

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS E PROCESSOS  
INDUSTRIAIS – MESTRADO

Patricia Fernanda Doern de Almeida Fischborn

**IDENTIFICAÇÃO DE BLENAS DE COMBUSTÍVEIS  
MEDIANTE TRANSFORMADA WAVELET DISCRETA**

Santa Cruz do Sul, abril de 2009

Patricia Fernanda Doern de Almeida Fischborn

**IDENTIFICAÇÃO DE BLENDA DE COMBUSTÍVEIS MEDIANTE  
TRANSFORMADA WAVELET DISCRETA**

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

Orientador: Prof. Dr. Rubén Edgardo Panta Pazos.

Santa Cruz do Sul, abril de 2009

Patricia Fernanda Doern de Almeida Fischborn

## **IDENTIFICAÇÃO DE BLENDA DE COMBUSTÍVEIS MEDIANTE TRANSFORMADA WAVELET DISCRETA**

Esta dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais - Mestrado, Área de Concentração em Controle e Otimização de Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Sistemas e Processos Industriais.

*Dr. Rubén Edgardo Panta Pazos*

Professor Orientador

*Dr. Marco Flôres Ferrão (UNISC/RS)*

*Dr Adilson Ben da Costa (UNISC/RS)*

*Dr. Marco Túllio Menna Barreto de Vilhena (UFRGS/RS)*

Ao meu orientador, que com sua ampla sabedoria auxiliou-me em todas as dificuldades.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me capacitado no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão e Prof. Dr. Luciano Marder pela colaboração e auxílio no desenvolvimento dos experimentos.

Agradeço a Universidade de Santa Cruz do Sul pela disponibilização do laboratório da Central Analítica para o desenvolvimento dos experimentos, bem como a disponibilização dos materiais.

Agradeço ao meu orientador pelas horas dispensadas neste trabalho, pela dedicação, orientação e principalmente pela amizade estabelecida.

E por último, mas não menos importante, à minha família. Em especial a minha mãe pela compreensão, dedicação e amor dispensado nas horas mais difíceis. Também ao meu marido pela compreensão.

Obrigada a todos.

## RESUMO

O objetivo consiste em propor um método alternativo visando identificar adulterações de combustíveis, em especial quanto a proporção dos componentes em blends gasolina/álcool. A tarefa de identificação é possível com a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier, a aplicação de uma transformada discreta *wavelet*, além de métodos métricos e estatísticos (Análise de Componentes Principais). A técnica *wavelet* foi utilizada para compactar os espectros das blends combustíveis, facilitando assim a análise dos dados. Já os métodos métricos e estatísticos foram aplicados na classificação e comparação dos espectros, os quais foram identificados conforme percentual de álcool nas blends gasolina/álcool. Os resultados encontrados foram satisfatórios, sendo que nenhuma das amostras comerciais analisadas apresentou teores de álcool acima do permitido.

**Palavras-chave:** transformada *wavelet*, métodos métricos e espectroscopia no infravermelho.

## ABSTRACT

The objective is the proposal of an alternative method in order to identify fuel adulterations specially for establishing a measure of percentages of the components in gasoline/alcohol blends. The identification task is possible with the Transform Fourier infrared spectroscopy applying a discrete wavelet transform, and metric and statistical methods (Principal Component Analysis). The wavelet technique was used to compress the infrared spectra of fuel blends, thus facilitating the analysis of the data. The metric and statistical methods had been applied in the classification and comparison of the spectra, which had been identified as percentage of alcohol in gasoline/alcohol blends. The obtained results have been satisfactory, being that none of the analyzed commercial samples presented alcohol percentages above of the allowed one.

**Keywords:** wavelet transform, metric methods and infrared spectroscopy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Efeito de translação no gráfico $f(t)$ .....	21
2	Transformação por fator de escala.....	21
3	Função geradora e funções geradas a partir da família <i>wavelets</i> Haar.....	25
4	Sinal decomposto mediante TWD Haar até terceiro nível.....	25
5	Esquema de decomposição do sinal em sub sinais conforme algoritmo de Mallat.....	27
6	Esquema gráfico representando os TRE níveis da compactação TWD D6.....	27
7	Fluxograma representando a metodologia desenvolvida.....	33
8	Espectro – sinal original – da blenda padrão 10A.....	34
9	Exemplo do conjunto de dados obtido do espectro da blenda padrão 25A.....	36
10	Exemplo de transformação linear aplicada a cada um dos dados dos espectros originais..	36
11	Esquema de cores representando a energia acumulada em diferentes níveis de compactação.....	37
12	Gráficos dos espectros 10A e 60D.....	38
13	Gráfico do primeiro nível de compactação mediante TWD D6 da blenda padrão 10A.....	38
14	Segundo nível de compactação da blenda padrão 10A mediante TWD D6.....	39
15	Gráfico da blenda padrão 10A compactado mediante TWD D6 até o terceiro nível.....	39
16	Matriz de covariância dos dados normalizados das blendas padrões.....	40
17	Grupos das blendas padrões obtidos mediante PCA.....	41
18	Gráfico do PCA acrescentado a amostra da blenda comercial C1a.....	41
19	Gráfico do PCA em três dimensões.....	42
20	Comparação blenda comercial C1a com a blenda padrão 25B.....	43



## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
NBR	Normas Brasileiras
MB	Métodos Brasileiros
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier
TWD	Transformada <i>Wavelet</i> Discreta
D4	<i>Daubechies 4</i>
D6	<i>Daubechies 6</i>
AOTF	Filtro Óptico Acústico Sintonizável
MON	Motor Octane Number
BR	Petrobras Distribuidora
MEG	Mistura de Metanol - Etanol - Gasolina
PVR	Pressão de Vapor Reid
AB9	Alquilbenzeno AB9
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
RMSEP	Erro Quadrático Médio de Previsão
ATR	Reflexão Total Atenuada
iPLS	Mínimos Quadrados Parciais por Intervalo
AEAC	Álcool Etilico Anidro Combustível
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool
IR	Infravermelho
PCA	Análise por Componentes Principais
PCs	Componentes Principais

## LISTA DE EQUAÇÕES

1	Expansão em Série de Fourier.....	19
2	Transformada de Fourier.....	20
3	Transformada Inversa de Fourier.....	20
4	Transformada Discreta Temporal de Fourier.....	20
5	Forma geral de uma família de <i>wavelets</i> contínuas.....	21
6	Forma geral de uma família de <i>wavelets</i> discretizada.....	22
7	Transformada <i>wavelet</i> contínua.....	22
8	Família de <i>wavelets</i> normalizada.....	23
9	Correlação entre o sinal e as <i>wavelets</i> .....	23
10	Definição da energia do sinal.....	23
11	Função geradora da transformada <i>wavelet</i> discreta <i>Haar</i> .....	24
12	Filtro passa-baixa da TWD <i>Haar</i> .....	25
13	Filtro passa-alta da TWD <i>Haar</i> .....	25
14	Coefficientes $\alpha_n$ da TWD <i>Daubechies</i> .....	26
15	Função escala da transformada <i>Daubechies</i> $\phi$ .....	26
16	Fórmula para obter os coeficientes $\beta_n$ da TWD <i>Daubechies</i> .....	26
17	Forma matricial da TWD <i>Haar</i> .....	28
18	Forma matricial da TWD D4.....	28
19	Forma matricial da TWD D6.....	29
20	Algoritmo <i>lifting scheme</i> para TWD <i>Haar</i> .....	29
21	Algoritmo <i>lifting scheme</i> para TWD <i>Daubechies</i> .....	29
22	Transformada inversa.....	30
23	Fórmula da covariância.....	32
24	Matriz de covariância.....	32
25	Fórmula da distância euclidiana generalizada.....	32

## LISTA DE TABELAS

1 Dados das amostras da primeira fase - blendas padrões.....	34
2 Dados das amostras coletadas nos postos de gasolina - blendas comerciais.....	35
3 Distância entre as blendas comerciais e os grupos formados por PCA.....	42
4 Comparação entre as blendas comerciais e as blendas padrões do Grupo 1.....	44

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	12
1 QUIMIOMETRIA E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	15
2 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	19
2.1 Teoria de <i>Wavelets</i> .....	19
2.2 Tipos de <i>Wavelets</i> .....	24
2.2.1 Transformada <i>Wavelet</i> Discreta <i>Haar</i> .....	24
2.2.2 Transformada <i>Wavelet</i> Discreta <i>Daubechies</i> .....	26
2.3 Forma Matricial das Transformadas <i>Wavelets</i> Discretas.....	27
2.4 Esquema Algorítmico <i>Lifting Scheme</i> .....	29
2.5 Principais Diferenças entre as Transformadas <i>Wavelets</i> Discretas <i>Haar</i> e <i>Daubechies</i> .....	29
2.6 Transformada Inversa.....	30
2.7 Métodos Utilizados na Classificação.....	30
2.7.1 Análise por Componentes Principais – PCA.....	31
2.7.1.1 Covariância.....	32
2.7.2 Métrica Aplicada.....	32
3 METODOLOGIA.....	33
4 RESULTADOS OBTIDOS.....	36
CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS.....	47
ANEXO A – Regulamento Técnico ANP N.º 5/2001.....	51
ANEXO B – Características de Qualidade da Gasolina e Seus Significados.....	55
ANEXO C – Teste da Proveta.....	57

## INTRODUÇÃO

O alto consumo de combustíveis automotivos é tema de debate. Desde 2006 a venda de gasolina automotiva pelas distribuidoras vem aumentando. De janeiro a julho de 2008, com relação ao mesmo período de 2007, as vendas de gasolina automotiva pelas distribuidoras aumentaram 1,94% (Agência Nacional do Petróleo - ANP - <http://www.anp.gov.br>). Conforme a ANP, o consumo de gasolina automotiva no Rio Grande do Sul aumentou 7,9% no último ano.

Além do aumento no consumo aumentam também as preocupações com o custo elevado dos combustíveis (em algumas regiões), com as adulterações que prejudicam o carro do consumidor, a saúde do frentista, entre outros fatores, o que leva um grande número de pessoas a preocuparem-se com a qualidade dos combustíveis.

A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos definidos de qualidade. Tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de atender a todas as exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes esteja em níveis aceitáveis.

As características de qualidade da gasolina e seus valores limites são estabelecidos por um conjunto de características físicas e químicas previstas nas Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), ver Anexo A. Uma breve descrição de algumas das características mais importantes previstas na especificação da gasolina, bem como seus significados e influência no funcionamento dos motores e no meio ambiente podem ser vistas no Anexo B. A especificação estabelecida pela ANP, conforme a Lei nº 9.478/1997 determina valores-limites para essas características, de modo a assegurar o desempenho adequado dos combustíveis. O objetivo da normatização e da aplicação desta no controle dos produtos comercializados, é de proteger a sociedade quanto à adequação dos combustíveis ao uso e ao meio ambiente, considerando a realidade nacional (Imprensa Nacional - <http://portal.in.gov.br/in>).

A gasolina e suas blendas podem ser adulteradas de várias maneiras. As mais comuns são a adição de álcool acima da quantidade determinada pelo Governo e a mistura irregular com solventes. A adulteração dos combustíveis se caracteriza pela adição irregular de qualquer substância, sem recolhimento de impostos, com vistas à obtenção de lucro.

O objetivo deste trabalho é estabelecer a proposta de um método alternativo para identificar possíveis adulterações em combustíveis, em especial quanto a proporção dos

componentes das blendas gasolina/álcool. O método pode ser aplicado a diferentes tipos de combustíveis, como gasolina de aviação ou até mesmo na identificação da composição de alimentos, em diferentes tipos de adulterações. Por questões de praticidade, por ser mais viável, o método foi realizado com gasolina comum de postos da região de Santa Cruz do Sul/RS, possibilitando assim a obtenção do resultado mais rapidamente.

A importância no desenvolvimento deste trabalho está na maneira como é realizada a identificação. O método aplicado utiliza métodos matemáticos e espectroscopia no infravermelho por reflexão total atenuada (ATR), o que possibilita que a amostra não seja destruída e, além disso, a quantidade de amostra necessária é bem menor do que os métodos atuais. O método aplicado pela ANP no teste de teor de álcool na gasolina comum utiliza 180% a mais de amostra de combustível em relação ao método desenvolvido.

Para a realização deste trabalho foi necessário, primeiramente, adquirir as amostras. Na obtenção dos dados das amostras aplicou-se espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) com acessório *Circle cell*, por ser uma técnica de amostragem rápida, eficiente, econômica e, além disso, permite uma análise mais sensível do espectro. Na identificação do espectro foram utilizados: a técnica *wavelet*, métodos métricos e estatísticos. O primeiro método foi utilizado para compactar<sup>1</sup> o espectro, tornando possível o trabalho com um sinal menor, diminuindo assim o custo computacional. As *wavelets* empregadas foram Transformada *Wavelets* Discretas (TWD) *Haar*, *Daubechies* 4 (D4) e *Daubechies* 6 (D6). Já os métodos utilizados na identificação dos espectros foram a análise por componentes principais (PCA) e a distância euclidiana.

A identificação de espectros da amostra de combustíveis já vem sendo foco de inúmeras publicações, como é indicado abaixo. Recentemente têm sido publicados trabalhos avaliando a qualidade do combustível utilizando técnicas que empregam espectroscopia por reflexão no infravermelho.

A grande aplicação das ferramentas quimiométricas aos dados obtidos por técnicas espectroscópicas no infravermelho tem tornado cada vez mais viáveis novos procedimentos analíticos, que por sua natureza intrínseca, são de fácil aquisição e geralmente não destrutivos. (FERRÃO, 2001).

