os diferentes tipos de ligações químicas como C-H, S-H e N-H (PASQUINI & BUENO, 2007, XIAOBO *et al.*, 2010). A Figura 20 apresenta as principais bandas de absorção apresentadas nas gasolinas comercializadas em postos de abastecimento na região de 4.000 a 10.000 cm^{-1} .

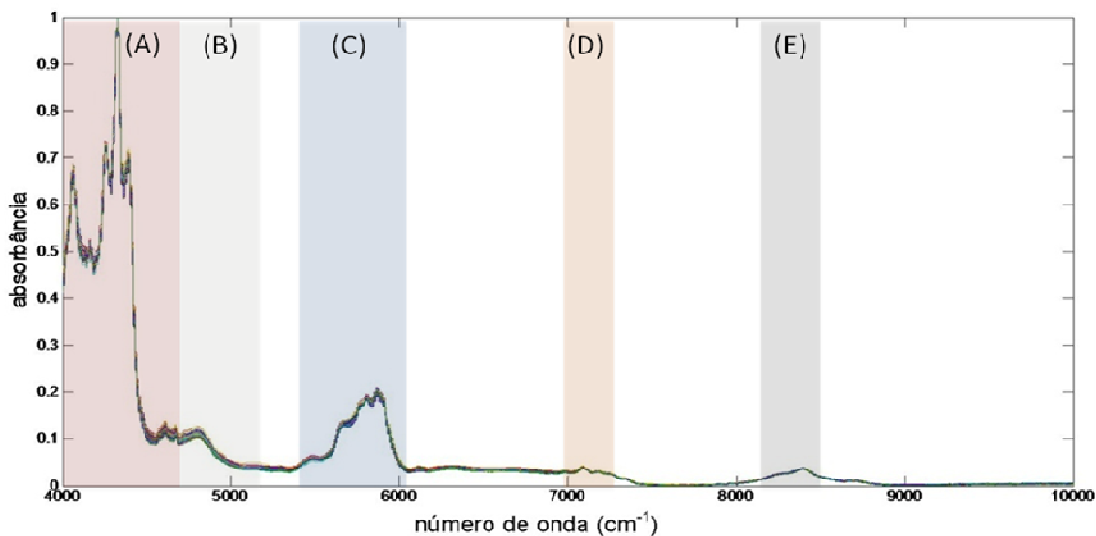


Figura 20 - Conjunto de espectros obtidos na faixa de 4.000-10.000 cm^{-1} para gasolina comercializada evidenciando as principais regiões

Na região destacada em torno de 4.500 cm^{-1} (A) estão representadas as bandas de combinações dos estiramentos C-H+C-H e C-H+C-C dos hidrocarbonetos e bandas de absorção provenientes da ligação O-H do álcool presente nas gasolinas na região em torno de 5.000 cm^{-1} (B), que por serem largas acabam por sobrepor as bandas atribuídas ao estiramento C-H (SACORAGUE, 2004; XIAOBO *et al.* 2010).

Já, nas bandas de absorção referentes ao primeiro sobreton do estiramento C-H, ligações CH_2 , CH_3 e CH aromático, podem ser analisadas na região em torno de 5.800 cm^{-1} (C) (SACORAGUE, 2004; PASQUINI & BUENO, 2007) e, na região em torno de 7.100 cm^{-1} (D), encontram-se as bandas de combinações de sobretons C-H e bandas do primeiro sobreton do estiramento O-H. Novamente, na região em torno de 8.350 cm^{-1} (E) existem bandas referentes às ligações CH_2 e CH_3 da cadeia de hidrocarbonetos em questão (SACORAGUE, 2004; XIAOBO *et al.*, 2010).

A partir do espectro inicial obtido por infravermelho próximo, foram retiradas as regiões extremas do espectro, a fim de selecionar apenas a região mais relevante e eliminar a maior parte do ruído, sendo que, todas as análises multivariadas foram realizadas utilizando apenas a região de 4.450 a 8.850 cm^{-1} .

5.1 Análise exploratória dos dados

Visando classificar as amostras de gasolina, analisando suas características e as principais similaridades entre elas, foram realizados modelos de HCA e PCA a partir do espectro derivado e sem nenhum pré-processamento. No dendrograma apresentado na Figura 21 pode-se analisar em um grau de similaridade de 0,819, a formação de 6 subgrupos distintos. A formação destes subgrupos indica que além das diferenças existentes entre gasolinas comuns e aditivadas, existem ainda, outros parâmetros distintos que podem estar ligados com o fornecedor, ou até mesmo com a qualidade destes combustíveis.

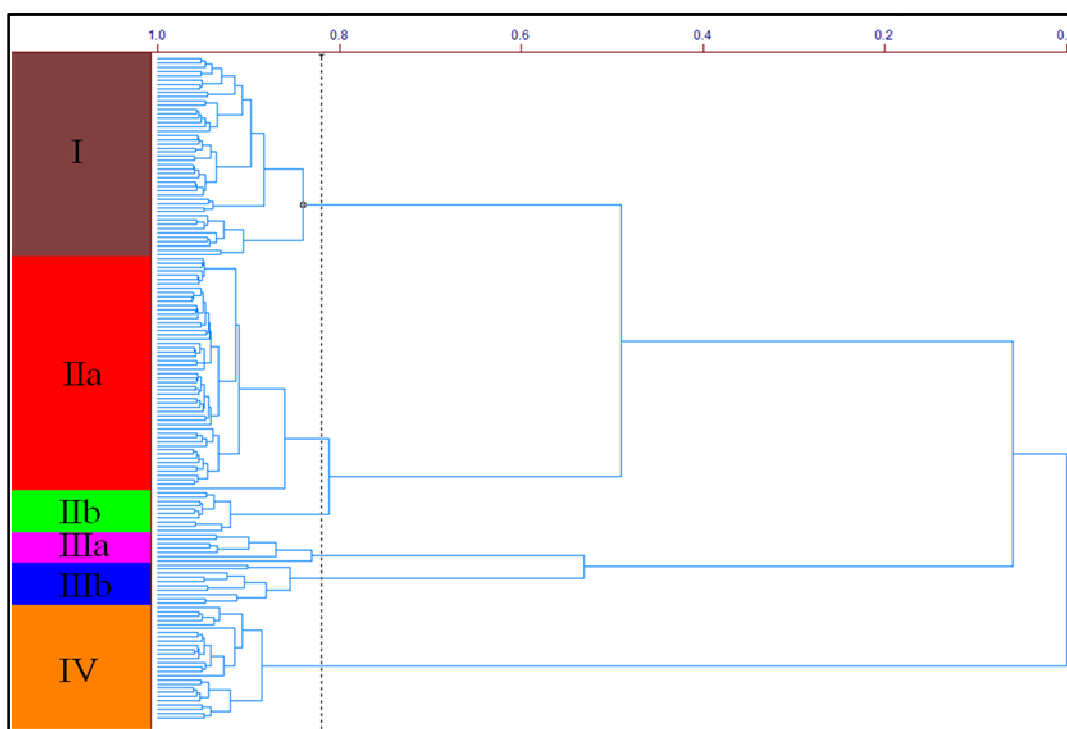


Figura 21 - Dendrograma referente ao conjunto de amostras de gasolina resultante da HCA realizada na faixa de 4.450-8.850 cm^{-1}

A relação das amostras presentes em cada subgrupo formado no dendrograma é apresentada na Tabela 4, e com análise nesta tabela é possível verificar que não houve formação de subgrupos por regiões de coleta.

Tabela 4: Amostras presentes nos subgrupos formados pelo HCA

Subgrupos	Amostras
I	SH10, SH8, SH4, AD3, AH5, JJ4, JH5, JH1, SH6, AH2, SA7, AD5, AD4, AA3, AA4, AC2, AA5, AA2, SH7, SA3, SA9, SA8, SA6, SA4, SA1, SF10, SF7, SF1, SA10, SF9, SF6, SF8, SA5, SH9, SH3, SH2, SH1, SH5, AI2, AF1, AE1, AD1, AH3, AA1, AH1, AC1, JI2
IIa	AH4, AJ3, AG3, AI1, AC5, AJ4, AE2, AJ1, AG5, JF2, JI3, AA1, JF1, JJ5, JC1, JD1, JG4, JC7, JG2, JA1, AF4, JK26, JH2, JD7, AG2, AA3, JD3, JK14, JI4, JI1, JE4, JG3, JH4, JK5, JD5, JD4, JE3, JA3, JA2, JG1, AJ5, JJ3, JH3, JJ1, JA5, AI5, AE5, JK2, AG4, JE5, JK25, JK1, AA4, JF5, JG5, JE1
IIb	AE4, AA2, AA5, JK15, JK27, JK4, JK19, JK17, JK12, JK6
IIIa	SF5, SF3, AD2, AG1, AF2, SF2, SA2
IIIb	AI4, JE6, JK20, JK3, JJ2, JK18, JK13, JC6, JF4, JA4
IV	SF4, AI3, AJ2, AC3, JI5, AC4, AE3, JF3, JK21, JK24, JK23, JK8, JK9, JD2, JC5, JC4, JD6, AF5, AF3, JK22, JK11, JK16, JK10, JK7, JC2, JE2, JC3

Para os seis subgrupos de amostras identificados pela HCA os valores de poder calorífico das respectivas amostras ficaram compreendidos conforme a Tabela 5. Pode-se observar que não existe uma relação direta entre os valores de poder calorífico obtidos experimentalmente e a separação dos subgrupos realizada com base nos espectros NIR.

Tabela 5: Características dos subgrupos divididos pelo HCA

Subgrupo	Número de amostras	Valor mínimo	Valor máximo	Valor médio
I	47	9.007 cal g ⁻¹	10.031 cal g ⁻¹	9.626 cal g ⁻¹
IIa	56	8.490 cal g ⁻¹	9.881 cal g ⁻¹	9.439 cal g ⁻¹
IIb	10	9.197 cal g ⁻¹	9.489 cal g ⁻¹	9.345 cal g ⁻¹
IIIa	7	9.418 cal g ⁻¹	9.736 cal g ⁻¹	9.566 cal g ⁻¹
IIIb	10	8.813 cal g ⁻¹	9.794 cal g ⁻¹	9.224 cal g ⁻¹
IV	27	8.909 cal g ⁻¹	9.836 cal g ⁻¹	9.513 cal g ⁻¹

Na análise exploratória realizada a partir da análise por componentes principais (PCA) foram utilizados três componentes principais acumulando 99,65% da informação espectral conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Tabela da variância, % variância e % variância acumulado para o PCA

Componente principal	Variância	% Variância	% Variância acumulado
CP1	0,0871	98,52	98,52
CP2	0,0006	0,69	99,21
CP3	0,0004	0,45	99,66
CP4	0,00009	0,11	99,76
CP5	0,00003	0,04	99,80

A Figura 22 apresenta o gráfico de escores para a PCA ($PC_2 \times PC_3$) onde estão destacados os 6 subgrupos formados no HCA, sendo que, existe uma junção dos subgrupos I, IIa e IIb que pode ter ocorrido pelo fato de estes três grupos terem algumas características que se diferenciam entre si (como pode ser analisado no dendrograma) e, também serem muitos semelhantes em outras características, fazendo que fiquem muito próximos uns dos outros.

