

**Universidade de Brasília**

**Instituto de Química**

**MODELOS DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA ASSOCIADOS À  
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL PARA ANÁLISE DE  
MISTURAS DIESEL- ÓLEOS VEGETAIS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**Flavia Carneiro da Cunha Oliveira**

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim  
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez

**Brasília – 2006**

À minha família, em especial à minha avó,  
mãe e irmão.

## Folha de aprovação

Gostaria de agradecer àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Minha família  
*..... por tudo.*

Melqui  
*..... pelo amor, carinho e atenção.*

Vianney e Guilherme  
*..... pela amizade e ajuda na compreensão dos mais diversos fenômenos.*

Meu irmão  
*..... por toda ajuda nos tratamentos estatísticos.*

Andréa, Xandi, Biba, Andréia J., Otilie, Juju, Caio, Balú, Helena, Jussara...  
*..... pela amizade, bom humor e boa conversa.*

Ao meu afilhado  
*..... por ter dado um novo sentido em nossas vidas.*

Aos alunos de IC  
*..... por toda ajuda na parte experimental.*

Ao Antônio e à Global Combustíveis  
*..... pelo diesel utilizado no trabalho.*

Todos colegas do laboratório  
*..... pelas conversas e companheirismo.*

Ao Júnior e outros funcionários do IQ  
*..... por toda ajuda e disposição para resolver problemas.*

Ao Professor Joel Rubim  
*..... por toda a paciência, carinho, amizade e ensinamentos ao longo destes anos.*

Ao Professor Paulo Suarez  
*..... pelas informações sobre biodiesel, pela amizade e ensinamentos.*

À CAPES  
*..... pela bolsa recebida.*

## Resumo

Recentemente, o governo brasileiro autorizou o uso comercial do biodiesel através da lei nº 11.097, de 13/01/2005 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Inicialmente, o novo combustível deverá ser adicionado ao diesel de petróleo, formando uma mistura com 2% de biodiesel (B2), para o uso em veículos equipados com motores do ciclo diesel. A meta estabelecida pela lei é que em 2013 a mistura contenha 5% de biodiesel (B5). A produção de biodiesel conta com uma série de isenções fiscais, que podem levar a alguns tipos de adulteração nas misturas Diesel/Biodiesel, considerando os antecedentes históricos e atuais de adulteração de combustíveis no Brasil. Neste sentido, desenvolvemos neste trabalho uma metodologia para identificar adulterações nas misturas B2 e B5. A metodologia utilizada consiste basicamente na elaboração de modelos de calibração multivariada (Regressão por mínimos quadrados parciais, Regressão por mínimos quadrados parciais) e Redes neurais artificiais combinados à espectroscopia vibraconal (FT-Raman, FT-NIR e FT-IR). Para os modelos foram preparadas 225 amostras de misturas diesel e óleos (soja, mamona e dendê) vegetais ou álcoois (etanol e metanol), cobrindo uma faixa de concentração de 0 a 5% (m/m). Das três técnicas espectroscópicas investigadas, a que se mostrou mais apropriada para as finalidades propostas foi o modelo PLS/FT-IR, uma vez que apresentou melhor exatidão (menor valor de RMSEP, 0,135) para um coeficiente de variação de 4,67%. Outro estudo realizado foi a verificação da influência da resolução espectral nos erros de predição de modelos PLS/FT-IR e PLS/FT-Raman. Para um número fixo de varreduras e resoluções variando de 4 a 64  $\text{cm}^{-1}$ , os resultados mostraram que um aumento na resolução espectral provoca uma diminuição exponencial nos valores de RMSECV se a região espectral selecionada apresenta bandas vibracionais suficientemente distantes umas das outras.