Na tese de Souza (2005) um espectrofotômetro infravermelho próximo baseado em filtro óptico acústico sintonizável (AOTF) foi construído para obtenção dos espectros da fase vapor da gasolina. Os parâmetros de qualidade da gasolina: 10% destilado, 50% destilado,

---

<sup>1</sup> Se diz “compactar” em forma de linguagem figurada, o que quer dizer a aplicação da TWD na decomposição do sinal em sub-sinais.

90% destilado, ponto final de destilação, densidade, MON e PVR, foram previstos empregando espectros da fase vapor e o método dos mínimos quadrados parciais (PLS). Para efeito de comparação os valores de RMSEP e correlação foram comparados com os valores encontrados para espectros obtidos na fase líquida. Em Farias (2004), aplicou-se o método FT-IR por Reflexão Total Atenuada – ATR. O mesmo método FT-IR por ATR foi aplicado em Werlang *et al.* (2007), mas com o objetivo de avaliar a determinação do valor de hidroxilas (OHV) de polióis de óleos de soja utilizando TWD *Daubechies*, mínimos quadrados parciais (PLS) e mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS). A mesma técnica TWD, PLS e FT-IR por ATR foi utilizada em Werlang *et al.* (2008) para determinar a quantidade de biodiesel ou óleo vegetal em blendas padrões de biodiesel/diesel.

A diferença do trabalho atual com relação aos demais artigos já publicados é o método utilizado na identificação. Os trabalhos já apresentados utilizam métodos estatísticos multivariados, enquanto que neste utilizou-se métodos métricos na classificação e identificação de diferentes espectros das blendas comerciais de gasolina.

A técnica *wavelet* aplicada vem se destacando nos últimos tempos. São inúmeros os trabalhos que aplicam a Transformada *Wavelet* e inúmeras as áreas de aplicação. Existem diversos trabalhos na área da Química, Biologia, Medicina, Artes, entre outras (BROEMSTRUP, 2006; DOMINGUES, 2005 – 1995; SILVA, 2006; SOUZA, 2006).

A aplicação de *wavelets* para identificar adulterações vem sendo aplicada em diversas áreas. Toher (2005) aplica a metodologia *wavelets* e espectroscopia no infravermelho na identificação da autenticidade de alimentos. A aplicação de *wavelets* na identificação quanto à proporção dos componentes das blendas gasolina/álcool é recente.

O presente trabalho está organizado da seguinte maneira: Na seção 1 é dada uma breve explicação das ferramentas de instrução analítica utilizadas no processo e sua importância. Já na seção 2 é explanada a modelagem matemática utilizada no processo. Exemplifica-se a teoria *wavelets*, de onde surgiram, quais suas aplicações, os tipos de *wavelets* e qual o método utilizado para a comparação. Na mesma seção é explicado cada método utilizado na classificação das blendas.

Na seção 3 está a metodologia, estão descritos os procedimentos aplicados no desenvolvimento do método. E na seção 4 estão os resultados obtidos aplicando a metodologia matemática nos espectros e a validação do processo.

Finalmente, são apresentadas as conclusões do trabalho, com suas principais contribuições e direções para trabalhos futuros.

## 1 QUIMIOMETRIA E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A quimiometria é uma área moderna da química que envolve ferramentas matemáticas e estatísticas freqüentemente utilizadas para maximizar as informações que podem ser extraídas de um conjunto de dados relativos aos processos químicos de matrizes multivariadas, como por exemplo, informações provenientes da espectroscopia (FERREIRA, 1999).

As potencialidades das técnicas de reflexão no infravermelho são ainda maiores e dependem não só da natureza do acessório, mas também de como a ótica do acessório interage com a amostra.

A espectroscopia no infravermelho é uma opção crescente devido ao fato de ser uma técnica não destrutiva apresentando baixo custo, menor tempo de análise, além de utilizar pequenas quantidades de amostra (PARREIRA, 2002; AL-ALAWI, 2004; BARBOSA, 2007).

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, determinados grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. É esse fato que permite a identificação de estruturas. A utilização do espectro de infravermelho em conjunto com outros dados espectrais determinará a estrutura molecular (SILVERSTEIN, 2007).

Segundo Kalasinsky (1990), Coates (1998) e Williams (1987), os métodos de reflexão infravermelha que tem apresentado aplicações práticas na aquisição de espectros são o método por reflexão especular (ou externa), o método por reflexão difusa e o método por reflexão interna. Dentre estes utilizou-se a reflexão interna atenuada.

A reflexão total atenuada (ATR) é uma técnica de amostragem rápida que requer uma mínima preparação da amostra e, principalmente, que apresenta fácil obtenção de espectros de materiais espessos e fortemente absorventes, difíceis de serem analisados por transmissão (OLINGER, 1988).

Existem múltiplos elementos de ATR e uma variedade de acessórios desenvolvidos para obter espectros de materiais líquidos. Neste trabalho utilizou-se FT-IR com o acessório *Circle cell*. A utilização do FT-IR com o acessório *Circle cell* garante um bom espectro. Além da sua geometria simples, a vantagem principal é que garante o contato ótico muito eficaz



entre a amostra e a radiação infravermelha (IR). Possui alto nível de simetria, o que facilita o cálculo de constantes óticas. Outro motivo pelo qual este acessório é amplamente utilizado é seu ângulo cilíndrico da simetria, de incidência  $45^\circ$  e sistema ótico simples (mas altamente refinado) que permite obter um espectro mais detalhado.

A utilização da espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz infravermelha é guiada através de um interferômetro.

Os espectrofotômetros FT-IR são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. Além disso, a medida do espectro é bem mais rápida nessa técnica porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim a sensibilidade da análise.

Obter o espectro das amostras das blendas é o primeiro passo para a identificação dos combustíveis, e é neste momento, no início da pesquisa que podem ocorrer erros. Segundo Hair (2005), todas as variáveis usadas em técnicas multivariadas devem ser consideradas como possuindo certo grau de erro de medida.

A metodologia aplicada por Takeshita (2006), realiza um estudo da eficácia de qualidade de combustíveis em detectar a presença de solventes adicionados propositalmente a gasolina Tipo C. Foram estudadas misturas de gasolina A com teores de álcool etílico anidro de 0 a 100%. Também preparou-se misturas de gasolina C, com teores de álcool fixo em 25%, e com adições de aguarrás, diesel e AB9, sendo que nestes casos simulou-se uma situação de adulteração em que o teor de álcool era posteriormente corrigido pelo fraudador após a adição do solvente, para evitar ser descoberto pelo simples método da proveta. As mesmas misturas foram preparadas sem posterior correção, visando estudar o efeito de diluição do teor de etanol sobre os parâmetros físico-químicos da gasolina. A identificação da adulteração na gasolina é realizada mediante observações feitas quanto às curvas de destilação.

A espectroscopia no infravermelho vem sendo utilizada em diversas áreas. Em Viana (2008), se utiliza FTIR-ATR para estudar o nível de organização dos cristalitos de surfactantes aniônico, catiônico e zwitteriônico com o aumento na densidade destas moléculas sobre um cristal de germânio. Na indústria farmacêutica tem-se o exemplo, segundo Zeni (2005), da utilização da espectroscopia no infravermelho para o doseamento de comprimidos de cloridrato de propranolol. São diversas as área onde se aplica esta técnica. O que não se

pode deixar de levar em consideração são os erros experimentais, fato que dificilmente estará isento na realização de um experimento.

O erro de medida é o acréscimo de “ruído” às variáveis observadas ou medidas. Logo, o valor observado obtido representa tanto o nível “verdadeiro” quanto o “ruído”.

Para evitar ao máximo que ocorram erros experimentais, sugere-se segundo Cox (2000), para Ronald A. Fischer <sup>2</sup> é necessário que siga-se alguns passos para realizar experimentos. A primeira preocupação ao se realizar medições é que estas estejam o mais próximas possível do real, ou seja, com o mínimo possível de erro. As medições são geralmente sujeitas a algumas variações, entre medidas repetidas e/ou processos replicados. As medidas múltiplas de processos replicados são necessárias assim que as variações podem ser estimadas. Para auxiliar na identificação destas variações aplica-se as comparações. As comparações entre as medições podem ser reproduzidas em forma ordenada e são, por isso, utilizadas.

Outro passo seria a randomização. Há um amplo leque da teoria matemática que explora as conseqüências de fazer a alocação das unidades experimentais, ou ainda certas variáveis, por meio de algum mecanismo aleatório. Desde que o tamanho de amostra seja adequado, os riscos associados com a alocação aleatória podem calcular-se e controlar-se a um nível aceitável. Aleatório não significa sem direção.

A obstrução também é utilizada. Obstruir é o arranjo de unidades experimentais nos grupos (blocos) que são similares uns aos outros. Obstruir reduz as fontes conhecidas mais irrelevantes de variação entre as unidades e permite desta forma maior precisão na avaliação da fonte de variação sob o estudo.

Além da obstrução aplica-se a ortogonalidade. Esta refere-se às formas de comparação (contrastes) que podem realizar-se em forma legítima e eficiente. Os contrastes podem representar-se mediante vetores e os denominados contrastes ortogonais não possuem correlação com os anteriores, desde que os primeiros sejam normalmente distribuídos.

Na avaliação dos efeitos e as interações possíveis de variáveis independentes está o uso de experimentos fatoriais. A análise do projeto de experimentos foi construída nas bases da análise de variância, uma coleção dos modelos em que a variância observada é dividida nos componentes devido aos fatores diferentes que são estimados e/ou testados.

---

<sup>2</sup> Ronald Aylmer Fisher, FRS (17 fevereiro 1890 - 29 julho 1962), estatístico inglês, biólogo evolucionista e pesquisador em genética. Obteve importantes resultados no campo da genética das populações, aperfeiçoando a teoria da evolução de *Charles Darwin*. Além disso, Fisher é considerado um dos pais e o fundador da estatística moderna.

Alguns projetos eficientes para estimar diversos efeitos principais foram encontrados simultaneamente por Raj Chandra Bose e K. Kishen em 1940 no Instituto de Estatística da Índia, mas permaneceram pouco conhecidos até que os projetos de Plackett-Burman foram publicados em *Biometrika* em 1946. Em forma simultânea, C.R. Rao introduziu os conceitos de arranjos ortogonais como projetos experimentais. Este era um conceito que teve um papel fundamental no desenvolvimento de métodos de Taguchi por Genichi Taguchi, que ocorreu durante sua visita ao Instituto de Estatística da Índia, no início da década de 1950. Seus métodos foram aplicados com sucesso e adotados por indústrias japonesas e indianas e foram abraçados subsequente pela indústria dos E.U.A., embora com algumas reservas. Em 1950, Gertrudes Mary Cox e William Gemmell Cochran publicaram o livro *Experimental Designs* que chegou a ser o trabalho de referência principal na área de desenhos experimentais para os estatísticos. Os desenvolvimentos da teoria de modelos lineares abrangeram e ultrapassaram as expectativas dos primeiros autores. Hoje, a teoria descansa em tópicos avançados na álgebra linear, na álgebra abstrata e combinatória. Como em todas as áreas da estatística, existe desenho de experimentos clássico e Bayesiano. Deve-se destacar entre aqueles que fizeram contribuições importantes no campo de desenho de experimentos a R.A. Fisher, R.C. Bose, C.R. Rao, Keifer, Jagdish/Jaya N. Srivastava, Genichi Taguchi, Ravindra Khattree, D. Raghavarao, D. Montgomery, e R. Myers. (BOX, 2005).

## 2 MODELAGEM MATEMÁTICA

A área da matemática é muito ampla, está ligada a diversos setores com inúmeras aplicações. Neste trabalho vai-se desenvolver a matemática ligada diretamente com a química. Afinal, a química não é só experimentos, mas experimentos e modelagem.

### 2.1 Teoria de *Wavelets*

As *wavelets* surgiram para trabalhos de tratamento de sinais. Durante o desenvolvimento das *wavelets* percebeu-se que satisfaziam a insuficiência da Análise de Fourier em analisar sinais que não satisfazem as condições de Dirichlet<sup>3</sup>, por exemplo, para sinais onde existam variações abruptas (The Wavelet Index Digest: <http://www.wavelet.org>).

As técnicas de Fourier se revelam adequadas para analisar sinais periódicos e estacionários. Variações abruptas se revelam espalhadas por todo o espectro. Este “suporte” é a principal desvantagem da Transformada Fourier, para representar uma função localizada no tempo são necessários muitos coeficientes de Fourier para representar o sinal, o que implica um alto custo computacional. As *wavelets* mostram-se adequadas a solucionar estes tipos de problemas (REISSEL, 1994).

Em se tratando da análise de Fourier, temos a chamada expansão em série de Fourier, definida da seguinte maneira:

$$f(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \frac{1}{2\pi} \int_0^1 f(t) e^{-2\pi i k t} dt e^{2\pi i k t}, \quad (1)$$

sendo uma função de quadrado integrável definida no intervalo  $[0, 1]$ , decomposta em uma base de ondas  $e^{2\pi i k t}$ , que formam uma base ortonormal. O expoente negativo do integrando se deve ao fato de se tratar de números complexos e a definição apropriada do produto interno para funções complexas, que requerem o conjugado complexo.

As séries de Fourier não se limitam ao intervalo fechado  $[0, 1]$ , são válidas para qualquer função periódica que satisfaça as condições de Dirichlet. São válidas para qualquer extensão periódica de  $f \in L_2([0, 1])$  em todo o eixo real.