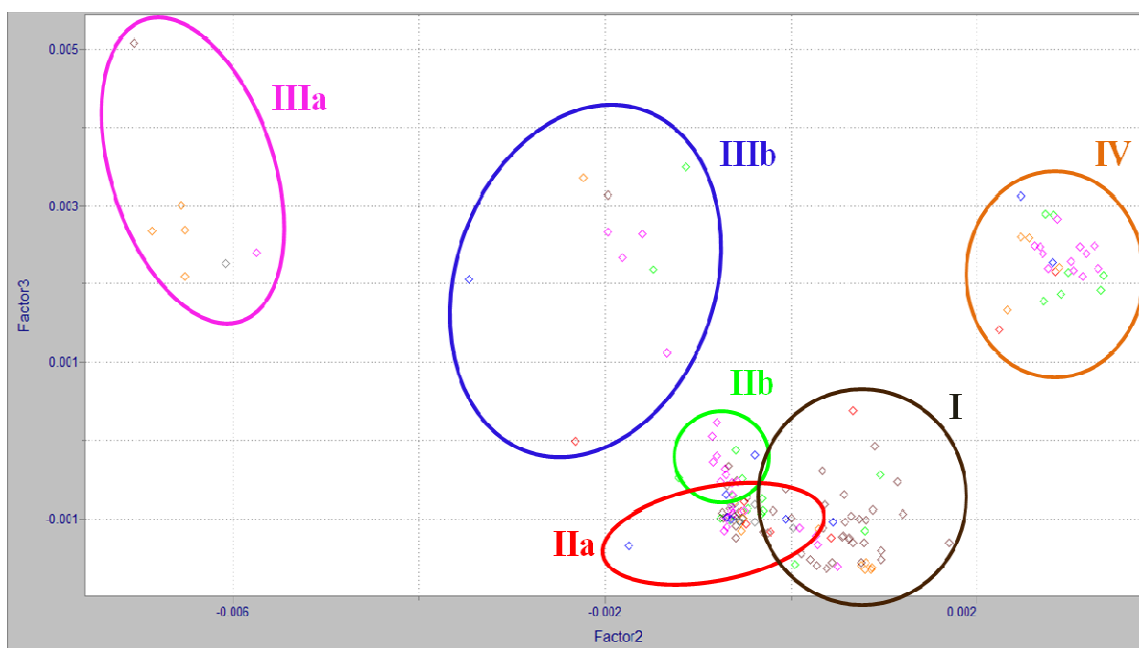


Figura 22 - Gráfico de escores para a PCA ($PC_2 \times PC_3$) referente ao conjunto de espectros das amostras de gasolina analisado na faixa de $4.450-8.850 \text{ cm}^{-1}$, indicando os 6 subgrupos formados pelo HCA

Apesar de terem sido destacados 6 subgrupos no dendrograma, em função do grau de similaridade escolhido, pode-se inicialmente fazer uma consideração geral ao analisar o dendrograma inferindo que as amostras de gasolinas analisadas se distribuem em 3 grandes grupos. Grupo A formado pelas amostras da parte superior do dendrograma (subgrupos I, IIa e IIb), grupo B pelas amostras intermediárias (subgrupos IIIa e IIIb) e um último que inclui as amostras apresentadas no inferior do dendrograma, que corresponde ao grande grupo C (formado pelas amostras do subgrupo IV), conforme pode ser analisado nas Figuras 23 e 24.

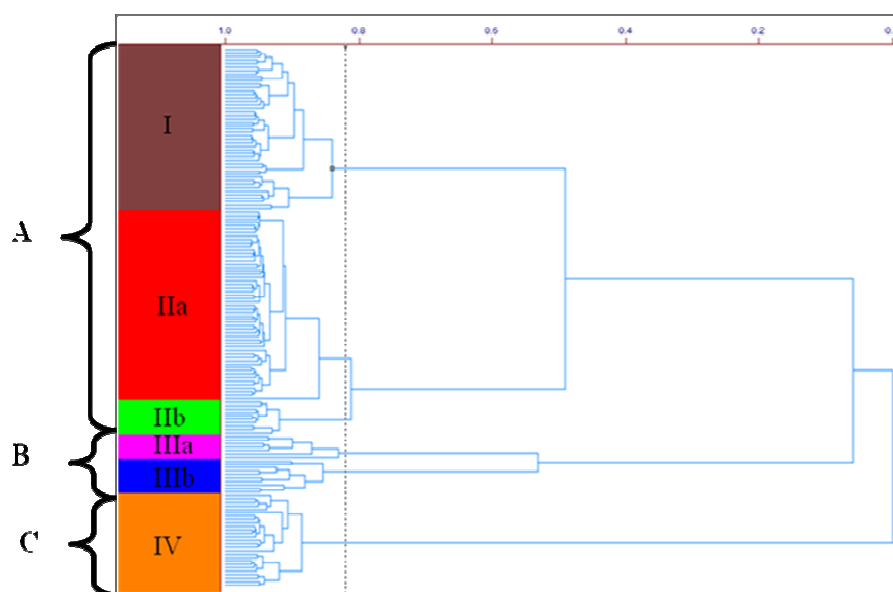


Figura 23: Representação da separação dos 3 grandes grupos de amostras de gasolina pelo HCA

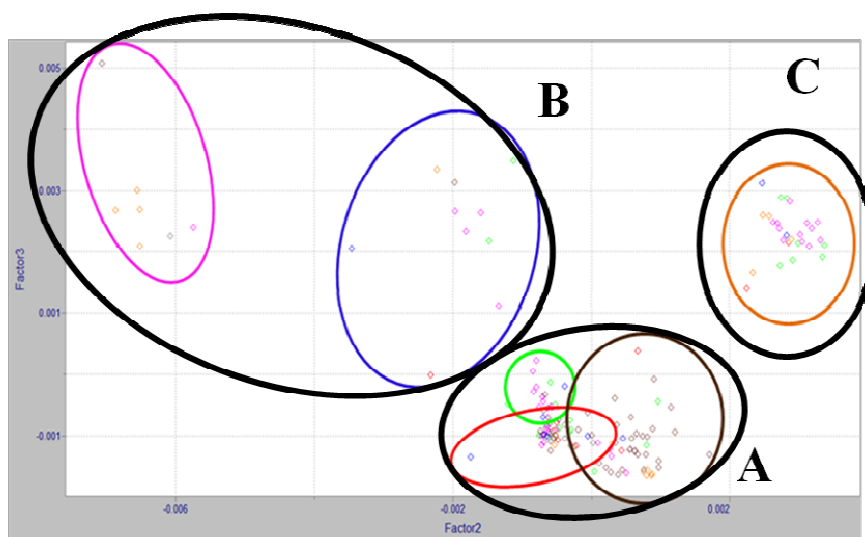


Figura 24: Representação da separação dos 3 grandes grupos de amostras de gasolina pelo PCA

Pela análise do gráfico de *scores* do PCA, considerando-se principalmente as separações observadas no gráfico de *scores* PC2 x PC3 apresentado na Figura 22, pode-se afirmar que o comportamento mais característico das amostras analisadas corresponde ao grande grupo A, sendo que as amostras que foram distinguidas como subgrupo I apresentam como maior diferença entre as demais analisadas, menores absorções no NIR na faixa de $4.655\text{-}4.690\text{ cm}^{-1}$ (Figura 25).

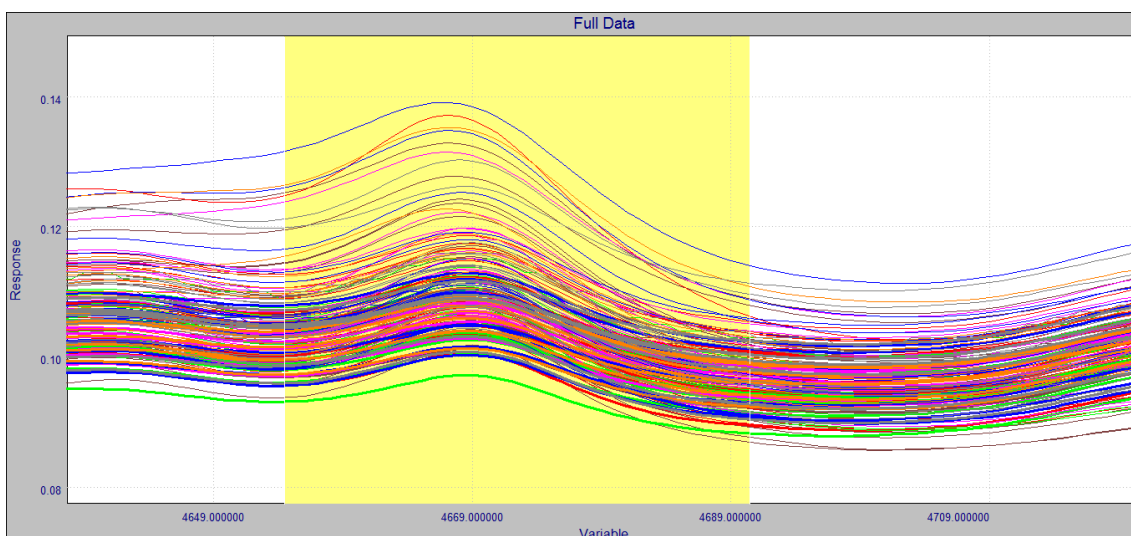


Figura 25: Comportamento das amostras observadas na faixa espectral de $4.655\text{-}4.690\text{ cm}^{-1}$

Já no subgrupo II, observa-se que a faixa $5.900\text{-}5.940\text{ cm}^{-1}$ foi a responsável pelas diferenças encontradas para as amostras contidas no subgrupo IIb (Figura 26) que está associada ao grupo -CH_3 , podendo esta diferença estar relacionada com uma maior ramificação das cadeias dos compostos presentes nestas amostras.