---

3 . As condições de Dirichlet são:

- (a) A função  $f$  é periódica de período  $T$  contínua em cada intervalo fundamental.
- (b) A derivada  $f'$  também é periódica em cada período fundamental.
- (c) A variação em cada ponto de descontinuidade é finita.

Para funções em  $L(\mathfrak{R})$  que não são periódicas nem admitem extensões periódicas, a análise da frequência emprega a transformada de Fourier, definida como

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathfrak{R}} f(t) e^{-\omega t} dt \quad (2)$$

e a transformação inversa se define como

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (3)$$

No caso de funções com valores discretos se estudam as frequências. Isso se faz mediante o produto interno do sinal discreto  $f$  com as ondas  $\{e^{i\omega t} | k \in \mathbb{Z}\}$ ; conhecida como Transformada Discreta Temporal de Fourier (TDFT)

$$F(\omega) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} f_k e^{-i\omega k} \quad (4)$$

As técnicas de Fourier se revelam adequadas para analisar sinais periódicos e estacionários. Variações abruptas se revelam espalhadas por todo o espectro. Este “suporte” é a principal desvantagem da Transformada Fourier, para representar uma função localizada no tempo são necessários muitos coeficientes de Fourier para representar o sinal, o que implica um alto custo computacional.

Mediante essa necessidade surgem as *wavelets*. A primeira família de *wavelets* foi descoberta pelo matemático húngaro Alfred Haar em 1909, ao estudar novas famílias de funções ortogonais. Em 1982 uma equipe de estudos do Centro de Física Teórica de Marselha, composto pelo geofísico Jean Morlet, o matemático Yves Meyer, que trabalharam com a orientação do físico Alex Grossman, criaram as famílias de funções com características de ortogonalidade e com suporte compacto, que foram utilizadas para decompor um sinal transiente não estacionário e de variação abrupta permitindo desta forma realizar uma análise eficiente do sinal. Foi este grupo quem deu o nome e a noção de *wavelets* - em sua forma atual (PAZOS, 2007).

Quatro anos após Stephane Mallat e Yves Meyer desenvolveram a teoria da análise de multiresolução, que disponibilizou uma ferramenta para a construção de outras bases.

Ingrid Daubechies, inspirada nos trabalhos de Mallat, desenvolveu um avanço muito importante na teoria de *wavelets*. Estendeu o trabalho de Haar, sintetizando esta família de *wavelets* ortonormais, possibilitando assim uma análise mais eficiente. Em conjunto com Stephane Mallat, Daubechies desenvolveu estudos orientados ao processamento de sinais discretos. Os estudos de Daubechies começaram a ser publicados em 1988. Foi ela quem introduziu a transformada *wavelet* Daubechies (Coiflet) (CHUI, 2007).

*Wavelet* é uma função com determinadas propriedades que a torna adequada para construir uma base de funções (ortogonais ou não), sendo capaz de decompor e descrever outras funções no domínio da frequência, de modo que seja possível analisar estas funções em diferentes escalas de frequência e tempo ( WALKER, 1999).

As *wavelets* são funções obtidas a partir de uma função mãe,  $\psi(t) \in L_2(\mathfrak{R})$ , por meio de dilatações e translações. O objetivo é obter uma família de funções base para descrever outras funções  $\in L_2(\mathfrak{R})$ .

Para definir uma família de *wavelets* utilizam-se parâmetros  $a$  (escala) e  $b$  (deslocamento).

Na Figura 1 pode-se ver um exemplo de translação do gráfico  $f(t)$ .

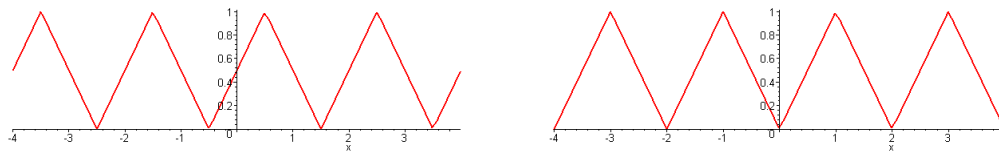


Figura 1 - Efeito de translação no gráfico  $f(t)$ .

O efeito de translação, visto na Figura 1, é obtido mediante  $h(t-b)$ . O gráfico se desloca  $b$  unidades à direita. Na Figura 2 pode-se ver a transformação por fator de escala.

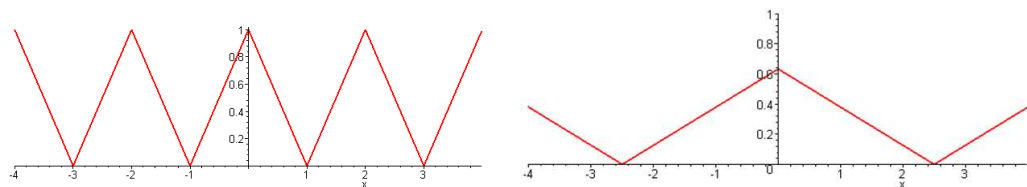


Figura 2 - Transformação por fator de escala.

A transformação por fator de escala (*scaling*), vista na Figura 2, é obtida mediante

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} f\left(\frac{t}{a}\right).$$

Os efeitos de deslocamento e transformação por fator de escala, vistos na Figura 1 e 2, são utilizados para definir *wavelets*.

**Definição 1:** Forma geral de uma família de *wavelets* contínuas. Seja  $\psi: D \rightarrow \mathfrak{R}$  uma função do tipo  $L_p(\mathfrak{R})$ , denominada *função geradora*, de tal forma que as funções  $\psi_{a,b}$  definidas por transformações de dilatação (ou contração) e de translação a partir de  $\psi$

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{|a|^{1/p}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right), \quad \text{com } p \geq 1, a, b \in \mathfrak{R}, a \neq 0 \quad (5)$$

formam uma base de funções para o subespaço  $X \subset L_p(\mathfrak{R})$  podendo ser  $X$  o conjunto das funções tais que  $|(f(t))|^2$  é integrável num conjunto compacto de  $R$ .

A família de *wavelets* são as funções  $\psi_{a,b}$ , sendo com frequência de valor  $p=2$  o mais usado. A constante  $\frac{1}{|a|^{1/p}}$  se utiliza como constante de normalização.

Usualmente discretizam-se os parâmetros  $a$  (escala) e  $b$  (deslocamento). Para o parâmetro  $a$  costuma-se utilizar valores inteiros, potências de um parâmetro fixo  $a_0$ , ou seja,  $a=a_0^{-j}$ , sendo  $a_0 > 1$  e  $j \in \mathbb{Z}$ . Já a discretização de  $b$  depende de  $j$ , sendo  $b=k b_0 a_0^{-j}$ , com  $b_0 > 0$  (fixo) e  $j, k \in \mathbb{Z}$ .

O fator escolhido para  $a_0$  (escala) normalmente é 2. Este fator não pode ser arbitrário, pois diferentes valores de  $a_0$  levam a *wavelets* diferentes. Fazendo-se  $b_0=1$ , a *wavelet* discreta fica definida.

$$\psi_{j,k}(t) = 2^{\frac{j}{2}} \psi(2^j t - k), \text{ com } j, k \in \mathbb{Z} \quad (6)$$

Para que seja possível dar origem a uma família de *wavelets* exige-se que:

- A *wavelet* seja absolutamente integrável, ou seja,  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) dt < \infty$ . Se o suporte for compacto é suficiente para que seja absolutamente integrável.
- Possua energia finita:  $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t)|^2 dt < \infty$ .
- Satisfaça a condição de admissibilidade:  $C = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\omega)|^2 \frac{d\omega}{|\omega|} < \infty$ .

Interessa saber se dada uma determinada família de funções  $\{\psi_{a,b}\}_{(a,b) \in \mathfrak{R}^+ \times \mathfrak{R}}$  pode empregar-se para realizar uma decomposição de uma função dada  $f(t)$ . A decomposição de uma função com o uso de *wavelets* é conhecida como transformada de *wavelet* e tem suas variantes contínua e discreta. Nesse sentido segue a seguinte definição

**Definição 2:** *Transformada wavelet contínua.* Seja  $\{\psi_{a,b}\}_{(a,b) \in \mathfrak{R}^+ \times \mathfrak{R}}$  uma família de funções definida por (5), e  $f(t)$  uma função de quadrado integrável. A Transformada *Wavelet* contínua de  $f \in L_p(\mathfrak{R})$  é a decomposição de  $f$  mediante o conjunto de funções base  $\psi_{a,b}$ :

$$\Psi_f(a, b) = \int_D f(t) \psi_{a,b}^*(t) dt \quad (7)$$

onde \* representa o conjugado complexo, e  $D$  o suporte compacto de  $\psi(t)$ .

A família de *wavelets* é normalizada para satisfazer as condições de ortonormalidade e ortogonalidade, isso ocorre quando

$$\int_{\mathfrak{R}} |\psi_{a,b}(t)|^2 dt = \int_{\mathfrak{R}} |\psi(t)|^2 dt = 1 \quad (8)$$

de tal forma que todas as funções *wavelet* mantenham a mesma energia. As *wavelets* devem possuir energia finita, de forma que a análise preserve a energia, e que a síntese leve a uma reconstrução perfeita.

Substituindo (5) na fórmula da transformada *wavelet* (7) se pode escrever a transformada de  $f(t)$  como uma correlação entre o sinal e as *wavelets* do tipo  $f\left(\frac{t}{a}\right)$  da forma seguinte:

$$\Psi_f(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_D f(t) \psi^*\left(\frac{t-b}{a}\right) dt. \quad (9)$$

Esse processo é realizado para preparar a reconstrução do sinal.

As *wavelets* são úteis para análise de sinais por apresentar capacidade de reconstrução e preservação da energia do sinal.

**Definição 3:** *Energia de um sinal.* Dado o sinal  $S = [S_1, S_2, \dots, S_n]$ , se denomina energia do sinal:

$$E(S) = \sum_{i=1}^n S_i^2 \quad (10)$$

Segundo Walker (1999), a energia do sub sinal  $a_1$  apresenta uma porcentagem maior do que a energia do sub sinal transformado  $(a_1 | d_1)$ . O que pode ser visto no Exemplo 1.

**Exemplo 1:** Seja  $f : [0, 1] \rightarrow \mathfrak{R}$  a função definida por  $f(t) = t^2(1-t)$ . Calcular a energia de  $a_1$  e  $d_1$  para  $n = 64$ .

Calculando a energia do sub sinal  $a_1$  (obtido mediante TWD *Haar*) obtém:

$$E(a_1) = \sum_{i=1}^n \left[ 4 \frac{2i-1}{64} \left( 1 - \frac{2i-1}{64} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} + 4 \frac{2i}{64} \left( 1 - \frac{2i}{64} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} \right]^2 = 9,752348280$$

Cálculo da energia do sub sinal  $d_1$



$$E(d_1) = \sum_{i=1}^n \left[ 4 \frac{2i-1}{64} \left( 1 - \frac{2i-1}{64} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} - 4 \frac{2i}{64} \left( 1 - \frac{2i}{64} \right) \frac{\sqrt{2}}{2} \right]^2 = 0,9999966497$$

A energia de um sinal permite estabelecer comparações com a energia dos sinais transformados.

## 2.2 Tipos de *wavelets*

Existem diferentes tipos de *wavelets* na literatura. A escolha de determinado tipo de *wavelets* deve-se a aplicação.

### 2.2.1 Transformada *Wavelet* Discreta *Haar*

A TWD *Haar* é a mais simples das *wavelets*. É um transformada matemática discreta usada no processamento e análise de sinais, na compressão de dados e em outras aplicações de engenharia e ciências. É um caso particular de transformada discreta de *wavelet*, cuja função geradora é definida por:

$$\psi(t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq t < 0,5 \\ -1, & 0,5 < t \leq 1 \\ 0, & \text{outros valores de } t \end{cases} \quad (11)$$

Apesar de ter sido proposta muito antes do termo *wavelet*, a *wavelet* de *Haar* é considerada como um caso particular das *wavelets* de *Daubechies*, conhecida por isso como *wavelet* de *Daubechies* D2.

Essas *wavelets* são contínuas por partes e constituem uma base para  $L_2(\mathfrak{R})$ . Isto significa que as translações e deslocamentos são mutuamente ortogonais para todos os  $a$  e  $b$ .

Mediante a definição da equação (11) obtém-se as seguintes funções geradas nos gráficos da Figura 3.

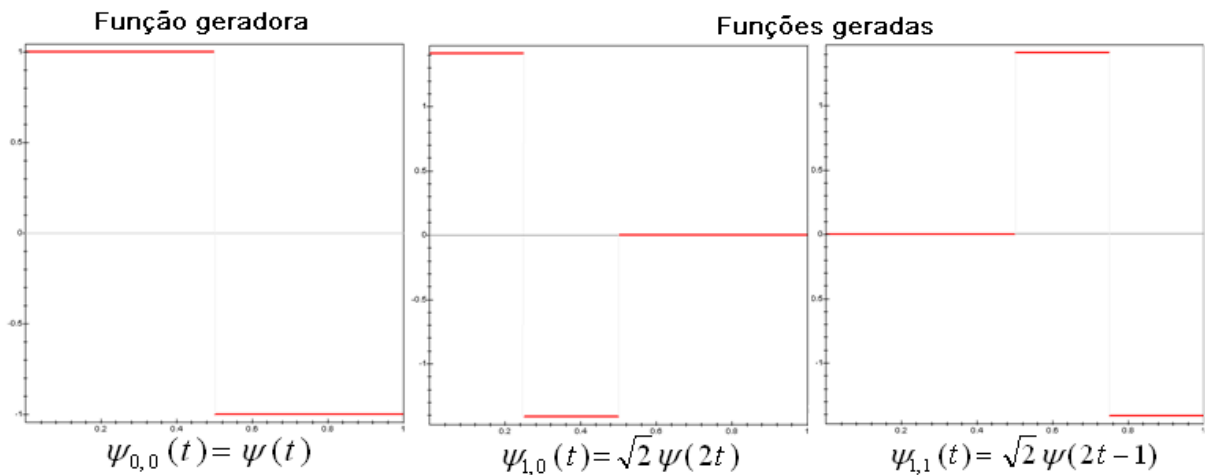


Figura 3 - Função geradora e funções geradas a partir da família wavelets Haar.

A Transformada *Wavelet* Discreta Haar é obtida da seguinte maneira: dado o sinal discreto  $S = [S_1 \quad S_2 \quad \dots \quad S_n]$ , se geram os sub sinais de longitude  $\frac{n}{2}$ , denomina-se  $a_1$  e  $d_1$  da seguinte maneira:

$$a_1 = \left[ \frac{S_1 + S_2}{\sqrt{2}}, \frac{S_3 + S_4}{\sqrt{2}}, \dots, \frac{S_{n-1} + S_n}{\sqrt{2}} \right] \quad (12)$$

De forma análoga obtém-se  $d_1$ .

$$d_1 = \left[ \frac{S_1 - S_2}{\sqrt{2}}, \frac{S_3 - S_4}{\sqrt{2}}, \dots, \frac{S_{n-1} - S_n}{\sqrt{2}} \right] \quad (13)$$

Utilizando os filtros passa-baixa (12) e passa-alta (13) é realizada a TWD Haar como pode ser visto na Figura 4.

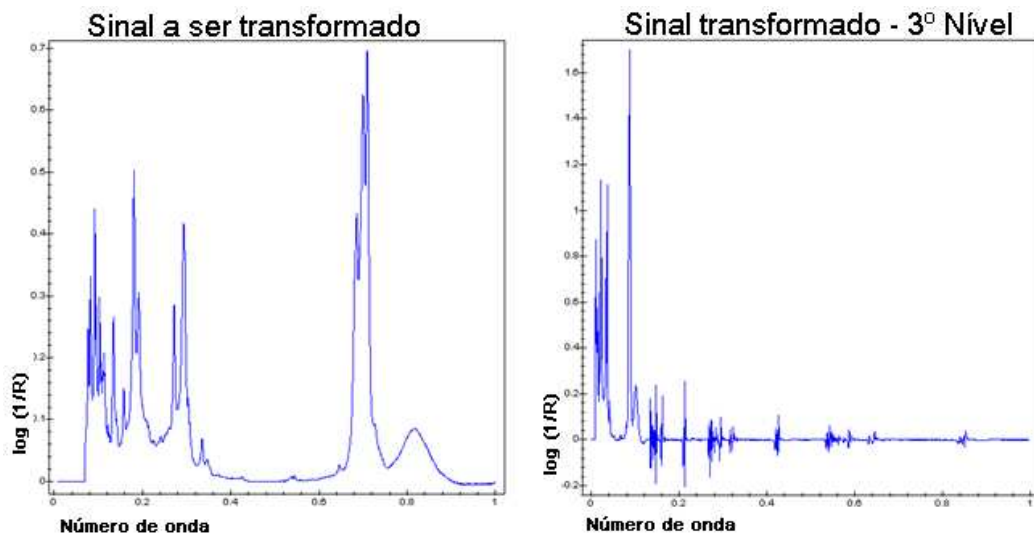


Figura 4 - Sinal decomposto mediante TWD Haar até terceiro nível.

### 2.2.2 Transformada *Wavelet* Discreta *Daubechies*

*“A transformada wavelet é uma ferramenta que fatia dados ou funções ou operadores em componentes frequenciais diferentes, e então estuda cada componente com uma resolução casada com sua escala”*

*Ingrid Daubechies*

A Transformada *wavelet* discreta de *Daubechies* é formada por uma família de *wavelets* ortogonais, são vários níveis com diferentes escalonamentos. Diferente da *wavelet Haar*, a função mãe é definida por recorrência (iterações). São trabalhados com filtros de 4 (quatro) até (vinte) coeficientes de escalonamento. Quanto mais filtros forem utilizados, melhor será a conservação da energia do sinal, maior será a suavidade (FARIA, 1997).

Ao invés de iniciar a construção da *wavelet*  $\psi(t)$  encontrando a função de escala  $\phi$ , *Daubechies* parte de coeficientes  $\alpha_n$  apropriados e então investiga se eles correspondem a uma base de *wavelet* ortonormal. Esse procedimento foi o ponto de partida para a construção, em 1987, de bases ortonormais de *wavelets* com suporte compacto.

A construção de *Daubechies* resultou em uma coleção de coeficientes que compõem os filtros passa-baixa ( $\alpha_n$ ) e passa-alta ( $\beta_n$ ):

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5) = (0,3327, 0,8069, 0,4599, -0,1350, -0,0854, 0,0352) \quad (14)$$

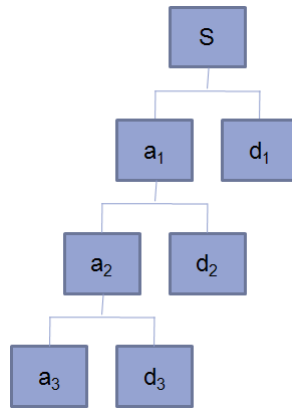
A partir desses coeficientes pode-se construir a função escala  $\phi$ ,

$$\phi(x) = \sqrt{2} \sum_{k=0}^3 \alpha_k \phi(2x-k) \quad (15)$$

os  $\beta_n$  podem ser indicados da seguinte maneira:

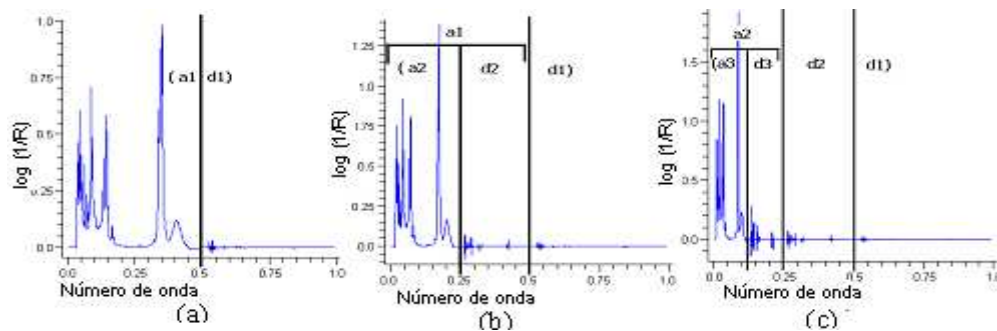
$$\beta_k = (-1)^k \alpha_{k-1} \quad (16)$$

A cada aplicação da TWD o sinal é decomposto em diversos sub sinais, conforme algoritmo de Mallat, como pode ser visto na Figura 5.



**Figura 5 - Esquema de decomposição do sinal em sub sinais conforme algoritmo de Mallat.**

O esquema da Figura 5 apresenta a maneira como o sinal é decomposto em cada aplicação da Transformada. Conforme esta decomposição é dada a Figura 6.



**Figura 6 - Esquema gráfico representando os três níveis da compactação da TWD D6.**

Existem dois enfoques para obter a Transformada *wavelet*: um é na forma matricial e outro é um esquema algorítmico – *lifting scheme*.

### 2.3 Forma Matricial das Transformadas *Wavelets* Discretas

Uma das maneiras utilizadas para aplicar uma TWD tem sido a forma matricial. A seguir será exemplificada a forma matricial das TWD *Haar*, *Daubechies 4* e *Daubechies 6*.

Para a TWD *Haar* calcula-se da seguinte maneira:

$$\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}_{n \times n} \cdot \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ S_7 \\ S_8 \end{bmatrix}_{1 \times n} = \frac{a_1}{d_1} \quad (17)$$

Na equação 11 para resolver TWD *Haar* são utilizados os filtros passa-baixa e passa-alta,  $a = \left[ \frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2} \right]$  e  $\beta = \left[ \frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2} \right]$ , respectivamente.

No cálculo da TWD D4 obtém-se o seguinte esquema matricial:

$$\begin{bmatrix} \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 \\ \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\ \beta_2 & \beta_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 \end{bmatrix}_{n \times n} \cdot \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ S_7 \\ S_8 \\ S_9 \\ S_{10} \end{bmatrix}_{1 \times n} \quad (18)$$

A forma matricial para TWD D6 é semelhante, a diferença está no número de coeficientes.

$$\begin{bmatrix}
\alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \\
\alpha_4 & \alpha_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \\
\alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_0 & \alpha_1 \\
\beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 \\
\beta_4 & \beta_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1 & \beta_2 & \beta_3 \\
\beta_2 & \beta_3 & \beta_4 & \beta_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_0 & \beta_1
\end{bmatrix}_{n \times n} \cdot \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ S_7 \\ S_8 \\ S_9 \\ S_{10} \end{bmatrix}_{1 \times n} \quad (19)$$

## 2.4 Esquema Algorítmico *Lifting Scheme*

Para *Haar* o esquema algorítmico *lifting scheme* é aplicado utilizando a seguinte definição:

$$a_1 = \frac{S_{2j-1} + S_{2j}}{\sqrt{2}} \mapsto (H^+ S)_j \quad e \quad d_1 = \frac{S_{2j-1} - S_{2j}}{\sqrt{2}} \mapsto (H^- S)_j \quad (20)$$

O esquema algorítmico *lifting scheme* para TWD D4 e TWD D6 pode ser obtido utilizando o seguinte procedimento:

$$a_1 = [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n] \cdot [y_{2j-1}, y_{2j-2}, \dots, y_{2j-n}] \quad e \quad d_1 = [\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n] \cdot [y_{2j-1}, y_{2j-2}, \dots, y_{2j-n}] \quad (21)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  representam os coeficientes de *Daubechies* e  $y$  parte do sinal ou sub sinal a ser calculado. Os índices de  $y$  são cíclicos, ou seja, assim que se alcança o último elemento do sinal ele retorna ao primeiro elemento.

## 2.5 Principais Diferenças entre as Transformadas Wavelets Discretas *Haar* e *Daubechies*

Indiferente do modo como são obtidas, seja pela forma matricial ou esquema *lifting scheme*, as TWD de *Daubechies* apresentam uma capacidade de análise e síntese muito mais efetiva do que as de *Haar* por possuírem maior suavidade (regularidade) e aproximarem melhor funções suaves em  $L_2(\mathfrak{R})$ . No caso de *Haar*, funções regulares são aproximadas por uma função com severas descontinuidades, o que introduz efeitos e artefatos indesejados na representação do sinal (MEYER, 1993).

As TWD *Haar*, D4 e D6 foram aplicadas aos espectros. A escolha da TWD ocorreu mediante a análise da energia acumulada em  $a_n$  (local onde fica compactado o sinal).

A TWD que acumulou mais energia foi a D6, o procedimento passo a passo para a escolha está demonstrado na seção seguinte.

A principal diferença entre a TWD D4 e D6 é a suavidade. A TWD *Daubechies4* possui quatro coeficientes de escalonamento, a TWD D6 tem seis coeficientes de escalonamento. Entre as duas a que apresenta maior suavidade é a que possui mais coeficientes.

Para a realização do trabalho foi considerada uma aproximação para os coeficientes de D6 de até  $10^{-15}$ .

Conforme pesquisas e cálculos realizados, quanto maior é o número de coeficientes maior é a energia acumulada, ou seja, quanto mais coeficientes forem usados, maior será a garantia de reconstrução do sinal.

## 2.6 Transformada Inversa

A transformada inversa é calculada para obter novamente o sinal original. O inverso da Transformada *wavelet* consiste simplesmente em multiplicar o sinal pela matriz inversa, que por ser ortogonal ( $D_4^{-1} = D_4^t$ ) é a transposta da matriz ( 18 ), como pode ser visto a seguir:

$$\begin{bmatrix} \alpha_0 & 0 & \alpha_2 & 0 & \alpha_2 & \beta_0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 \\ \alpha_1 & 0 & \alpha_0 & 0 & \alpha_3 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & \beta_3 \\ \alpha_2 & \alpha_0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & \beta_0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_3 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \beta_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \alpha_0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & \beta_0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_3 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 & \alpha_0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & \beta_0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & \alpha_0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2 & \beta_0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_3 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & \beta_3 & \beta_1 \end{bmatrix}_{n \times n} \cdot \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ T_7 \\ T_8 \\ T_9 \\ T_{10} \end{bmatrix}_{1 \times n} \quad (22)$$

## 2.7 Métodos Utilizados na Classificação

Os métodos utilizados na classificação dos espectros foram: a análise por componentes principais, distância euclidiana e pseudométrica.

### 2.7.1 Análise por Componentes Principais - PCA

A análise por componentes principais tem sido a base fundamental da maioria dos métodos utilizados no tratamento de dados multivariados. Consiste na transformação de uma matriz de dados em um número menor de fatores com o objetivo de representar variações presentes. O objetivo principal da análise por componentes principais é reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação possível. Essa redução é obtida pelo estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PONTES, 2005).

Os componentes são extraídos na ordem do mais explicativo para o menos explicativo. Teoricamente o número de componentes é sempre igual ao número de variáveis. Entretanto, alguns poucos Componentes são responsáveis por grande parte da explicação total (FERREIRA, 2002).