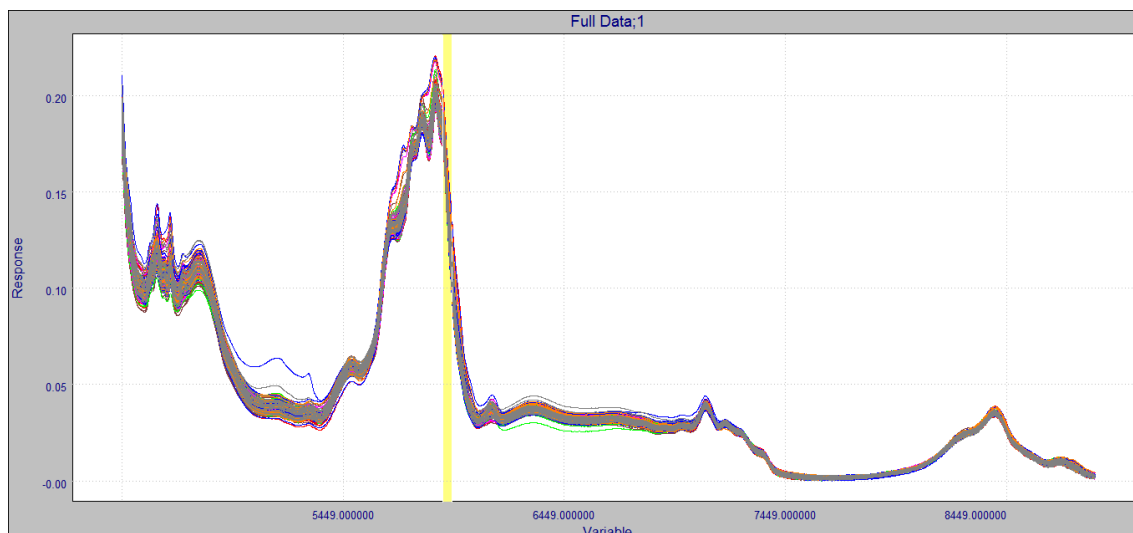


Figura 26: Espectro da gasolina no infravermelho próximo com evidência na região de 5.900 a 5.940 cm^{-1}

Ao analisarmos os gráficos com respeito aos grupos pertencentes ao grupo B formado no dendrograma, temos que as amostras do subgrupo IIIa apresentam ao longo da faixa de 4.590-4.690 cm^{-1} , sempre maiores absorbâncias que as demais amostras analisadas, efeito que pode ocorrer devido a bandas de combinações de ligações presentes em anéis aromáticos (Figura 27).

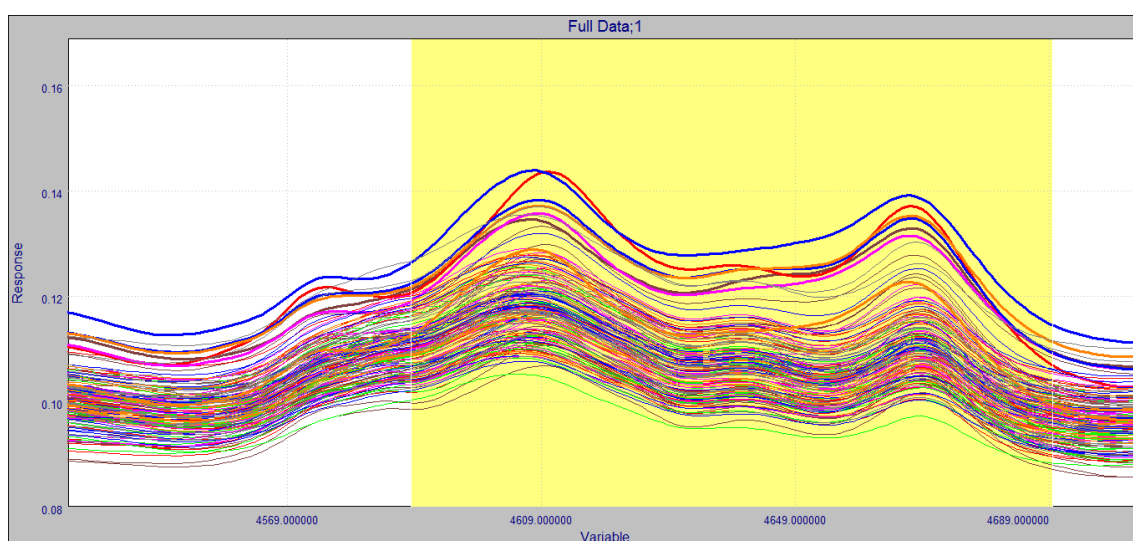


Figura 27: Comportamento das amostras observadas na faixa espectral de 4.590-4.690 cm^{-1}

Já para as amostras do grupo C temos sempre uma menor absorção dentro da faixa de $5.810\text{-}5.900\text{ cm}^{-1}$, observado na Figura 28. Neste caso pode ser que estas amostras apresentem menor ramificação (menor presença de $-\text{CH}_3$ nos compostos) ou ainda menor teor de aromáticos, quando comparadas as demais.

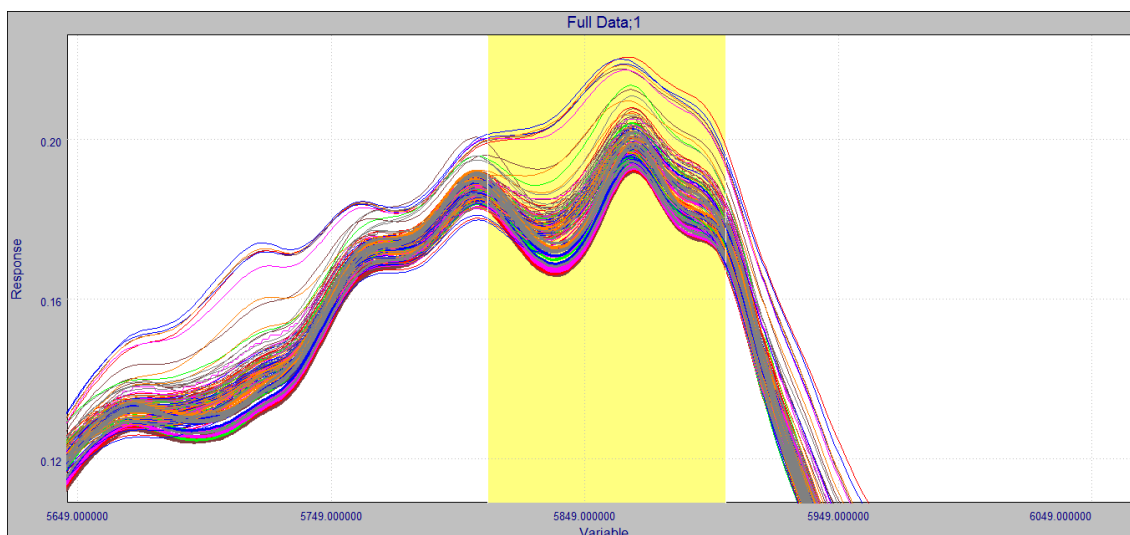


Figura 28: Comportamento das amostras observadas na faixa espectral de $5.810\text{-}5.900\text{ cm}^{-1}$

5.2 Análise preditiva dos dados

Na realização de um estudo prévio, foram retiradas as amostras extremas e as que apresentaram comportamento anômalo nos modelos iPLS construídos. A partir disto, os modelos iPLS, biPLS e siPLS foram construídos com um conjunto de dados incluindo 78 amostras para o conjunto de calibração e 33 amostras para o conjunto de previsão, totalizando 111 amostras.

5.2.1 Determinação do número de variáveis latentes usado nos modelos

A determinação do número de variáveis latentes (VLs) ideal para a construção de modelos de calibração pode ser obtida através da análise de erros de validação cruzada, onde uma amostra é deixada de fora e a construção do modelo é feita com as amostras restantes. Normalmente, os valores de RMSECV atingem um mínimo (que corresponde ao número ideal de VLs) e aumentam em seguida para cada variável adicionada ao modelo. Este aumento do RMSECV se dá pelo acréscimo de ruídos

(informações não relevantes no modelo), destacando que a interpretação correta do RMSECV é um método adequado na determinação do número de VLs a serem utilizadas nos modelos de regressão multivariada (BRERETON, 2000).

Neste sentido, a escolha do número de VLs dos modelos de regressão desenvolvidos neste trabalho, foi baseada no menor RMSECV. A Figura 29 mostra o comportamento do conjunto de dados de calibração relacionados com os valores de RMSECV atribuídos a cada VL para o modelo biPLS dividido em 8 regiões, utilizando as regiões 3 e 5 e pré-processamento MSCAUTO, onde pode-se observar que o menor valor RMSECV é alcançado para a 2ª variável latente.

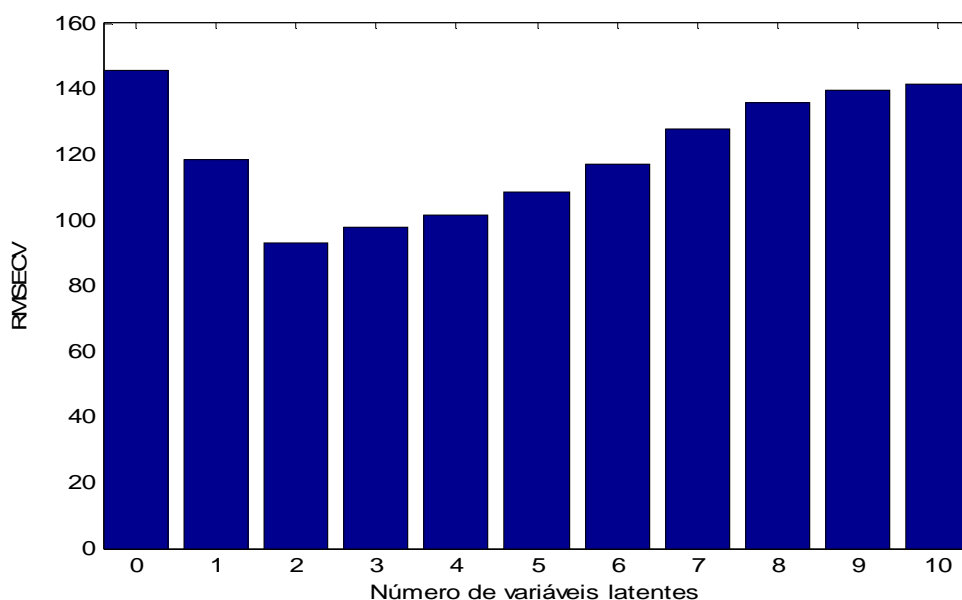


Figura 29: Número de variáveis latentes versus RMSECV para modelo biPLS dividido em 8 intervalos – Representação do “mínimo local”

Neste exemplo, a escolha do número de VLs através da observação visual do menor valor de RMSECV apresentado no gráfico (mínimo local) é aceita como critério para avaliar a dimensionalidade de um modelo. Porém, nem sempre é possível destacar nitidamente o número de variáveis latentes por não existir uma queda em curva, como pode ser observado na Figura 30, que representa um comportamento monotônico para o modelo construído a partir da aplicação do algoritmo biPLS dividido em 32 intervalos utilizando o pré processamento MEAN.

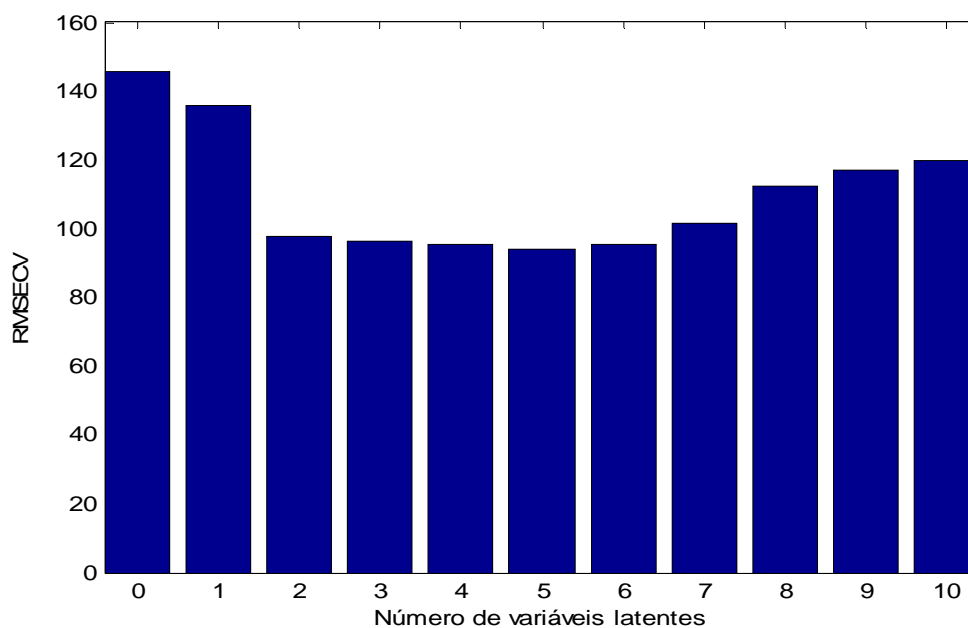


Figura 30: Número de variáveis latentes versus RMSECV para modelo biPLS dividido em 32 intervalos – Representação do comportamento monotônico

Neste caso, a decisão na escolha do número correto de variáveis conforme descrito anteriormente é insatisfatório do ponto de vista prático como científico, pois o número de VLs adotado pode conter informação do ruído, gerando modelos com baixa capacidade de previsão. Diante disto, pelo algoritmo desenvolvido por Norgaard *et al.* (2001) seriam selecionadas 5 VLs para a construção do modelo (que se refere ao menor valor de RMSECV) que resultaria um RMSECV com mesma ordem de grandeza do modelo desenvolvido com apenas 2 VLs. Neste caso seriam suficientes 2 VLs, sendo este critério adotado neste trabalho, ou seja, o menor número de VLs que produz um RMSECV na mesma ordem de grandeza que o sugerido pelos algoritmos iPLS, biPLS e siPLS.

5.2.2 Seleção de regiões a partir de diferentes algoritmos

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados dos modelos iPLS, biPLS e siPLS e os respectivos valores de RMSECV e RMSEP, sendo que, foram comparados os modelos construídos para o iPLS e biPLS, e construído modelos de siPLS apenas para o pré-processamento que apresentou melhores resultados. A partir desta análise, foram então confeccionados modelos siPLS para 8, 16 e 32 intervalos com combinações de 2, 3 e 4 faixas espectrais utilizando o pré processamento auto escalado com aplicação de correção de espalhamento multiplicativo do sinal (MSC).

Em análise a tabela, pode-se destacar o modelo obtido através do algoritmo biPLS dividido em 32 regiões empregando os intervalos 1, 4, 10, 17, 24, 28, 29 e 31 que apresentou o menor erro de calibração e um coeficiente de correlação (r) de 0,8133, e, ainda o modelo siPLS dividido em 32 intervalos utilizando as regiões 10, 11 e 16 que apresentou um erro de previsão de 96,7 cal g^{-1} e conseqüentemente o maior coeficiente de correlação para a previsão, de 0,7293. Os resultados obtidos para os erros de validação cruzada (RMSECV) e previsão (RMSEP) apresentaram média de 96 e 109 cal g^{-1} , respectivamente, demonstrando valores considerados melhores em relação a trabalhos realizados a partir de valores de poder calorífico de diferentes combustíveis utilizando espectros na região do infravermelho médio que apresentaram erros de validação cruzada e previsão mínimos de 179 e 141 cal g^{-1} respectivamente para a mesma análise utilizando iPLS (FRANCESQUETT *et al.*, 2010).

Tabela 7: Resultados obtidos para as melhores regiões espectrais selecionadas para os modelos iPLS, biPLS e siPLS, e respectivos valores de RMSECV, RMSEP e coeficientes de correlação para a validação cruzada (r(cv)) e para a previsão (r(p))

Modelo	Pré-processamento	Intervalo (os)	VL's	RMSECV (cal g ⁻¹)	r(cv)	RMSEP (cal g ⁻¹)	r(p)
Global	MEAN	Todos	2	99,2	0,7263	104	0,6766
iPLS2	MEAN	1	3	99,2	0,726	104	0,6756
iPLS4	MEAN	2	4	95,9	0,7476	102	0,702
iPLS8	MEAN	3	4	95,7	0,7487	102	0,6985
iPLS16	MEAN	5	5	92,5	0,7688	131	0,5404
iPLS32	MEAN	9	5	93,4	0,7627	130	0,5352
Global	AUTO	Todos	3	101	0,7116	115	0,6039
iPLS2	AUTO	1	2	103	0,7033	107	0,6674
iPLS4	AUTO	2	2	100	0,7207	104	0,6712
iPLS8	AUTO	3	3	98,3	0,7322	105	0,6735
iPLS16	AUTO	5	5	93,6	0,7627	135	0,5153
iPLS32	AUTO	10	2	135	0,416	118	0,5448
Global	MSC MEAN	Todos	2	102	0,7104	100	0,6953
iPLS2	MSC MEAN	1	3	97,9	0,7341	104	0,6774
iPLS4	MSC MEAN	2	3	96	0,7465	104	0,6722
iPLS8	MSC MEAN	3	3	95,7	0,748	104	0,6761
iPLS16	MSC MEAN	5	5	94,9	0,7551	113	0,6363
iPLS32	MSC MEAN	9	4	95,2	0,7514	122	0,5727
Global	MSC AUTO	Todos	2	98,8	0,7284	101	0,6914
iPLS2	MSC AUTO	1	2	102	0,7088	105	0,673
iPLS4	MSC AUTO	2	2	94,9	0,7526	102	0,6878
iPLS8	MSC AUTO	3	3	96,1	0,7457	103	0,6841
iPLS16	MSC AUTO	6	3	96,4	0,7444	106	0,6584
iPLS32	MSC AUTO	9	5	97,1	0,7444	120	0,5909
biPLS8	MEAN	3 5	2	97,7	0,7355	103	0,6746
biPLS16	MEAN	5 8	4	93,9	0,7599	109	0,6534
biPLS32	MEAN	10 16	2	97,8	0,7348	112	0,6081
biPLS8	AUTO	3 5	2	95,9	0,7465	99,3	0,7098
biPLS16	AUTO	2 5 8 9 11 14 16	3	94,3	0,761	110	0,6351
biPLS32	AUTO	3 10 16 19 24 27 28 31	3	85,7	0,8062	115	0,6022
biPLS8	MSC MEAN	3 5	2	96,9	0,7408	102	0,6848
biPLS16	MSC MEAN	5 10	4	96,1	0,7477	101	0,7006
biPLS32	MSC MEAN	9 16	4	91,3	0,7741	131	0,5274
biPLS8	MSC AUTO	3 5	2	93	0,7638	98,5	0,7193
biPLS8	MSC AUTO	3 5 6	2	93,3	0,7627	99,2	0,7044
biPLS16	MSC AUTO	5 6 8 9 14 16	2	91,8	0,7716	101	0,6995
biPLS16	MSC AUTO	5 6 8 9 14 16	3	89,3	0,7849	109	0,6947
biPLS32	MSC AUTO	1 4 10 17 24 28 29 31	5	84	0,8133	116	0,6257
s2i8	MSC AUTO	3 5	2	93	0,7638	98,5	0,7193
s3i8	MSC AUTO	3 5 6	2	93,3	0,7627	98,6	0,7114
s4i8	MSC AUTO	3 5 6 7	2	93,9	0,76	96,7	0,715
s2i16	MSC AUTO	2 5	3	96,1	0,7463	108	0,6434
s3i16	MSC AUTO	5 6 8	2	93,2	0,7628	103	0,6899
s4i16	MSC AUTO	2 4 9 14	3	90,8	0,777	120	0,6176
s2i32	MSC AUTO	3 11	2	94,1	0,7582	102	0,6966
s3i32	MSC AUTO	10 11 16	2	89,8	0,7834	96,7	0,7293
s4i32	MSC AUTO	4 22 29 30	7	86,5	0,8025	143	0,5184

Considerando o melhor modelo obtido para o iPLS, tem-se na Figura 31 o espectro do modelo de iPLS dividido em 4 sub-regiões e seus respectivos erros de validação cruzada para cada intervalo e para o espectro inteiro. Com análise nesta figura é possível verificar que a região indicada com menores valores de erro é apresentada pelo intervalo 2, que corresponde a região espectral na faixa de 5.561-6.650 cm^{-1} onde são observadas bandas de absorção atribuídas aos estiramentos C-H e C-H aromático, além de estiramentos O-H do álcool presente na gasolina (SACORAGUE, 2004; XIAOBO *et al.*, 2010).