Segundo Ferreira (2003), a análise por componentes principais (PCA) é um método exploratório porque auxilia na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, contrastando com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias são testadas, capaz de separar a informação importante da redundante e aleatória.

A análise é realizada através da similaridade entre os objetos em estudo que se refere à existência de semelhança entre eles. Esta similaridade é medida utilizando-se do cálculo da covariância.

O resultado, utilizando a técnica PCA, é obtido mediante o procedimento dos seguintes passos:

- 1º Obtenção dos dados das amostras.
- 2º Normalização da amostra através da subtração da média da amostra ( $N = \text{dados ajustados} = \text{espectro médio} - \text{média das amostras}$ ).
- 3º Cálculo da matriz de covariância.
- 4º Cálculo dos autovalores e autovetores da matriz da covariância.
- 5º Escolha dos autovalores mais representativos (maiores) para formar o vetor característico:  $A = ( \text{vet}_1 \text{ vet}_2 \text{ vet}_3 \text{ vet}_n )$ .
- 6º Cálculos:  $(A)^t \cdot (N)^t = R1 \dots R2 = (A \cdot R1)^t = RF \dots RF + N$
- 7º Representação gráfica do PCA.



### 2.7.1.1 Covariância

A covariância é uma ferramenta estatística que surgiu para tratar de dependência entre variáveis. A covariância define uma medida sobre relação (ou correlação) entre duas ou mais variáveis aleatórias. É obtida utilizando a seguinte equação:

$$\text{cov}(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N} \quad (23)$$

Na aplicação dos dados é necessário trabalhar com uma matriz de covariância. Definida da seguinte maneira

$$M = [\text{cov}(X_i, X_j)] \quad (24)$$

onde  $X_i, X_j$  representam as variáveis aleatórias.

A covariância estabelece a relação entre as variáveis. A relação entre as variáveis pode ser analisada mediante o resultado obtido com o cálculo da covariância.

### 2.7.1 Métrica aplicada

O trabalho de identificar o percentual de álcool de cada blenda comercial foi possível mediante a aplicação de uma métrica. Para tanto uma adaptação da fórmula da distância euclidiana foi realizada. Para  $R^n$  a seguinte fórmula foi utilizada

$$d(S_A, S_B) = \sqrt{\sum_{j=1}^n |S_{A,j} - S_{B,j}|^2}, \quad (25)$$

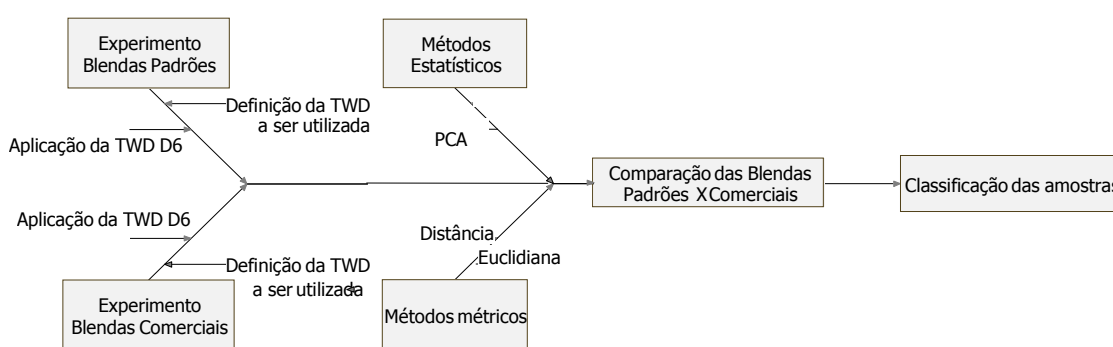
onde  $S_A, S_B \in R^n$ .

### 3 METODOLOGIA

No desenvolvimento deste trabalho técnicas analíticas multivariadas e métodos métricos foram utilizados para a identificação de percentuais de álcool em blendas gasolina/álcool.

Na análise dos combustíveis foi utilizada gasolina comum. A gasolina comum é constituída de uma amostra de gasolina e álcool etílico anidro combustível (AEAC). O percentual obrigatório de álcool etílico na gasolina é, a partir da zero hora de 1º de julho de 2007, de 25%, conforme disposto na Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), n.º 37, de 27 de junho de 2007, publicada no Diário Oficial da União em 28 de junho de 2007. A margem de erro admissível é de mais ou menos 1%, conforme disposto no art. 9º, parágrafo 2º, da Lei 10.203/2001 (Imprensa Nacional - <http://portal.in.gov.br/in>).

Para o desenvolvimento do trabalho seguiu-se a metodologia apresentada na Figura 7.



**Figura 7 - Fluxograma representando a metodologia desenvolvida.**

Para a obtenção do espectro as amostras foram submetidas a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) com acessório de *Circle cell* mediante o espectrofotômetro no Infravermelho Magna 550 da Nicolet®.

Para tanto, experimentos no laboratório de infravermelho da Central Analítica da Universidade de Santa Cruz do Sul foram realizados.

A primeira fase de experimentos foi realizada pelo Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão e Prof. Dr. Luciano Marder (equipe de apoio). Nesta fase foi utilizada gasolina Tipo A (produzida nas refinarias de petróleo sem adição de álcool) acrescida de diferentes percentuais de álcool, de 10% a 60%, com variações a cada 5%.

Na primeira fase do processo foram obtidos 40 espectros. Para facilitar a análise e diminuir posteriormente a quantidade de comparações foi determinada a média dos espectros

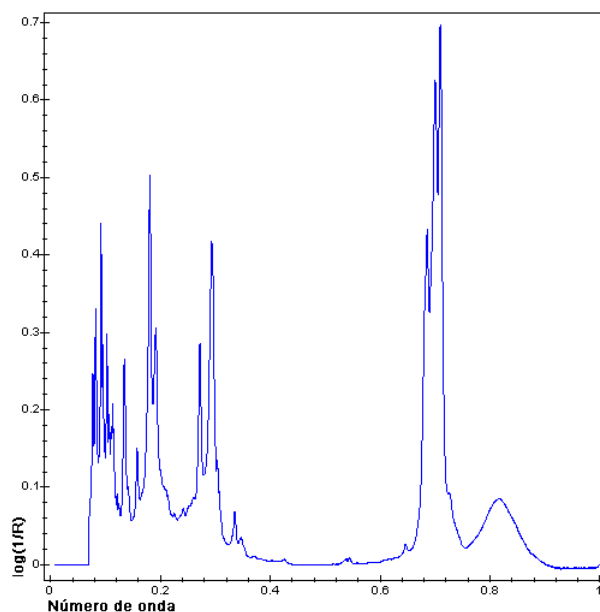
das blendas padrões gasolina/álcool e assim obteve-se 20 espectros cuja codificação está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados das amostras da primeira fase - blendas padrões.

Amostra	Descrição da amostra	Amostra	Descrição da amostra
10A	10% de álcool	35C	35% de álcool
15A	15% de álcool	40B	40% de álcool
20A	20% de álcool	40C	40% de álcool
20B	20% de álcool	40D	40% de álcool
25A	25% de álcool	45C	45% de álcool
25B	25% de álcool	45D	45% de álcool
30A	30% de álcool	50C	50% de álcool
30B	30% de álcool	50D	50% de álcool
30C	30% de álcool	55D	55% de álcool
35B	35% de álcool	60D	60% de álcool

**FONTE:** Dados obtidos pela equipe de apoio.

Como pode ser visto na Tabela 1 as amostras foram realizadas em duplicata ou em triplicata por questões de validação dos resultados. Estes dados representam as blendas padrões, que serviram como banco de dados para a identificação do percentual de álcool em diferentes tipos de combustíveis. Na Figura 8 pode ser visto o exemplo de um dos espectros das blendas padrões.



**Figura 8 - Espectro - sinal original - da blenda padrão 10A.**

Na segunda fase de experimentos foram coletadas 15 amostras de gasolina comum em 15 postos diferentes. Estes foram feitos em duplicata, cujas codificações estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados das amostras coletadas nos postos de gasolina - blendas comerciais.

<b>Amostra Coletada</b>	<b>Nome dado a amostra</b>
Charrua	C1a e C1b
Esso	E1a, E1b, E2a e E2b
Ipiranga	I1a, I1b, I2a, I2b, I3a, I3b, I4a, I4b, I5a e I5b
Latina	L1a, L1b
Petrobras	P1a, P1b, P2a, P2b, P3a e P3b
RepSol	R1a, R1b, R2a e R2b
Texaco	T1a e T1b

**Fonte: Dados pesquisados pela autora.**

Para as blendas comerciais identificadas na Tabela 2 ainda não foram confirmados os teores de álcool.

Assim que os experimentos foram realizados iniciou-se o processamento matemático. O primeiro passo foi a definição da TWD a ser utilizada, concluído este processo aplicou-se a TWD escolhida, no caso TWD D6, a cada um dos espectros. De posse dos espectros compactados iniciou-se outra fase de aplicação – a comparação das blendas padrões com as blendas comerciais.

O método classificatório aplicado neste trabalho foi a análise por componentes principais e a distância euclidiana.

## 4 RESULTADOS OBTIDOS

O primeiro passo para o desenvolvimento do trabalho foi a coleta das amostras. A partir dessa coleta obteve-se o espectro de cada amostra e então iniciou-se o tratamento dos dados.

Cada espectro possui um conjunto de dados que pode ser identificado como a assinatura do espectro. Estes dados são utilizados na modelagem matemática. A Figura 9 mostra um exemplo de dados obtidos do espectro da blenda padrão 25A.

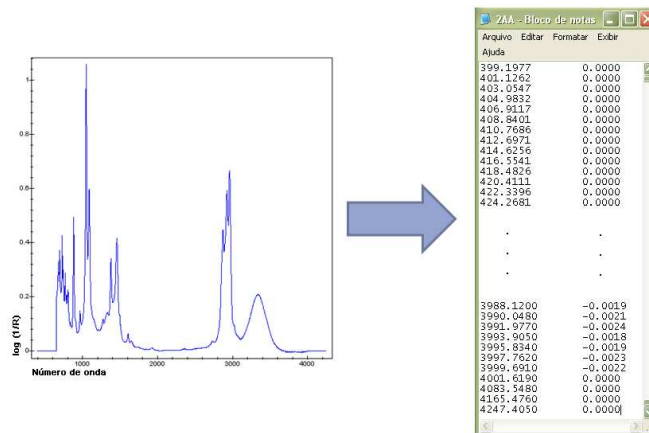


Figura 9 - Exemplo do conjunto de dados obtido do espectro da blenda padrão 25A.

Na Figura 9 tem-se o exemplo do conjunto de dados obtido do espectro. Antes de iniciar o tratamento dos dados é realizada uma transformação linear para trabalhar-se com um intervalo unitário. A transformação linear é obtida mediante a aplicação de

$$y - 0 = \frac{1 - 0}{x_{1872} - x_0} (x - x_0)$$

o espectro passa a ser definido no intervalo [0, 1], conforme Figura 10.

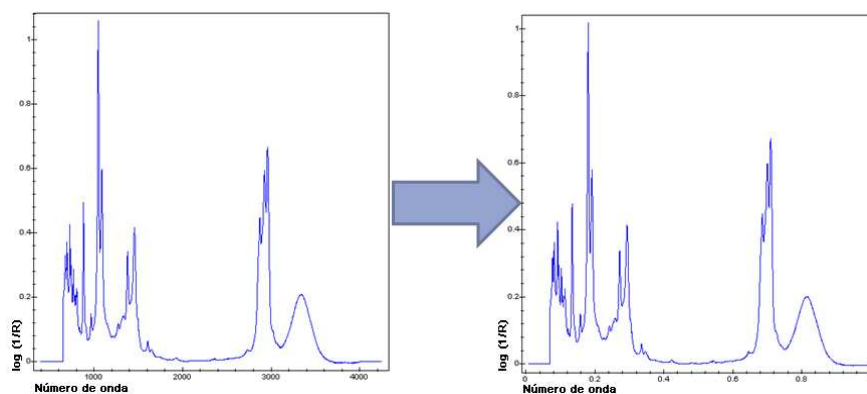


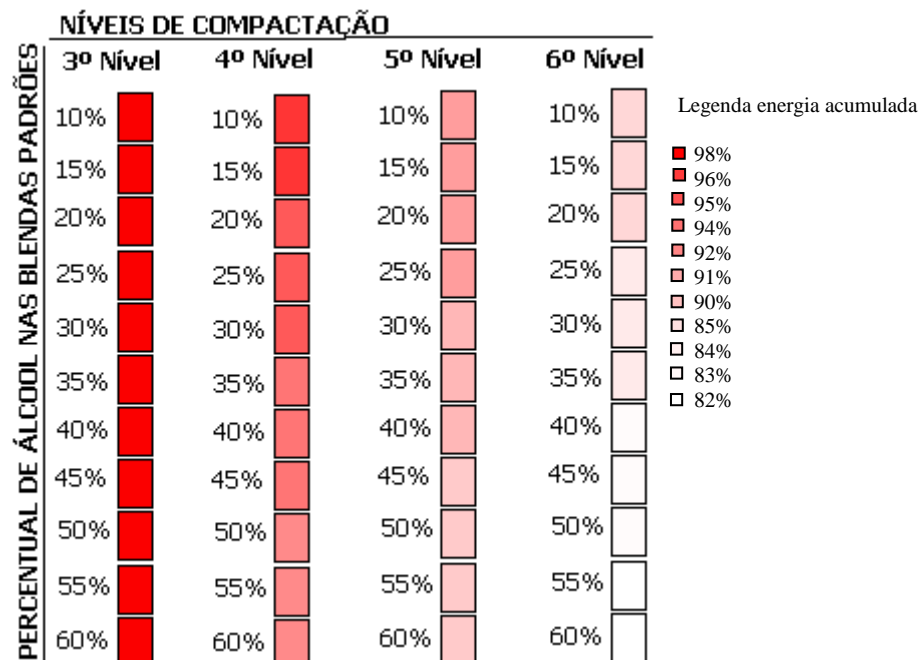
Figura 10 - Exemplo de transformação linear aplicada a cada um dos dados dos espectros originais.