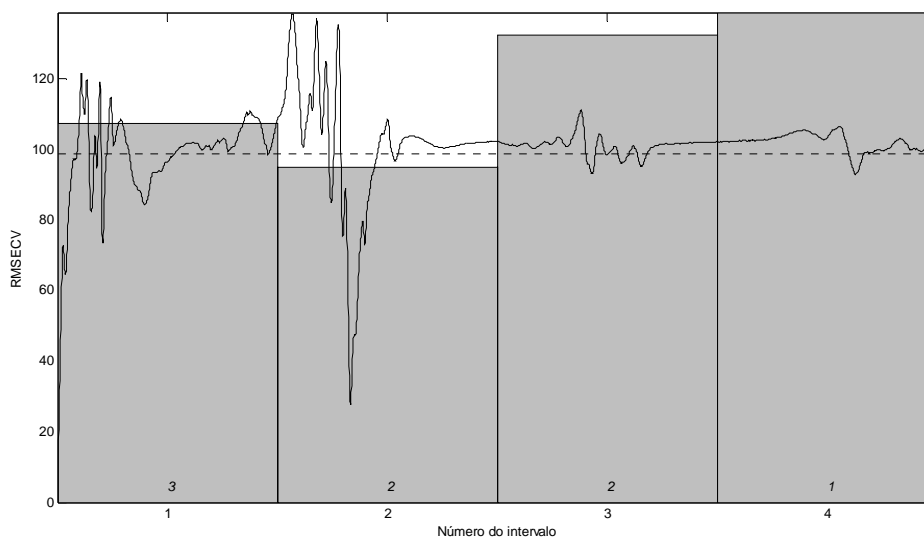


Figura 31: Valores de RMSECV para os intervalos (altura das barras) e para o modelo global (linha tracejada). Os números dentro das barras correspondem às Variáveis Latentes para cada intervalo

Na Figura 32 têm-se o gráfico indicando a correlação dos dados de referência, valores de poder calorífico obtidos por bomba calorimétrica e dos dados obtidos por espectroscopia no infravermelho utilizando a região do espectro de menor erro indicada na Figura 31, obtendo o valor do erro médio de predição de 102 cal g^{-1} e apresentando coeficiente de correlação (r) de 0,8218 e erros de 0,71% para calibração e 0,47% para previsão dos valores obtidos pelo infravermelho próximo para o poder calorífico.

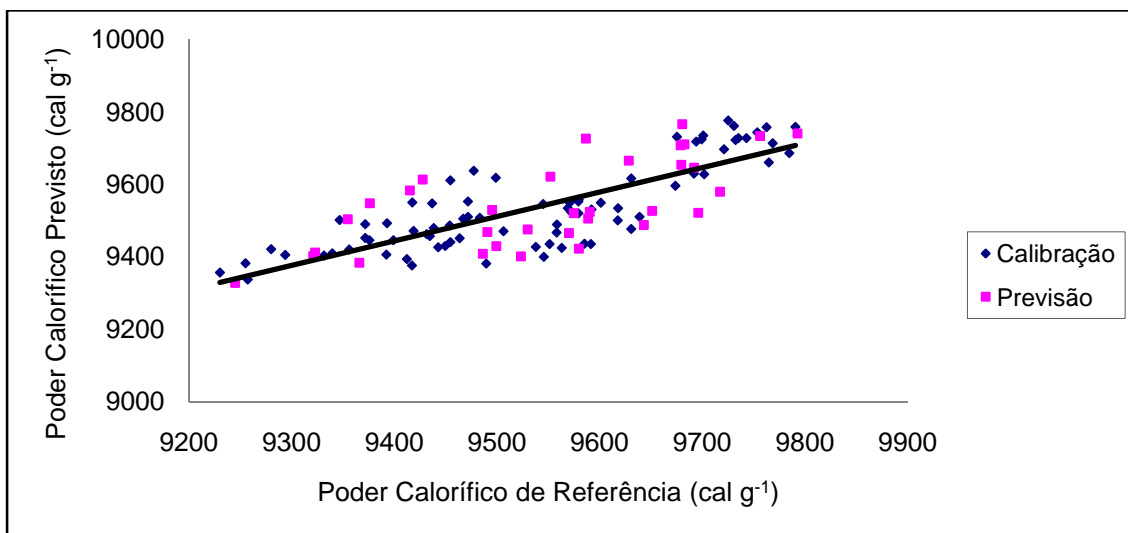


Figura 32: Valores de referência versus valores previstos para poder o calorífico da gasolina, para o modelo iPLS dividido em 4 intervalos

Entre os modelos de biPLS construídos pode-se destacar o modelo subdividido em 8 intervalos agrupadas em 2 regiões conforme destacadas na Figura 33, que apresentou valores de erro de calibração e previsão menores. As regiões selecionadas indicam a região em torno de $5.600\text{-}6.000$ e $6.700\text{-}7.100\text{ cm}^{-1}$, indicando primeiramente as mesmas bandas de absorção citadas anteriormente e ainda, na segunda região selecionada novamente a influência do estiramento O-H (SACORAGUE, 2004; XIAOBO *et al.*, 2010).

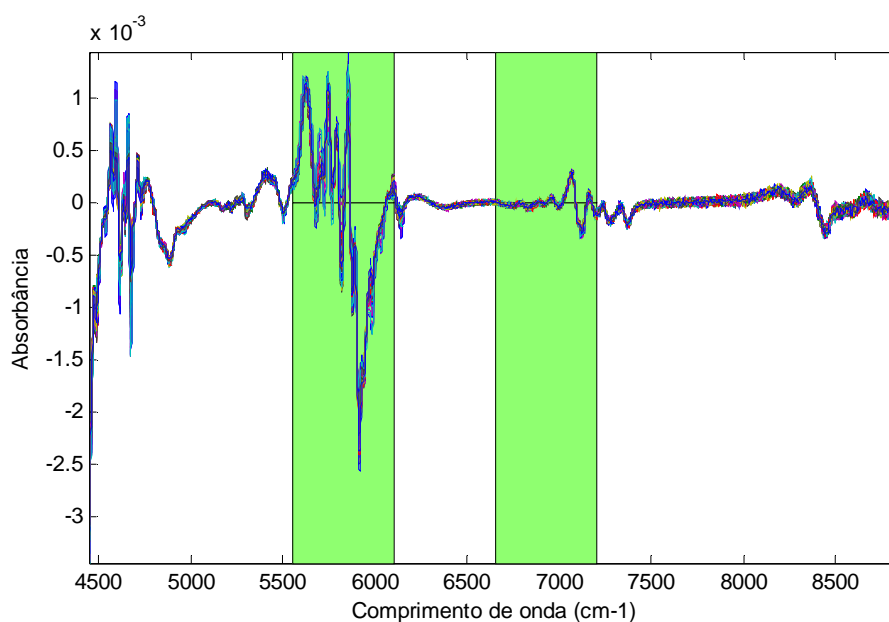


Figura 33: Regiões espectrais selecionadas pelo algoritmo biPLS dividindo o espectro em 8 intervalos

O gráfico contendo a correlação dos dados de referência e os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho para o biPLS dividido em 8 intervalos e utilizando os intervalos 3 e 5 pode ser analisado na Figura 34, que apresenta coeficiente de correlação (r) para a calibração de 0,8281 e porcentagem de erro para os valores de poder calorífico previstos de 0,7% e 0,89% para calibração e previsão, respectivamente.

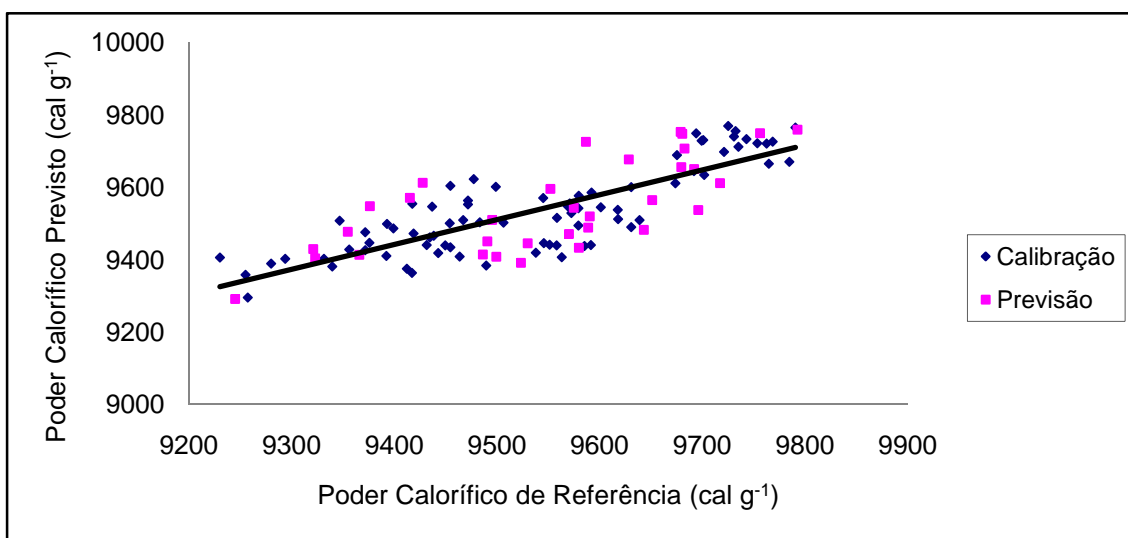


Figura 34: Valores de referência versus valores previstos para o poder calorífico da gasolina, para o modelo biPLS dividido em 8 intervalos

A partir dos resultados obtidos para os modelos criados usando o algoritmo siPLS com o pré-processamento auto escalado com correção de espalhamento multiplicativo (MSCAUTO) pode-se destacar os modelos divididos em 32 intervalos e agrupados em 3 e 4 intervalos. A Figura 35 mostra as regiões selecionadas que representam RMSECV de 89,8 cal g⁻¹ e RMSEP de 96,7 cal g⁻¹ e apresentam nas regiões selecionadas representam ligações CH (aromáticos) na região abaixo de 6.000 cm⁻¹ e ligações OH acima de 6.500 cm⁻¹ (SACORAGUE, 2004; XIAOBO *et al.*, 2010).

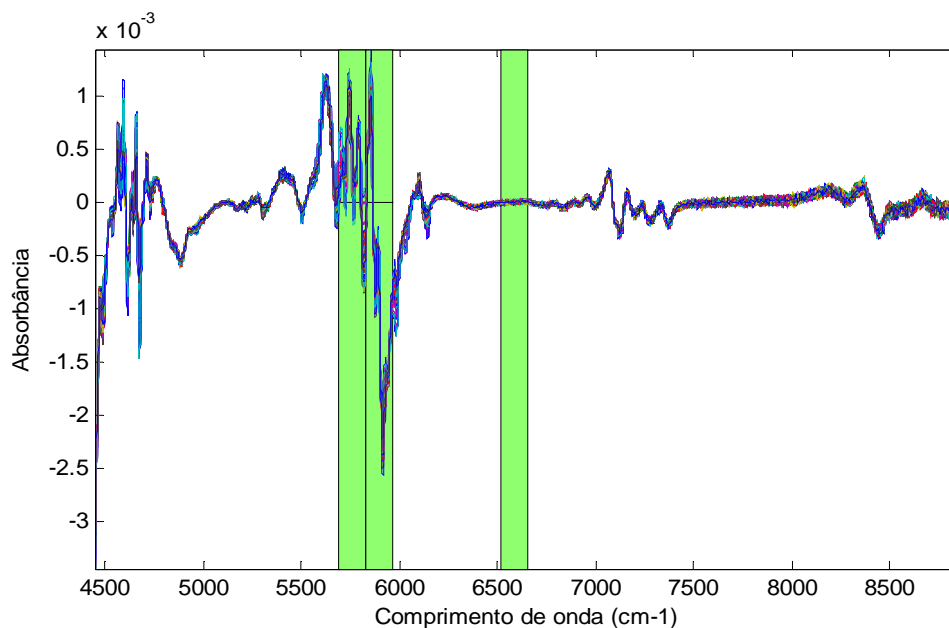


Figura 35: Regiões espectrais selecionadas para o algoritmo siPLS dividindo o espectro em 32 intervalos e combinando 3 intervalos

O gráfico indicando a correlação dos dados de referência neste caso, pode ser observado na Figura 36 que apresenta coeficiente de correlação (r) para a calibração de 0,8037, com margem de erro para os valores previstos pelo infravermelho próximo de 0,74% para a calibração e 0,88% para a previsão.

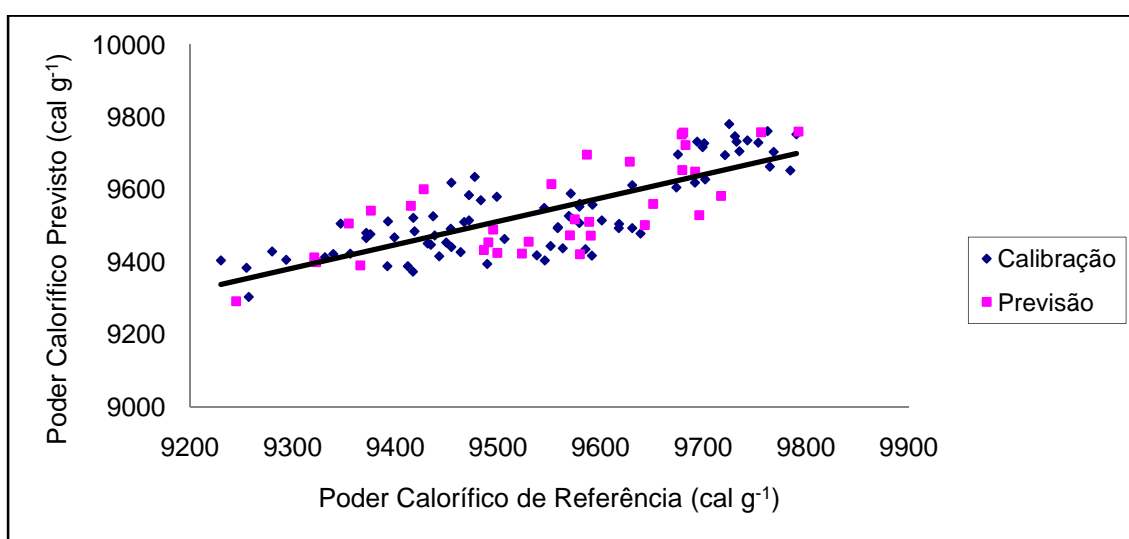


Figura 36: Valores de referência versus valores previstos para o poder calorífico da gasolina, para o modelo siPLS dividido em 32 intervalos

O espectro com 32 divisões selecionando 4 intervalos é apresentado na Figura 37, onde é possível observar regiões bem diferentes das regiões escolhidas anteriormente, sendo que a região em torno de 5.000 cm^{-1} contém informações da ligação OH e a região em torno de 8.500 cm^{-1} indicando ligações CH_3 e CH aromático (SACORAGUE, 2004; XIAOBO *et al.*, 2010).

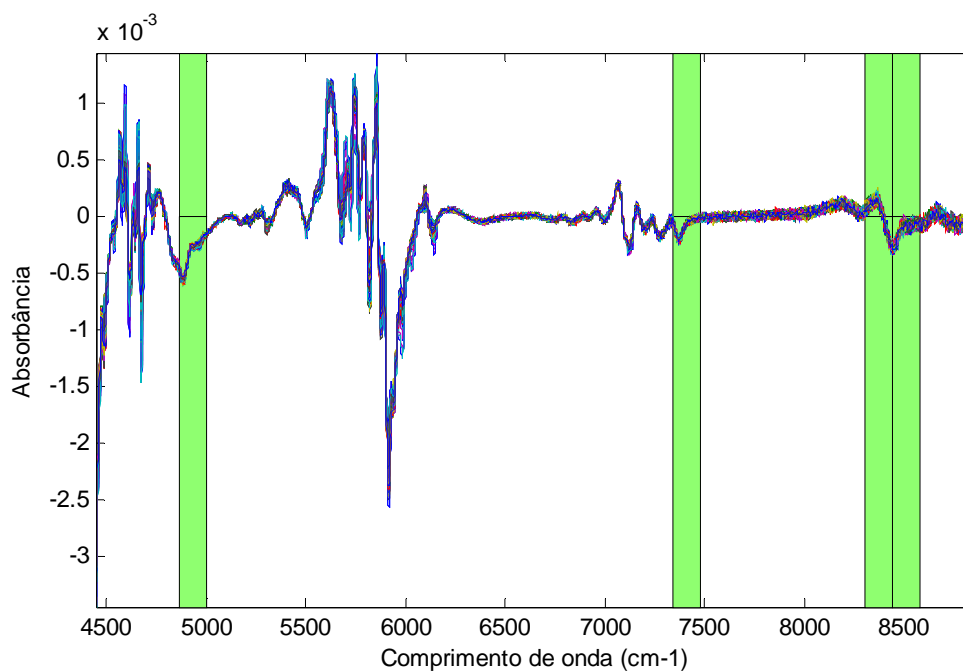


Figura 37: Regiões espectrais selecionadas para o algoritmo siPLS dividindo o espectro em 32 intervalos e combinando 4 intervalos

Na Figura 38 têm-se o gráfico da correlação dos valores obtidos por bomba calorimétrica e os valores previstos pela espectroscopia no infravermelho próximo para as regiões evidenciadas na Figura 37, escolhidas pelo algoritmo siPLS com combinações de 4 intervalos, que apresenta coeficiente de correlação (r) para a calibração igual a 0,9905 e erro de 0,16% e 1,15% para os valores previstos para calibração e previsão, respectivamente.

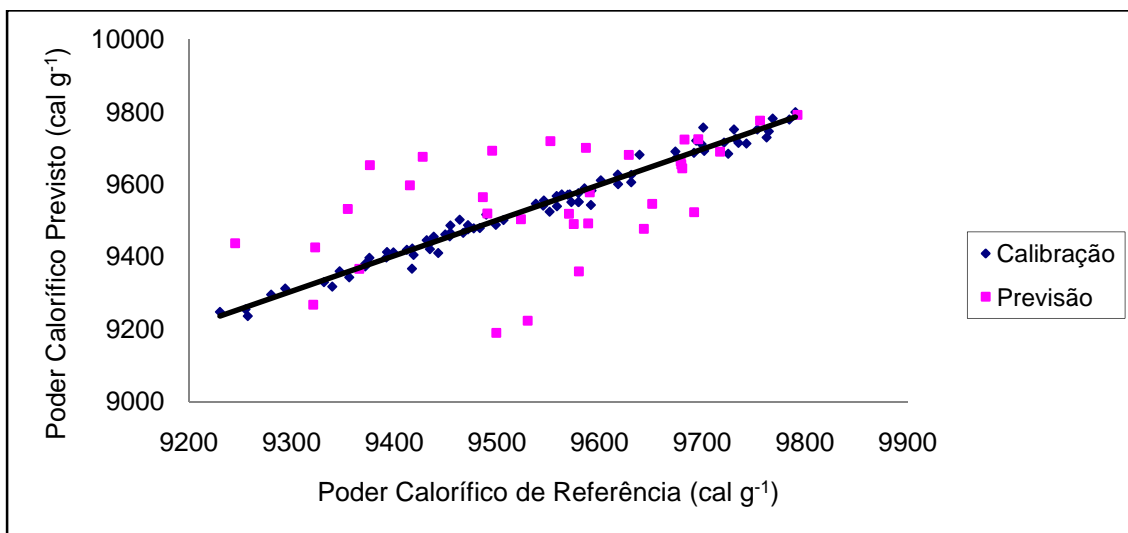


Figura 38: Valores de referência versus valores previstos para o poder calorífico da gasolina, para o modelo siPLS dividido em 32 intervalos

Apesar deste modelo siPLS selecionando 4 intervalos apresentar um dos menores valores de erros de calibração e o maior coeficiente de correlação para a calibração, não se trata de um bom modelo indicado para a previsão por apresentar um grande sobre ajuste entre as amostras de calibração e previsão, como pode ser analisado na Figura 38 pela dispersão das amostras de previsão e pelo maior valor encontrado no RMSEP, de 143 cal g⁻¹.

A partir dos dados obtidos para os melhores modelos de previsão, pode-se observar a ausência de diferença significativa entre os valores de referência, do poder calorífico das gasolinas obtido por bomba calorimétrica conforme NORMA ASTM D 4.809, e os valores previstos pelos métodos desenvolvidos neste estudo por iPLS, biPLS e siPLS selecionando 3 intervalos ($p < 0,0001$) e por modelo siPLS ($p < 0,0004$) utilizando teste não paramétrico de Wilcoxon, disponível no *software* GraphPad InStat® Versão 3.0.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram a eficiência da utilização da espectroscopia no infravermelho próximo em conjunto com a análise multivariada na quantificação do poder calorífico de gasolinas automotivas.