Após aplicar a transformação linear a cada um dos dados dos espectros, o procedimento seguinte foi obter sub sinais  $a_n$  (neste caso,  $n = 3$ ) de cada um dos espectros das blendas padrões. O método utilizado na compactação foi a Transformada *Wavelet* Discreta Daubechies 6. A escolha da TWD foi baseada na concentração de energia acumulada.

Os espectros compactados aplicando TWD D6 até o terceiro nível obtiveram 98% de energia acumulada. Com a aplicação da TWD Haar e D4 o resultado foi de 97% de energia acumulada.

Analisando o percentual de energia acumulada na compactação dos espectros das blendas padrões se observou que até o terceiro nível de compactação, utilizando TWD D6, todos os espectros obtiveram 98% da energia acumulada. A partir do terceiro nível o percentual diminui significativamente, chegando em 82% no sexto nível de compactação. Sendo assim há muita dispersão de energia o que implica na reconstrução do sinal, são perdidas muitas características do sinal original. O esquema a seguir indica através de uma escala de cores a intensidade de energia acumulada em cada nível, sendo a cor mais forte para o maior percentual de energia acumulada.

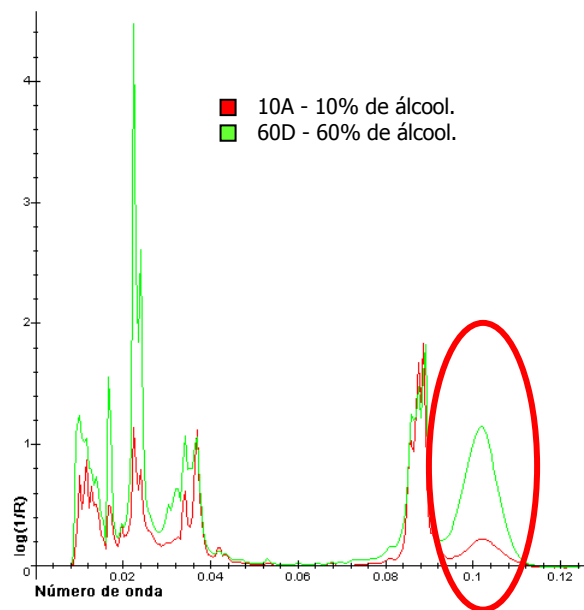
O esquema apresentado na Figura 11 indica que quanto mais compactações são realizadas, menor é a energia acumulada.



**Figura 11 - Esquema de cores representando a energia acumulada em diferentes níveis de compactação.**

Analisando o resultado obtido conforme esquema da Figura 11 percebe-se que a partir do terceiro nível de compactação, quanto maior é o índice de álcool adicionado, menor é a energia acumulada. Este resultado deve-se ao fato de que a principal característica do espectro

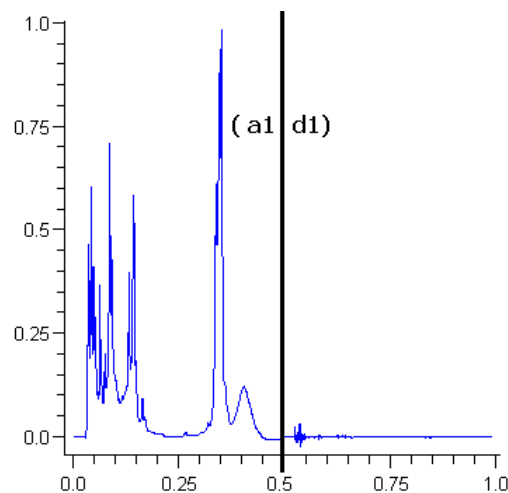
está na barriga. Na figura 12 pode ser vista a diferença entre um espectro com 10% e 60% de álcool adicionado.



**Figura 12 - Gráficos dos espectros 10A e 60D.**

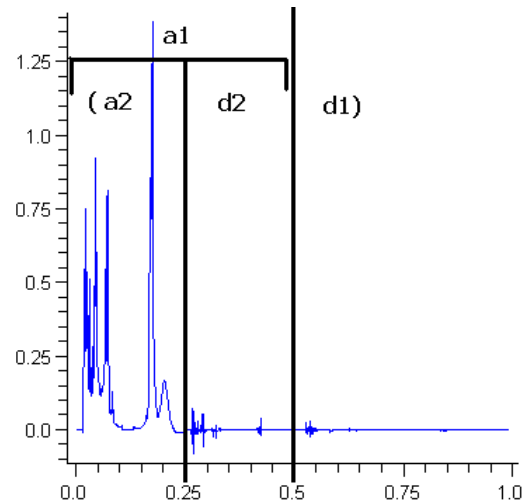
A diferença entre os dois espectros da Figura 12 é de, aproximadamente, 6,08. Como pode se perceber há diferenças ao longo de todo o espectro, mas a maior diferença está na barriga, 3,40. Ao decorrer das compactações perdem-se propriedades desta barriga o que faz com que a energia acumulada diminua a cada compactação.

Conforme o resultado obtido com esta análise optou-se pela aplicação da TWD D6 até o terceiro nível. Neste nível de compactação os espectros têm uma redução significativa no número de pontos, passam de 1872 para 234 pontos. O resultado das compactações pode ser visto nas Figuras 13, 14 e 15.



**Figura 13 - Gráfico do primeiro nível de compactação mediante TWD D6 da blenda padrão 10A.**

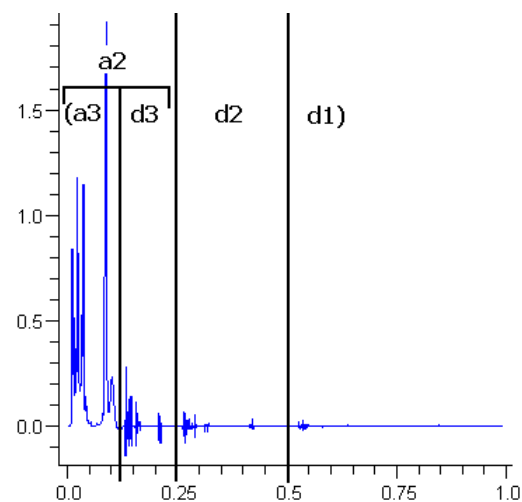
O gráfico da Figura 13 apresenta o primeiro nível de compactação da TWD D6. Como pode ser visto o sinal está decomposto em  $(a_1 | d_1)$ , a maior parte de energia está concentrada em  $a_1$  (99%). É exatamente o sub sinal  $a_1$ , composto de 936 pontos, que será considerado na próxima compactação. Na Figura 14 pode ser visto o segundo nível de compactação.



**Figura 14 - Segundo nível de compactação da blenda padrão 10A mediante TWD D6.**

Na Figura 14, que representa o segundo nível de compactação, o sinal está decomposto da seguinte maneira  $(a_2 | d_2 | d_1)$ . Conforme pode ser visto o sub sinal  $a_1$  está decomposto nos sub sinais  $a_2$  e  $d_2$ , ou seja,  $a_1 = (a_2 | d_2)$ . A energia está acumulada em  $a_2$ , tendo 99% de energia acumulada. O sub sinal  $a_2$  é composto por 468 pontos.

O próximo nível de compactação é o resultado utilizado no desenvolvimento deste trabalho – terceiro nível. A demonstração é vista na Figura 15.



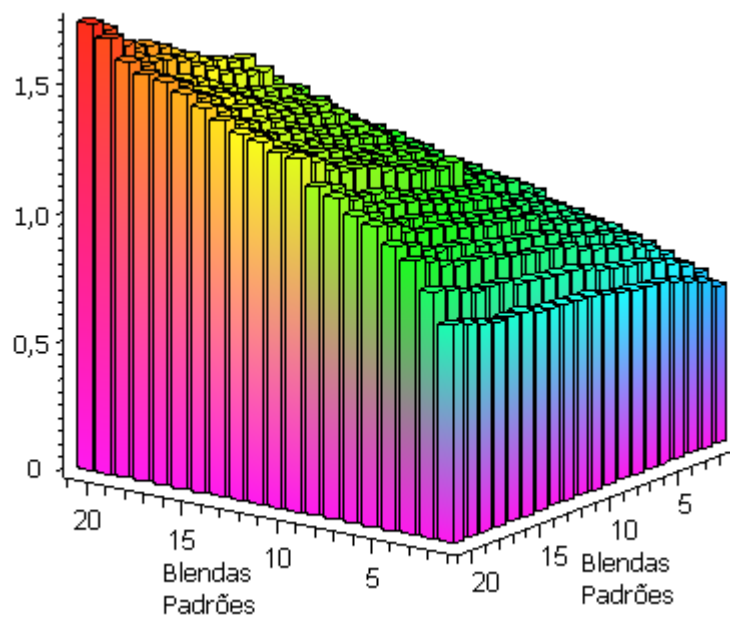
**Figura 15 - Gráfico da blenda padrão 10A compactada mediante TWD D6 até o terceiro nível.**



No terceiro nível de compactação, visto na Figura 15, é ilustrado a decomposição do sub sinal  $a_2$  nos sub sinais  $a_3$  e  $d_3$ , ou seja,  $a_2 = (a_3 | d_3)$ . Neste nível a energia acumulada em  $a_3$  é de 98%. O sub sinal  $a_3$  é composto de 234 pontos.

Depois de compactado até o terceiro nível, os espectros são submetidos a análise por componentes principais.

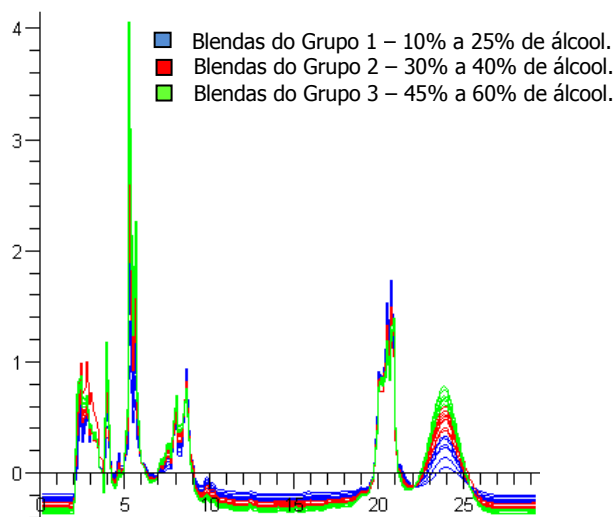
Uma análise muito importante no cálculo do PCA é a matriz de covariância, por ser muito importante na identificação da relação entre as variáveis. O gráfico da covariância dos dados normalizados pode ser visto na Figura 16.



**Figura 16 – Matriz de Covariância dos dados normalizados das blendas padrões.**

Como pode ser visto no gráfico da Figura 16 os dados não apresentam covariância negativa e nem nula, o que indica que as variáveis são dependentes e possuem um relacionamento positivo.

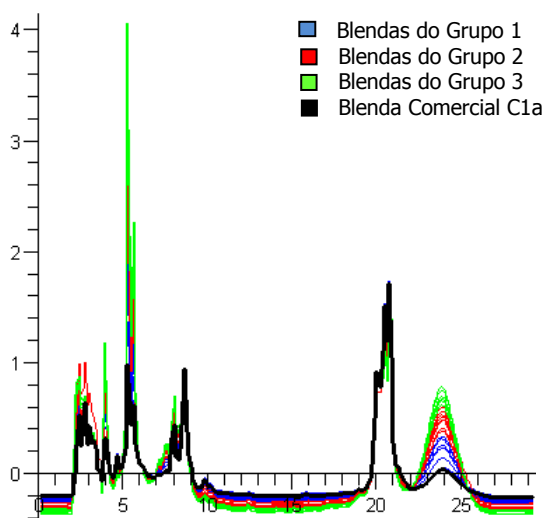
Posteriormente é realizada a escolha dos autovalores e respectivos autovetores que irão auxiliar no agrupamento das amostras e posterior identificação das componentes do PCA. Os autovalores selecionados foram os mais representativos, ou seja, os maiores. Foram feitas várias análises e diversas componentes foram utilizadas. O número de componentes que apresentou resultado satisfatório foram três componentes. Na Figura 17 pode ser visto o gráfico de PCA com 3 PCs.