A análise das absorções espectrais no infravermelho próximo dos grupos de amostras observadas pelo HCA e PCA mostrou diferenças em suas estruturas químicas, diferenciando principalmente na quantidade de metilas (CH_3) presentes na cadeia dos hidrocarbonetos, sendo que, diferem no espectro nitidamente quando apresentam menor ou maior quantidade de ramificações, além de quando possuem bandas de combinações de ligações presentes em anéis aromáticos.

A utilização da primeira derivada nos espectros juntamente com a seleção da região espectral, também foi de suma importância na elaboração dos modelos de previsão, uma vez que, a média dos resultados obtidos pela análise preditiva apresentou margem de erro de 0,59% para a calibração e 0,96% para a previsão, apresentando diferença não significativa na comparação entre os valores de referência e os valores previstos para o poder calorífico nos melhores modelos.

O pré-processamento auto escalado com correção multiplicativa de sinal se mostrou eficiente nos modelos iPLS, biPLS e siPLS, sendo que apresentou nos melhores modelos, coeficientes de correlação, acima de 0,8 para a calibração e acima de 0,6 para a previsão. A partir disto, salientamos a importância da seleção da região espectral uma vez que é possível utilizar somente as regiões que realmente estão relacionadas com a propriedade do poder calorífico e a eficiência do método proposto pelos algoritmos de iPLS, biPLS e siPLS. Em relação às regiões espectrais selecionadas em cada modelo visando quantificar o poder calorífico das amostras de gasolina, pode-se observar que entre os modelos mais satisfatórios, em sua maioria, se encontram regiões na faixa de $5.561\text{-}6.650\text{ cm}^{-1}$ onde são observadas bandas de absorção atribuídas aos estiramentos C-H, abaixo de 6.000 cm^{-1} que contém ligações C-H aromático, e acima de 6.500 cm^{-1} que possui bandas características de estiramentos O-H do álcool presente na gasolina.

A metodologia proposta utilizando infravermelho próximo e seleção de regiões espectrais a partir de algoritmos determinísticos como iPLS, biPLS e siPLS se mostrou adequada, sendo uma alternativa limpa, rápida, prática e segura para a quantificação do poder calorífico de gasolinas.

Desta forma, a sua utilização como método alternativo ao descrito na norma ASTM D 4.809 (Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter) pode contribuir para a maior utilização deste parâmetro analítico no controle de qualidade de combustíveis, seja durante o próprio processo produtivo ou mesmo nas relações comerciais.

Além disto, destaca-se a possibilidade de aplicação desta metodologia para demais combustíveis, como biodiesel, diesel e etanol, no entanto estudos complementares neste sentido devem ainda ser desenvolvidos.

6 REFERÊNCIAS

AL-GHOUTI, M.; AL-DEGS, Y.; MUSTAFA, F. *Determination of hydrogen content, gross heat of combustion, and net heat of combustion of diesel fuel using FTIR spectroscopy and multivariate calibration*. Fuel, n. 89, p. 193-201, 2010.

ASTM D4809 – 06 - *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method)*, 9p.

ANP–AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: agosto de 2009.

AKERS, S.M., CONKLE, J.L., THOMAS, S.N., RIDER, K. B. *Determination of the Heat of Combustion of Biodiesel Using Bomb Calorimetry*. Journal of Chemical Education, vol. 83, n. 2, 2006.

ARAÚJO, M.C.U.; SALDANHA, T.C.B.; GALVÃO, R.K.H.; YONEYAMA, T.; CHAME, H.C; VISANI, V. *The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 57, p. 65–73, 2001.

BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. *Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40 °C and density at 15 °C of biodiesel*. Talanta, vol. 77, p. 144–151, 2008.

BARBOSA, L. C. A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 189 p., 2007.

BARBOSA, R. L.; SILVA, F. M.; SALVADOR, N.; VOLPATO, C. E. S. *Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel*. Ciênc. agrotec., vol. 32, n° 5, p. 1588-1593, 2008.

BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F. *Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.13, p. 255-262, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *25 anos de quimiometria no Brasil*. Química Nova, vol. 29, n° 6, p. 1401-1406, 2006.

BAYRAKTAR, H. *Theoretical investigation of flame propagation process in an SI engine running on gasoline–ethanol blends*. Renewable Energy, vol. 32, p. 758–771, 2007.

BECH, N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K. *Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition*. Biomass and Bioenergy, vol. 33, p. 534-537, 2009.

BEN – *Balanço Energético Nacional*. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2009.pdf>. Acesso em: novembro de 2010.

BIODIESEL. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>. Acesso em: junho de 2009.

BORIN, A.; POPPI, R. J. *Application of mid infrared spectroscopy and iPLS for the quantification of contaminants in lubricating oil*. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 37 p. 27–32, 2005.

BOSCHETTI, C. E.; OLIVIERI, A. C. *A new genetic algorithm applied to the near infrared analysis of gasolines*. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 12, p. 85-91, 2004.

BRASIL. Portaria ANP nº 309, de 27 de dezembro de 2001.

BRASIL. Portaria MAPA nº 266, de 21 de junho de 2002 – Diário Oficial da União, 24 jun. 2003.

BRASIL. Portaria MAPA nº 143, de 27 de junho de 2007 – Diário Oficial da União, 29 jun. 2007.

BRERETON, R. G. *Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry*. *Analyst*, vol. 125, p. 2125–2154, 2000.

BRERETON, R. G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. University of Bristol, UK, 2003.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. *Química - A Ciência Central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

CARDOSO, J. J. F., COSTA, A.A., ALMEIDA, M.A. P., MELO, C.K., CARDIAS, H.T. C. *Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo*. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília, 2006.

CHEN, Q., ZHAO, J.; LIU, M.; CAI, J.; LIU, J. *Determination of total polyphenols content in green tea using FT-NIR spectroscopy and different PLS algorithms*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 46, p. 568–573, 2008.

CHOTE, F. R.; KASKANTZI, G. *Análise de Riscos do Laboratório de Análise de Combustíveis da Universidade Federal do Paraná*. Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.

CRAMER, J. A.; KRAMER, K. E.; JOHNSON, K. J.; MORRIS, R. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L. *Automated wavelength selection for spectroscopic fuel models by*

symmetrically contracting repeated unmoving window partial least squares. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 92, p. 13–21, 2008.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Química Nova, vol. 23, p. 531-537, 2000.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. *Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria*. Química Nova, vol. 32, p. 776-792, 2009.

DEMIRBAS, A. *Importance of biodiesel as transportation fuel*. Energy Policy, vol. 35, p. 4661–4670, 2007.

DeOLIVEIRA, E.; QUIRINO, R. L.; SUAREZ, P. A. Z.; PRADO, A. G. S. *Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends*. Thermochemica Acta, vol. 450, p. 87–90, 2006.

DOPKE, H. B.; VIERA, M. S.; FRANCESQUETT, J. Z.; FERRÃO, M. F.; KIPPER, L. M.; GERBASE, A. E.; FLORES, E. M. M.; COSTA, A. B. *Determinação do Poder Calorífico de Blendas de Biodiesel e Diesel por Espectroscopia no Infravermelho*. XVII Encontro de Química da Região Sul, Rio Grande, 2009.

FACHINI, D.; SILVA, R. B.; MARDER, L. FERRÃO, M. F.; GERBASE, A. E. *Otimização de modelos de regressão multivariados visando estimar o valor de hidroxilas em polióis de origem petroquímica e vegetal*. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

FEARN, T.; RICCIOLI, C.; GARRIDO-VARO, A.; GUERRERO-GINEL, J. E. *On the geometry of SNV and MSC*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 96, p. 22–26, 2009.

FELIZARDO, P.; BAPTISTA, P.; UVA, M. S.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. *Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy*. Journal of Near Infrared Spectroscopy, vol. 15, p. 97-105, 2007.

FELKEL, Y.; DÖRR, N.; GLATZ, F.; VARMUZA, K. *Determination of the total acid number (TAN) of used gas engine oils by IR and chemometrics applying a combined strategy for variable selection*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 101, p. 14-22, 2010.

FERNANDES, H. L.; RAIMUNDO JR, I. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R. *Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition*. Talanta, vol. 75, p. 804–810, 2008.

FERRÃO, M. F. *Técnicas de reflexão no infravermelho aplicadas na análise de alimentos*. Tecno-Lógica, vol. 5, n. 1, p. 63-85, 2001.

FERRÃO, M. F.; CARVALHO, C. W.; MÜLLER, E. I.; DAVANZO, C. U. *Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS e DRIFT-PLS*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 24, n.3, p. 333-340, 2004.

FERREIRA, E. C.; RODRIGUES, S. H. B. G.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A., NOGUEIRA, A. R. A. *Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva*. Eclética Química. v.27 (especial), 2002.

FERREIRA, M.M.C. *Multivariate QSAR*. Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 13, n.6, p.742-753, 2002.

FRANCESQUETT, J. Z.; COSTA, A. B.; DOPKE, H. B.; GERBASE, A. E.; FERRÃO, M. F. *Determinação do Poder Calorífico de Combustíveis por Espectroscopia no Infravermelho e Análise Multivariada*. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte, 2010.

FREDENRICH, C. *"HowStuffWorks - Como funciona o refino de petróleo"*. Publicado em 04 de janeiro de 2001 (atualizado em 01 de maio de 2008). Disponível em: <<http://ciencia.hsw.uol.com.br/refino-de-petroleo5.htm>>. Acesso em: março de 2011.

GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; MARTINS, M.D.N.; JOSÉ, G.E.; PONTES, M.J.C; SILVA, .E.C.; SALDANHA, T.C.B. *An application of subagging for the improvement of prediction accuracy of multivariate calibration models*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 81, p. 60–67, 2006.

GARCIA, R. *Combustíveis e combustão industrial*. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002.

GUARIEIRO, L. L. N.; RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C. *Desenvolvimento de metodologia para quantificação das misturas biodiesel:diesel por infravermelho*. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2004.

GUARIEIRO, L. L. N; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. *Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho*. Química Nova, vol. 31, p. 421-426, 2008.

HAIR, J. F. et. al. *Análise Multivariada de dados*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. *Química tecnológica*. Editora Thomson. São Paulo, 2004.

HONORATO, F.A., BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L.; GALVÃO, R. K. H. *Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties*. Fuel, vol. 87, p. 3706–3709, 2008.

INFOMETRIX Inc. Pirouette User Guide. Version 4.0, Bothell, WA, 2008.

KRAMER, K. E.; MORRIS, R. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L. *Comparison of two multiplicative signal correction strategies for calibration transfer without standards*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 92, p. 33–43, 2008.

LIRA, L. F. B.; VASCONCELOS, F. V. C.; PEREIRA, C. F.; PAIM, A. P. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. *Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration*. Fuel, vol. 89, p. 405–409, 2010.