**Figura 17 - Grupos das blendas padrões obtidos mediante PCA.**

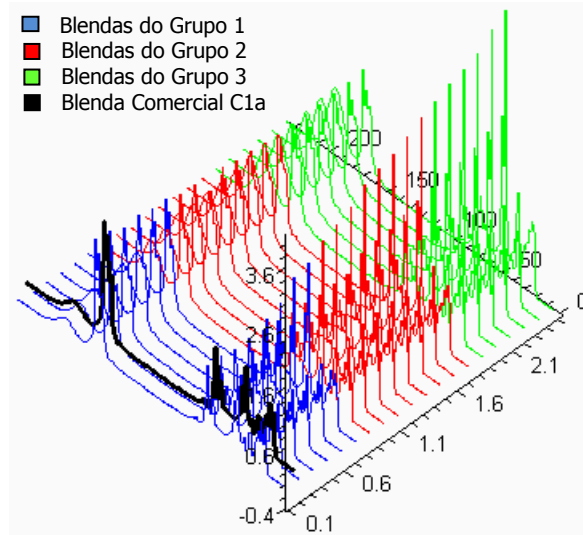
Analisando o gráfico da Figura 17 pode se perceber as três componentes principais que identificaram as amostras em azul como sendo Grupo 1 ( 10%, 15%, 20% e 25% de álcool adicionado a gasolina), as amostras na cor vermelha representam o Grupo 2 ( 30%, 35% e 40% de álcool adicionado a gasolina) e as amostras na cor verde representam o Grupo 3 ( 45%, 50%, 55% e 60% de álcool). Para a construção do PCA das blendas padrões utilizou-se os sub sinais  $a_3$  de cada uma das blendas padrões.

A análise por componentes principais foi muito útil no sentido de facilitar a identificação do percentual de álcool contido nas blendas comerciais. Na Figura 18 pode ser visto o exemplo da aplicação da blenda comercial C1a. Para aplicar a blenda comercial foi necessário aplicar TWD D6 até o terceiro nível. Para as comparações utilizando PCA foram utilizados os sub sinais  $a_3$  de cada blenda comercial.



**Figura 18 - Gráfico do PCA acrescentado a amostra da blenda comercial C1a.**

Como pode ser visto na Figura 18 o PCA deu uma idéia do percentual de álcool. Todas as blendas comerciais foram agrupadas no grupo 1 – de 10 a 25% de álcool adicionado a gasolina. A Figura 19 mostra uma visualização 3D do gráfico do PCA.



**Figura 169 - Gráfico do PCA em 3 dimensões.**

A Figura 19 mostra claramente a divisão dos grupos das blendas padrões e a classificação da blenda comercial dentro do Grupo1. Todas as blendas comerciais passaram por este processo de classificação antes de aplicar a métrica.

Na Tabela 3, pode ser visto o resultado da análise entre a distância euclidiana das blendas comerciais em relação aos grupos formados pelo PCA. Para validar o resultado seguiu-se a seguinte lógica: para que a blenda comercial esteja realmente dentro do grupo 1, conforme visto na Figura 19, é necessário que a distância entre a blenda comercial e o grupo1 seja menor que a distância entre a blenda comercial e os outros grupos, ou seja,  $dist(G1 e BC) < dist(G2 e BC) < dist(G3 e BC)$ , onde  $G1$ ,  $G2$  e  $G3$  representam, respectivamente, o Grupo1, Grupo2 e Grupo3 das blendas padrões e BC cada uma das blendas comerciais.

**Tabela 3 – Distância entre as blendas comerciais e os grupos formados por PCA.**

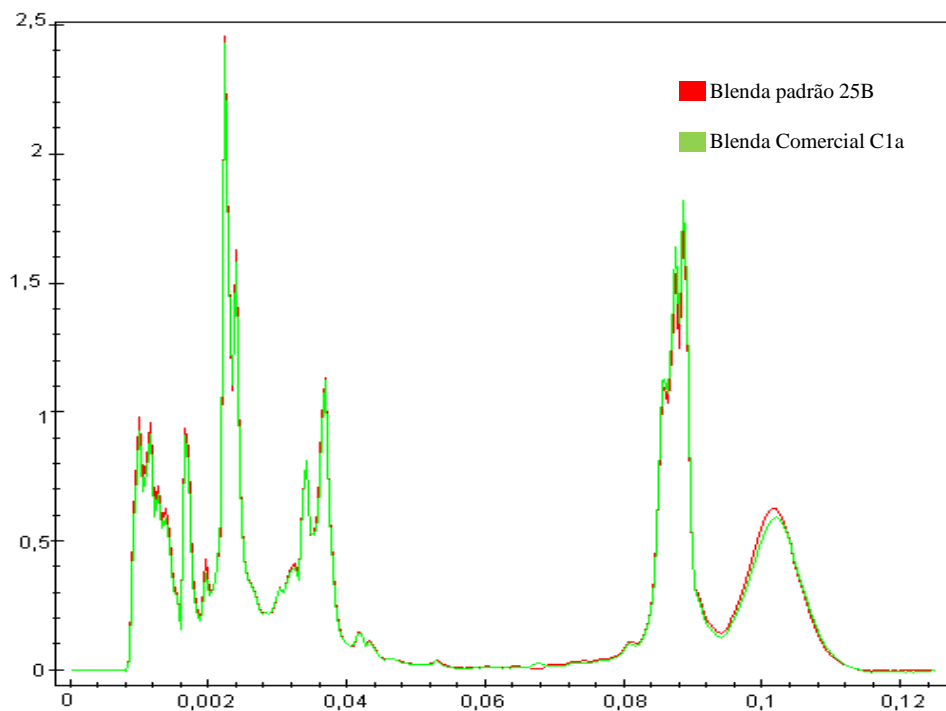
	G1	G2	G3
C1a	1,5281	3,7275	5,3165
C1b	1,1290	1,1492	2,7265
E1a	1,0660	1,2763	2,8430
E1b	1,1167	1,1764	2,6912
E2a	0,9764	1,2915	2,8733
E2b	1,1167	1,1764	2,6912
I1a	1,0996	1,1817	2,7602
I1b	1,1284	1,1804	2,6919
R2a	1,1314	1,1534	2,7319
R2b	1,1378	1,1450	2,7237
T1a	0,9654	1,3573	2,9291

	G1	G2	G3
L1a	1,4712	1,8526	2,4195
L1b	1,3891	1,9270	2,4989
P1a	1,4712	1,8526	2,4195
P1b	1,3891	1,9270	2,4989
P2a	1,0722	1,2118	2,7895
P2b	1,0390	1,2469	2,8250
P3a	1,0742	1,2109	2,7872
P3b	0,9874	1,2883	2,8684
R1a	0,9925	1,2983	2,8768
R1b	1,0999	1,1877	2,6642
T1b	1,0086	1,2954	2,8714

Além da comparação entre a distância das blendas comerciais e os Grupos formados por PCA realizou-se uma identificação mais precisa para estabelecer mais precisamente o teor de álcool de cada blenda comercial. Para tanto foi aplicada a distância euclidiana. A medição foi realizada apenas com o grupo de blendas padrões em que a blenda comercial ficou agrupada.

A blenda padrão que apresentou a menor diferença foi a 25B ( 25% de álcool adicionado a gasolina). A distância entre os dois espectros foi de aproximadamente 0,34.

Na Figura 20 é apresentado o gráfico dos espectros da blenda padrão 25B e da blenda comercial C1a.



**Figura 20 - Comparação blenda comercial C1a com a blenda padrão 25B.**

Com a visualização do gráfico da Figura 20 é possível perceber que a distância entre as amostras é mínima.

Aplicando-se esta metodologia a todas as 15 amostras de blendas comerciais o teor de álcool observado foi sempre mais próximo a 25% . Conforme pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 – Comparação entre as blendas comerciais e as blendas padrões do Grupo 1.

	10A	15A	20A	20B	25A	25B
C1a	2,5093	1,7502	1,0449	0,8506	0,4723	0,3487
C1b	2,5186	1,7554	1,0483	0,8465	0,4593	0,3242
E1a	2,4234	1,6774	0,9771	0,8179	0,4928	0,4179
E1b	2,5595	1,8007	1,0958	0,8998	0,5153	0,3836
E2a	1,8515	1,1101	0,4664	0,4038	0,4856	0,6132
E2b	2,3638	1,6028	0,8957	0,7031	0,3335	0,2535
I1a	2,4841	1,7247	1,0184	0,8245	0,4429	0,3254
I1b	2,5636	1,8102	1,1021	0,9200	0,5443	0,4194
I2a	2,3109	1,5593	0,8616	0,6957	0,388	0,3539
I2b	2,4933	1,7308	1,0248	0,8242	0,4363	0,3105
I3a	2,3400	1,5853	0,8851	0,7097	0,3813	0,3292
I3b	2,4582	1,6958	0,9967	0,7927	0,4146	0,3044
I4a	2,2191	1,4673	0,7718	0,6094	0,3439	0,3511
I4b	2,5559	1,7971	1,0901	0,8952	0,5134	0,3790
I5a	2,3650	1,6093	0,9071	0,7270	0,3822	0,3170

	10A	15A	20A	20B	25A	25B
I5b	2,5504	1,7921	1,0881	0,8934	0,5122	0,3839
L1a	2,8543	2,0930	1,3942	1,1882	0,7918	0,6400
L1b	2,7653	2,0104	1,3092	1,1118	0,7193	0,5755
P1a	2,4555	1,6965	0,9890	0,7993	0,4263	0,3161
P1b	2,4207	1,6621	0,9572	0,7681	0,4044	0,3075
P2a	2,4575	1,6977	0,9934	0,8021	0,4234	0,3202
P2b	2,3716	1,6121	0,9034	0,7187	0,3558	0,2771
P3a	2,3691	1,6135	0,9085	0,7294	0,3837	0,3127
P3b	2,5856	1,8249	1,1205	0,9187	0,5300	0,3901
R1a	2,5155	1,7559	1,0540	0,8529	0,4693	0,3464
R1b	2,5243	1,7632	1,0615	0,8554	0,4711	0,3402
R2a	2,328	1,5766	0,8832	0,7166	0,4060	0,3708
R2b	2,3798	1,6263	0,9262	0,7492	0,4098	0,3423
T1a	2,2144	1,4611	0,7674	0,6038	0,3384	0,3520
T1b	2,5322	1,7680	1,0644	0,8567	0,4610	0,3247

Na Tabela 4 percebe-se que toda blenda comercial apresentou teor de álcool próximo a 25%.

Conforme dados obtidos pela ANP, no mesmo período, nenhuma das amostras analisadas mostrou não conformidade.

## CONCLUSÕES

O objetivo proposto na realização deste trabalho, identificar o teor de álcool nas blendas gasolina/álcool comerciais, foi positivo. Um banco de dados composto pelas blendas padrões gasolina/álcool foi criado para servir de base na identificação do percentual de álcool das blendas comerciais.

A identificação foi realizada aplicando TWD, PCA e distância euclidiana com base nos espectros de infravermelho por reflexão total atenuada (ATR) das amostras de blendas gasolina/álcool.

A TWD D6 foi útil no sentido de reduzir o custo computacional formando assim um banco de dados compacto e de análise mais acessível. O PCA serviu como classificador das amostras. A aplicação da distância euclidiana realizou uma determinação mais sensível das blendas. Mediante a medição da distância euclidiana entre as blendas foi possível determinar com mais precisão o percentual de álcool com base nas informações extraídas dos espectros de infravermelho por reflexão total atenuada (ATR) das amostras de blendas gasolina/álcool padrões.

As técnicas utilizadas foram suficientes na identificação do percentual de álcool em cada amostra coletada. Nenhuma das blendas comerciais coletadas apresentou teor de álcool inferior ou superior ao especificado.

O método aplicado apresenta vantagem em relação aos métodos aplicados, pois não deteriora a amostra além de utilizar uma pequena quantidade de amostra para efetuar as identificações, cerca de 5 ml, enquanto que os métodos tradicionais utilizam 900 ml para realizar um teste (ver ANEXO B e C). Além disso, com a mesma metodologia pode-se identificar outras características dos combustíveis e até otimizar o processo.

Com relação a trabalhos futuros, esta metodologia pode ser continuada. Novos experimentos podem ser realizados, construindo-se um novo banco de dados com amostras indicando apenas 0,5% de diferença de álcool adicionado. A realização de novos experimentos indicando menor diferença entre as blendas padrões auxiliaria em uma identificação mais sensível do teor de álcool nas blendas comerciais, ou seja, obter-se-ia menor erro.

Há perspectivas de criar um processo onde o condutor do veículo possa identificar o teor de álcool no combustível abastecido através de um mecanismo implantado no veículo.

Além da aplicação na identificação do teor de álcool nas blendas gasolina/álcool comerciais gasolina esta metodologia pode ser aplicada na análise de diversos tipos de dados. Podendo ser aplicada na identificação de outros compostos existentes na gasolina (ver Anexo A), na determinação de diferentes tipos de adulterações, em diferentes misturas de blendas, em outros combustíveis, como, por exemplo, nas blendas de biodiesel/diesel.

Um exemplo de aplicação do método é na identificação de teores de açúcar em alimentos. Assim, alimentos *diet* e *light* podem ser analisados com o objetivo de informar a veracidade das informações. Até mesmo o leite nosso de cada dia pode ser analisado para identificar a sua composição.

São inúmeras as áreas e situações em que se pode aplicar esta metodologia. Logo, o método desenvolvido apresenta perspectiva para trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL.

Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em 19 nov. 2008.

AL-ALAWI, A.; VAN DE VOORT, F.R. *New method for the quantitative determination of free fatty acids in oil by FTIR spectroscopy*. Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol.81, p. 441-446, 2004.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BOX,G. E, HUNTER,W.G., HUNTER, J.S., HUNTER,W.G. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*. 2ed. Wiley, 2005.

BROEMSTRUP, I., et. al. *Coherent vortex extraction in 3D homogeneous isotropic turbulence using orthogonal wavelets*. CEMRACS, 2006.

CHUI, CHARLES K. *Introduction to wavelets*. Academic Press, 2007.

COATES, J. *Appl. Spectrosc. Rev.* 33, 1998.

COX, D.R.; REID, N. *The Theory of the Design of Experiments*. Chapman & Hall/CRC, 2000.

DOMINGUES, M. O. ; MENDES, O. JR. ; COSTA, A. M. . *On wavelet techniques in atmospheric sciences* . Advances in Space Research, Elsevier, v. 35, n. 5, p. 831-842, 2005.

DOMINGUES,M.O.; GOMES, S. M., CORTINA, E. *Biorthogonal wavelets applied to Meteosat image compressing*. In: H. Szu, ed. Wavelet and Applications II, volume II, pages 726-733, Orlando, Florida, April 17-21, 1995.



FARIA, Régis Rossi Alves. *Aplicação de Wavelets na Análise de Gestos Musicais em Timbres de Instrumentos Acústicos Tradicionais*. 1997. Dissertação (Área de Concentração Engenharia de Sistemas Eletrônicos – Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

FARIAS, R. P. et al. *Análise Exploratória de Espectros no Infravermelho por Reflexão Total Atenuada de Gasolinas Comum e Aditivada*. 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino americano de Química, Salvador - BA, 2004.

FERRÃO, M. F., et. al. *Técnicas de reflexão no infravermelho aplicada na análise de alimentos*. Revista Tecnológica, Universidade de Santa Cruz do Sul – Unisc, Santa Cruz do Sul – RS, 2001.

FERREIRA, M. M. C; MORGANO, M. A., MORYIA, C. *Brazilian Journal of Food Technology*. v. 19, 2003

FERREIRA, E. C. et al. *Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva*. Eclética Química, São Paulo, v. 27, 2002.

FERREIRA, M. M. C. et al. *Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial*. Química Nova: v. 22, 1999.

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

IMPrensa NACIONAL. Brasília. Disponível em: < <http://portal.in.gov.br/in> >. Acesso em: 11 nov. 2008.

KALASINSKY, K. S. *Trend. Anal. Chem.* 9, 1990.

MEYER, Yves. *Wavelets: algorithms and applications*. Philadelphia, SIAM, 1993.

OLINGER, J. M., GRIFFITHS, P. R. *Appl. Spectrosc.* 60, 1988.

PARREIRA, T.F. et al. *Quantitative Determination of Epoxidized Soybean Oil Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration*. Applied Spectroscopy. Vol.56, p.1607-1614, 2002.

PAZOS, Rubén E. Panta. *Teoria wavelets e suas aplicações*. XXV Colóquio de Matemática, Sociedade Matemática Peruana, Lima, 2007.

POMERANZ, Y., MELOAN, C. E. *Food analysis: Theory and practice*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987.

PONTES, Antônio Carlos Fonseca. *Análise de variância multivariada com a utilização de testes não-paramétricos e componentes principais baseados em matrizes de postos*. 2005. 117f. Tese (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

REISSEL, L-M. *Multiresolution and Wavelets*. Siggraph 94. International Conference on computer graphics and interactive techniques, 21, Orlando, 1994.

SILVA, Carolina Y. V. Watanabe; TRAINA, Aagma J. M. *Recuperação de Imagens Médicas por Conteúdo Utilizando Wavelets e PCA*. SBIS. Sociedade Brasileira de Informática em Saúde, São Paulo, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, Paulo Roberto Nunes de. *Recuperação de Imagens Médicas por Conteúdo Utilizando Wavelets e PCA*. 2006. (Mestrado em Informática) – Universidade Federal do Espírito Santo – Centro Tecnológico, 2006.

SOUZA, Eliane Rodrigues. *Determinação de parâmetros de qualidade da gasolina e estudo de contaminantes utilizando espectros do infravermelho próximo na fase vapor*. 2005. (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2005.

TAKESHITA, Elaine Vosniak. *Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos*. 2006. Dissertação (Área de Concentração Processos Químicos e Biotecnológicos) – Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2006.

THE *WAVELET* DIGEST INDEX. Instituto de Tecnologia Federal Suíço Lausana. Disponível em: < <http://www.wavelet.org> >. Acesso em: 29 out. 2008.

TOHER, Deidre; DOWNEY, Gerard; MURPHY, Thomas Brendan. *Model-based discriminant analysis os near-infrared spectroscopic data in food authenticity*. In: Chemometrics and intelligent laboratory systems, Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS, vol. 89, n°2, pp. 102-115, 2007.

VIANA, Rommel Bezerra. *Espectroscopia de infravermelho de cristalitos de surfactantes*. 2008. (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos (IQSC), 2008

WALKER, James S. *A Primer on Wavelets and their Scientific Applications*. Londres, Nova York, Washington: Chapman & Hall/CRC, 1999.

WERLANG, M. et al. *Infrared Spectroscopy potentialities in the adulteration analysis of diesel blends*. 14ª International Conference on Industrial Engineering and Operations Management, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

WERLANG, M. et al. *Transformadas Discretas Wavelets aplicadas na compactação de sinais FT-IR/ATR para a construção de modelos de regressão*. 27º Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Foz do Iguaçu – PR, 2007.

WILLIAMS, P. C. *Commercial near-infrared reflectance analyzers – in Near-infrared thecnology in the agricultural and food industries*. By Phil Wiliams and Karl Norris, St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1987.

ZENI, Diego. *Determinação de cloridrato de propranolol em medicamentos por espectroscopia no infravermelho com calibração multivariada (PLS)*. 2005. (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2005

## **Anexo A – Regulamento Técnico ANP N.º 5/2001**

Este Regulamento Técnico aplica-se às gasolinas automotivas comercializadas em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM).

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados a seguir, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

Método ABNT	TÍTULO
MB 424	Produtos líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de absorção por fluorescência
MB 457	Combustível – Determinação das características antidetonantes – Índice de octano – Método motor
NBR 41 49	Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados – Determinação da pressão de vapor – Método seco
NBR 6563	Gás Líquido de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de enxofre – Método da lâmpada
NBR 71 48	Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa °API – Método do densímetro
NBR 9619	Produtos de Petróleo – Determinação das propriedades de destilação
NBR 13992	Gasolina Automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)
NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14156	Produtos de Petróleo – Determinação da pressão de vapor – Mini Método
NBR 14359	Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre
NBR 14478	Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução
NBR 14525	Combustíveis - Determinação de goma por evaporação
NBR 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X ( Energia Dispersiva)

Método ASTM	TÍTULO
D 86	Distillation of Petroleum Products
D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test
D 381	Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation.
D 525	Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).
D 1266	Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)
D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
D 1319	Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption
D 2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
D 2699	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Research Method
D 2700	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Motor Method
D 3120	Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
D 3237	Lead In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy
D 3606	Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography
D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
D 4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenate Blends (Dry Method)
D 5190	Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)
D 5191	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
D 5443	Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography
D 5453	Sulphur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence
D 5482	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method – Atmospheric)
D 6277	Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy.

3. Tabela de Especificação

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Alcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5)	(6)	1 máx (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m <sup>3</sup>	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx (7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín. (10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		

(1) De incolor a amarelada, isenta de corante.

(2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.

(3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(4) Límpido e isento de impurezas.

(5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação, estabelecidos pela legislação em vigor.

(7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.

(8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulator deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.

(9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.

(10) índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.

(11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

(12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulator deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de  $22\% \pm 1\%$  de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos Hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

## Anexo B - CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DA GASOLINA E SEUS SIGNIFICADOS

As características de qualidade da gasolina e seus valores limites, são aqueles que constam no quadro de especificações definido pelo **DNC**. Os limites ali fixados são plenamente atendidos por toda gasolina produzida pela **PETROBRAS**.

A seguir apresenta-se uma breve descrição de algumas das características mais importantes previstas na especificação da gasolina, assim como seus significados e influência no funcionamento dos motores e no meio ambiente.

1. Aspecto: É um teste que dá uma indicação visual da qualidade e possível contaminação do produto. A gasolina deve apresentar-se límpida e isenta de materiais em suspensão como água, poeira, ferrugem etc. Estes, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros de combustível dos veículos e prejudicar o funcionamento dos motores. O teste é feito observando-se, contra a luz natural, uma amostra de 0,9 litro do produto contida em recipiente de vidro transparente e com capacidade total de 1 litro.

2. Cor: Indica a tonalidade característica do produto. No caso da gasolina tipo **A** e tipo **C**, sem aditivo, a cor pode variar de incolor a amarelo. Quando a gasolina é aditivada, ela recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor, exceto azul (reservada para a gasolina de aviação) e rosa (reservada para a mistura formada por Metanol, Etanol e Gasolina – MEG). A gasolina aditivada comercializada pela Petrobras Distribuidora (BR), apresenta cor verde. Alterações na cor da gasolina podem ocorrer devido à presença de contaminantes ou devido à oxidação de compostos instáveis nela presentes (olefinas e compostos nitrogenados).

3. Teor de Enxofre: Indica a concentração total dos compostos sulfurosos presentes na gasolina. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) e  $\text{SO}_3$  (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Nos veículos dotados de catalisador, quando a carga de material catalítico não é adequada ou quando não está devidamente dimensionada, o enxofre pode levar à formação de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que é tóxico e apresenta odor desagradável. A análise é feita incidindo raios X em uma célula contendo amostra do produto. Neste teste, os átomos de enxofre absorvem energia de um comprimento de onda específico numa quantidade proporcional à concentração de enxofre presente na gasolina.

4. Destilação: A destilação é um dos testes que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade da gasolina. O teste é feito tomando-se 100 ml da amostra do produto que é colocado em um balão de vidro especial que, a seguir, é submetido a aquecimento para destilação em condições controladas. Com esse aquecimento, o produto se vaporiza sendo, então, condensado e recolhido em uma proveta de vidro. Após essa operação, as temperaturas anotadas são corrigidas levando-se em conta as perdas que ocorrem por evaporação de pequena parte do produto e a pressão barométrica. Esse teste, além de ser usado no controle da produção da gasolina, pode ser utilizado para identificar a ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante, querosene etc.

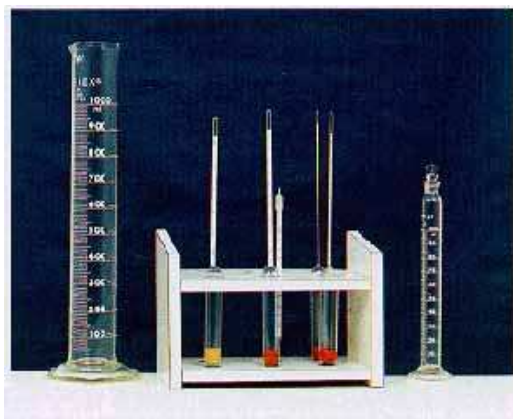
5. Pressão de Vapor Reid (PVR): Assim como o teste de destilação, a PVR tem como objetivo avaliar a tendência da gasolina de evaporar-se, de modo que, quanto maior é a pressão de



vapor, mais facilmente a gasolina se evapora. Esse ensaio é utilizado, principalmente, para indicar as exigências que devem ser satisfeitas para o transporte e armazenamento do produto, de modo a evitar acidentes e minimizar as perdas por evaporação.

6 . Número de Octano (octanagem): A qualidade da gasolina é constantemente avaliada levando-se em conta a sua octanagem ou o seu índice antidetonante (IAD). A octanagem de uma gasolina indica sua resistência a detonação, em comparação com uma mistura contendo iso-octano (ao qual é creditado um número de octano igual a 100) presente em uma mistura com n-heptano (número de octano igual a zero). Exemplificando, uma gasolina terá uma octanagem igual a 80 se, durante o teste, apresentar a mesma resistência à detonação apresentada por uma mistura que contém 80% em volume de iso-octano e 20% em volume de n-heptano. A avaliação da octanagem da gasolina é justificada pela necessidade de garantir que o produto atenda às exigências dos motores no tempo de compressão e início da expansão (quando ocorrem aumento de pressão e de temperatura) sem entrar em auto ignição. No que diz respeito à octanagem necessária para o bom funcionamento dos motores, é importante saber que, para cada projeto básico de motor, existe uma característica de resistência mínima a detonação, requerida. O uso de uma gasolina com octanagem superior àquela para a qual o motor foi projetado não trará a ele nenhum ganho de desempenho. Já o uso de um combustível com octanagem menor do que aquela prevista no projeto, causará perda de potência e aumento do consumo de combustível, podendo até mesmo causar danos no motor.

### ANEXO C – Teste da Proveta



O teste de teor de álcool presente na gasolina, conforme disposto na Resolução ANP nº 9, de 7 de março de 2007 é feito com solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 10% p/v, isto é, 100g de sal para cada 1 litro de água:

- em uma proveta de vidro de 100ml, graduada em subdivisões de 1ml, com boca esmerilhada e tampa, colocar 50ml da amostra de gasolina na proveta previamente limpa, desengordurada e seca;
- adicionar a solução de cloreto de sódio até completar o volume de 100ml;
- blenda padrão as camadas de água e amostra por meio de 10 inversões sucessivas da proveta, evitando agitação enérgica;
- deixar em repouso por 15 minutos, a fim de permitir a separação completa das duas camadas;
- anotar o aumento da camada aquosa, em mililitros;
- a gasolina, de tom amarelado, ficará na parte de cima do frasco e a água e o álcool, de tom transparente, na parte inferior. O aumento em volume da camada aquosa (álcool e água) será multiplicado por 2 e adicionado mais 1.

O consumidor pode solicitar que o posto faça o teste de teor de álcool na gasolina ("teste da proveta") sempre que julgar conveniente.