LIRA, L. F. B.; ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L. PIMENTEL, M. F. *Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel*. Microchemical Journal, vol. 96, ed. 1, p. 126-131, 2010.

LUCASIU, C.B.; BECKERS, M.L.M.; KATEMAN, G. *Genetic algorithms in wavelength selection: a comparative study*. Analytica Chimica Acta, vol. 286, p. 135–153, 1994.

MACLEAN, H. L.; LAVE L. B. *Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, vol. 29, 2003.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_mapa/2002/pmapa%20266%20-%202002.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=>](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_mapa/2002/pmapa%20266%20-%202002.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=>)>. Acesso em: novembro de 2009.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M. *A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel*. Revista Analytica, vol. 33, p. 72-87, 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.10, ed. 3, p. 248-268, 2006.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. *Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais*. Brazilian Journal of Food Technology, vol. 2(1,2), p. 73-79, 1999.

MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. M. C. *Determinação de proteína em café cru por espectroscopia NIR e regressão PLS*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 25 (1), p. 25-31, 2005.

MULLER, V.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C.; COSTA, J. M.; CORBELLINI, V. A.; SCROFERNEKER, M. L. *Aplicação do biPLS na previsão da atividade lipase de agentes da cromoblastomicose através de espectroscopia no infravermelho*. XXVI ENEGEP - Fortaleza, CE, Brasil, 2006.

NADLER, B.; COIFMAN, R. R. *The prediction error in CLS and PLS: the importance of feature selection prior to multivariate calibration*. Journal of Chemometrics, vol. 19, p. 107–118, 2005.

NAJAFI, G.; GHOBADIAN, B.; TAVAKOLI, T.; BUTTSWORTH, D. R.; YUSAF, T. F.; FAIZOLLAHNEJAD, M. *Performance and exhaust emissions of a gasoline engine with ethanol blended gasoline fuels using artificial neural network*. Applied Energy, vol. 86, p. 630–639, 2009.

NORGAARD, L.; SAUDLAND, A.; WAGNER, J.; NIELSEN J.P.; MUNCK, L.; ENGELSEN, S.B. *Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, vol. 54, p. 413-419, 2000.

OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; RUBIM, J. C. *A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos*. Química Nova, vol. 27, n. 2, p. 218-225, 2004.

OLIVEIRA, J. E.; FLUMIGNAM, D. L.; FERREIRA, F. O.; TININIS, A. G.; ANAIA, G. C. *Detecção de hidrocarbonetos parafínicos e etanol através da ASTM D 6733-01, como método exploratório para gasolinas não conformes*. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. *Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, vol. 587, p. 194–199, 2007.

OLIVEIRA, J. S. *Avaliação da qualidade de biodiesel por espectroscopias FTIR e FTNIR associadas a quimiometria*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, 2007.

OLIVEIRA, I. K.; ROCHA, W. F. C.; POPPI, R. J. *Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends*. Analytica Chimica Acta, vol. 642, p. 217–221, 2009.

PARISOTTO, G.; MARQUES, M.; HERMES, A. L.; FLORES, E. M. M.; FERRÃO, M. F. *Desenvolvimento de metodologias no infravermelho aplicadas para a quantificação de cloridrato de metformina em formulações*. *Orbital*, vol. 1(1), p. 38-48, 2009.

PASQUINI, C.; BUENO, A. F. *Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity*. *Fuel*, vol. 86, p. 1927–1934, 2007.

PASTI, L.; JOUAN-RIMBAUD, D.; MASSART, D. L.; NOORD, O.E. *Application of Fourier transform to multivariate calibration of near-infrared data*. *Analytica Chimica Acta*, vol. 364, p. 253–263, 1998.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy*. Fort Worth: Harcourt Brace College, 1996.

PEREIRA, R. G.; CINELLI, L. R.; ROMEIRO, G. A.; VIEIRA, G. E. G.; COSTA, C. C. *Tecnologia de conversão a baixa temperatura aplicada a resíduo industrial e caracterização do óleo obtido*. Anais do 4º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2002.

PEREIRA, A. F. C.; PONTES, M. J. C.; GAMBARRA NETO, F. F.; SANTOS, S. R. B.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. *NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using iPLS and variable selection*. *Food Research International*, vol. 41, p. 341–348, 2008.

PEREIRA, C. F.; PIMENTEL, M. F.; GALVÃO, R. K. H.; HONORATO, F. A.; STRAGEVITCH, L.; MARTINS, M. N. *A comparative study of calibration transfer methods for determination of gasoline quality parameters in three different near infrared spectrometers*. *Analytica Chimica Acta*, vol. 611, p. 41–47, 2008.

PERKIN ELMER. User Guide. Inc. Massachusetts, USA, 2010.

PETROBRAS. Disponível em: < <http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>>. Acesso em: novembro de 2010.

QI, D. H.; CHEN, H.; GENG, L. M.; BIAN, Y. ZH.; REN, X. CH. *Performance and combustion characteristics of biodiesel–diesel–methanol blend fuelled engine*. *Applied Energy*, vol. 87, p. 1679–1686, 2010.

QU, N.; ZHU, M.; MI, H.; DOU, Y.; REN, Y. *Nondestructive determination of compound amoxicillin powder by NIR spectroscopy with the aid of chemometrics*. *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 70, p. 1146–1151, 2008.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. *Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review*. *Renewable Energy*, vol. 29, p. 727–742, 2004.

RAMOS, M. L. A.; NUNES, R. A.; MAURÍCIO, M. H. P.; MAURÍCIO, G. M.; ARARUNA Jr, J. T. *Espectroscopia de fluorescência induzida por laser aplicada à rápida identificação de plumas de hidrocarbonetos*. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.

REFAP (REFINARIA ALBERTO PASQUALINI). Disponível em: <<http://www.refap.com.br/refap.asp>>. Acesso em: novembro de 2010.

RIVERO, E. G.; et.al. *Applied clean technologies to the study of pharmaceutical formulations*. XIV Internatinal Conference on Industrial Engineering and Operations Management. Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. 2. ed, v1. São Paulo: Makron, 628p, 1994.

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. *Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação (SIMCA)*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, vol. 40, n. 3, 2004.

SACORAGUE, L. A. *Avaliação de diferentes regiões do espectro do infravermelho próximo na determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis empregando ferramentas quimiométricas*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Programa de Doutorado da Universidade Estadual de Campinas, 2004.

SALA, Oswaldo. *Fundamentos da espectroscopia Raman e infravermelho*. São Paulo: UNESP, 1996.

SATO, H.; KIGUCHI, M.; KAWAGUCHI, F.; MAKI, A. *Practicality of wavelength selection to improve signal-to-noise ratio in near-infrared spectroscopy*. NeuroImage, vol. 21, p. 1554–1562, 2004.

SHARP, B. *"HowStuffWorks - Como funciona o motor flex"*. Publicado em 18 de julho de 2007 (atualizado em 21 de agosto de 2008). Disponível em <<http://carros.hsw.uol.com.br/motor-flex.htm>>. Acesso em: março de 2011.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. *Triglycerides-based diesel fuels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 4, p. 111-133, 2000.

SOUSA, R. A.; BORGES NETO, W.; POPPI, R. J.; BACCAN, N.; CADORE, S. *Classificação de água de coco processada e natural por meio de HCA, PCA e teores de íons metálicos determinados por ICP OES*. Química Nova, vol. 29, n. 4, p. 654-656, 2006.

SOUZA, J. S.; FERRÃO M. F. *Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle da qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I: dosagem por regressão multivariada*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, vol. 42, n. 3, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. *Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los*. Química Nova, vol. 32, p. 768-775, 2009.

SWIERENGA, H.; WÜLFERT, F.; NOORD, O.E.; WEIJER, A.P.; SMILDE, A.K.; BUYDENS, L.M.C. *Development of robust calibration models in near infra-red spectrometric applications*. Analytica Chimica Acta, vol. 411, p. 121–135, 2000.

TODESCHINI, R.; GALVAGNI, D.; VILCHEZ, J.L.; DEL OLMO, M.; NAVAS, N. *Kohonen artificial neural networks as a tool for wavelength selection in multicomponent spectrofluorimetric PLS modelling: application to phenol, o-cresol, m-cresol and p-cresol mixtures*. Trends in Analytical Chemistry, vol. 18, p. 93–98, 1999.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. *Matriz energética brasileira: uma prospectiva*. Novos estudos, vol. 79, 2007.

ULBIG, P.; HOBURG, D. *Determination of the calorific value of natural gas by different methods*. Thermochemica Acta, vol. 382, p. 27–35, 2002.

VOLMER, M. *Infrared spectroscopy in clinical chemistry, using chemometric calibration techniques*. 2001.

WERLANG, M.; RIZZI, M.; THEISEN, E. M. K. FERRÃO, M. F.; GERBASE, A. E.; PAZOS, R. E. P. *Transformadas discretas wavelets aplicadas na compactação de sinais FT-IR/ATR para a construção de modelos de regressão*. XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Foz do Iguaçu, PR, Brasil, outubro de 2007.

WEST, B. H.; LÓPEZ, A. J.; THEISS, T. J.; GRAVES, R. L.; STOREY, J. M.; LEWIS, S. A. *Fuel Economy and Emissions of the Ethanol-Optimized Saab 9-5 Biopower*. SAE Technical Paper, vol. 116, n. 3, 2007.

WU, W.; L-MASSART, D. *Artificial neural networks in classification of NIR spectral data: Selection of the input*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 35, 127–135, 1996.

WU, W.; GUO, Q.; JOUAN-RIMBAUD, D.; L-MASSART, D. *Using contrasts as data pretreatment method in pattern recognition of multivariate data*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 45, p. 39–53, 1999.

WU, D.; HE, Y.; NIE, P.; CAO, F.; BAO, Y. *Hybrid variable selection in visible and near-infrared spectral analysis for non-invasive quality determination of grape juice*. Analytica Chimica Acta, 659, 229-237, 2010.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; YANXIAO, L. *Selection of the efficient wavelength regions in FT-NIR spectroscopy for determination of SSC of 'Fuji' apple based on BiPLS and FiPLS models*. Vibrational Spectroscopy, vol. 44, p. 220–227, 2007.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M. J. W.; HOLMES, M.; HANPIN, M. *Variables selection methods in near-infrared spectroscopy*. *Analytica Chimica Acta*, vol. 667, p. 14-32, 2010

YÜKSEL, F.; YÜKSEL, B. *The use of ethanol – gasoline blend as a fuel in an SI engine*. *Renewable Energy*, vol. 29, p. 1181–1191, 2004.