## Abstract

Recently, the Brazilian Government has allowed the commercial use of biodiesel blends according to the law n<sup>o</sup> 11.097, from 01/13/2005 and introducing the biodiesel in the Brazilian energetic matrix. At first, the biodiesel will be added to the diesel, to make a 2% of biodiesel blend (B2) that is going to be used in vehicles equipped with diesel engines. The goals set up by the law are that B2 blends will be mandatory in 2008 and the B5 (5% of biodiesel) in 2013. Considering the previous and actual problems with fuel adulterations, the tax benefits already valid for biodiesel being commercialized would encourage some types of adulterations of the Diesel/Biodiesel blends. For this reason, we have developed a methodology to identify adulterations in the B2 and B5 blends. This methodology consists basically in the design of calibration models based on multivariate analysis (Partial least square regression, Principal component regression) and Artificial neural network combined to vibrational spectroscopy (FT-Raman, FT-NIR e FT-IR). A set of 225 samples have been prepared to train the calibration models. These samples were blends of diesel, vegetable (soybean, castor, and palm tree) oils, and alcohols (ethanol and methanol), at concentrations ranging from 0 to 5% (w/w). The results have shown that among the three spectroscopic techniques investigated. PLS/FT-IR shows the best performance for the goals we purposed is the, once it showed the best accuracy (smallest RMSEP value, 0.135) for a coefficient of variation of 4.67%. Further investigations have been conducted in order to evaluate the influence of the spectral resolution in the prediction errors of the PLS/FT/IR and PLS/FT-Raman calibration models. For a fixed number of scans and resolutions varying from 4 to 64  $\text{cm}^{-1}$ , the results have shown that an increase in the resolutions causes an exponential decrease in the RMSECV values, if in the selected spectral regions the vibrational bands are sufficiently apart from each other.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Motivação – Aspectos Sócio-Econômicos .....</b>	<b>2</b>
1.1.1 Benefícios sociais .....	4
1.1.2 Benefícios ambientais .....	4
1.1.3 Produção de biodiesel .....	5
<b>1.2 Motivação – Aspectos científicos.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Objetivos .....</b>	<b>11</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Métodos espectroscópicos .....</b>	<b>13</b>
2.1.1 Infravermelho .....	13
2.1.2 Espalhamento Raman .....	16
<b>2.2 Métodos quimiométricos .....</b>	<b>21</b>
2.2.1 Calibração Multivariada .....	23
2.2.1.1 CLS .....	23
2.2.1.2 ILS .....	25
2.2.1.3 PCR.....	26
2.2.1.4 PLS.....	27
2.2.2 Validação cruzada .....	28
2.2.3 Validação por grupo de teste .....	28
2.2.4 Pré-processamento de dados.....	29
2.2.4.1 Primeira derivada .....	29
2.2.4.2 Normalização vetorial .....	29
2.2.5 Redes Neurais Artificiais .....	30
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 Metodologia .....</b>	<b>36</b>
3.1.1 Preparo das amostras para realização dos testes físico-químicos. ....	36
3.1.2 Preparo das amostras binárias .....	37
3.1.3 Preparo das mistura ternárias de diesel / óleos vegetais. ....	42
3.1.4 Preparo das mistura quaternárias de diesel / óleos vegetais. ....	45
<b>3.2 Realização das análises físico-químicas .....</b>	<b>46</b>
<b>3.3 Obtenção dos espectros FT-Raman.....</b>	<b>46</b>
3.3.1 Variação da resolução espectral.....	47
<b>3.4 Obtenção dos espectros FT-NIR .....</b>	<b>47</b>

<b>3.5</b>	<b>Obtenção dos espectros FT-IR</b> .....	<b>48</b>
3.5.1	Variação da resolução espectral.....	49
<b>3.6</b>	<b>Seleção da faixa espectral para elaboração dos modelos</b> .....	<b>49</b>
3.6.1	Elaboração dos modelos de calibração .....	50
3.6.1.1	FT-Raman, FT-NIR e FT-IR .....	50
3.6.1.2	Variação da resolução espectral .....	51
<b>3.7</b>	<b>Recursos computacionais</b> .....	<b>52</b>
3.7.1	Softwares utilizados .....	52
<b>3.8</b>	<b>Avaliação dos modelos de calibração</b> .....	<b>52</b>
<b>3.9</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>53</b>
3.9.1	Testes Físico-Químicos .....	53
3.9.2	FT-Raman.....	54
3.9.3	FT-NIR .....	60
3.9.4	FT-IR.....	67
3.9.5	Comparação entre as Técnicas Espectroscópicas.....	73
3.9.6	Variação da Resolução Espectral.....	76
3.9.6.1	Espectros FT-IR .....	76
3.9.6.2	Espectros Raman.....	79
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>82</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>85</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>89</b>



## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo.
- ASTM – *American Society for Testing and Materials Standards*.
- ANN – *Artificial Neural Network* – Redes Neurais Artificiais.
- B2 – Mistura 2% Biodiesel/Diesel.
- B5 – Mistura 5% Biodiesel/Diesel.
- B100 – Biodiesel puro.
- CLS – *Classical Least-Square* – Regressão Clássica pelos Mínimos quadrados.
- CV – Coeficiente de Variação.
- FT- *Fourier Transform* – Transformada de Fourier.
- ILS – *Inverse Least-Square* – Regressão pelo Inverso dos Mínimos Quadrados.
- IR – Infrared – Infravermelho.
- MCP – Neurônio de McCulloch e Pitts.
- MFN – *Modular Feedforward Network* – Rede Modular Progressiva.
- MLP – *Multilayer Perceptron* – Rede Perceptron Multicamadas.
- NIR – *Near-Infrared* – Infravermelho próximo.
- PC – Número de Componentes Principais.
- PCR – *Principal Component Analysis* – Regressão por Análise dos Componentes Principais.
- PLS – *Partial Least-Square* – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.
- PRESS – *Prediction Residual Error Sum of Squares* – Soma dos Quadrados dos Resíduos dos Erros de Predição.
- $R^2$  – Coeficiente de determinação.
- RMSECV – *Root Mean Square Error of Cross Validation* – Raiz quadrada da média dos quadrados dos erros da validação cruzada.
- RMSEE – *Root Mean Square Error of Estimation* – Raiz quadrada da média dos quadrados dos erros de estimação.
- RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction* – Raiz quadrada da média dos quadrados dos erros de predição.
- T50 – Temperatura de ebulição correspondente à 50% do líquido coletado na destilação.
- T85 – Temperatura de ebulição correspondente à 85% do líquido coletado na destilação.

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> Trabalhos envolvendo espectroscopia vibracional e quimiometria na análise da qualidade de combustíveis. ....	9
<b>Tabela 2.1</b> Histórico da quimiometria. ....	21
<b>Tabela 3.1</b> Amostras para realização de testes físico-químicos. ....	36
<b>Tabela 3.2</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / óleo de Soja. ....	37
<b>Tabela 3.3</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de Mamona. ....	38
<b>Tabela 3.4</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de Dendê. ....	39
<b>Tabela 3.5</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Álcool metílico. ....	40
<b>Tabela 3.6</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Álcool etílico. ....	41
<b>Tabela 3.7</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de soja / Óleo de mamona. ....	42
<b>Tabela 3.8</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de soja / Óleo de dendê. ....	43
<b>Tabela 3.9</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de dendê / Óleo de mamona. ....	44
<b>Tabela 3.10</b> Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de soja/ Óleo de mamona / Óleo de dendê. ....	45
<b>Tabela 3.11</b> Testes físico-químicos e equipamentos utilizados. ....	46
<b>Tabela 3.12</b> Resultados dos testes físico-químicos e limites estabelecidos pela portaria 310 da ANP. ....	53
<b>Tabela 3.13</b> Parâmetros estatísticos para os modelos PLS/FT-Raman obtidos utilizando validação cruzada. ....	54
<b>Tabela 3.14</b> Números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-Raman	57
<b>Tabela 3.15</b> Parâmetros estatísticos para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-Raman obtidos utilizando validação por grupo de teste. ....	57
<b>Tabela 3.16</b> Comparação entre os modelos PCR, PLS e ANN/FT-Raman. ....	58
<b>Tabela 3.17</b> Parâmetros estatísticos para os modelos PLS/FT-NIR obtidos utilizando validação cruzada. ....	60
<b>Tabela 3.18</b> Números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-NIR. ....	63
<b>Tabela 3.19</b> Parâmetros estatísticos para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-NIR obtidos utilizando validação por grupo de teste ....	64
<b>Tabela 3.20</b> Comparação entre os modelos PCR, PLS e ANN/FT-NIR. ....	64
<b>Tabela 3.21</b> Parâmetros estatísticos para os modelos PLS/FT-IR obtidos utilizando validação cruzada. ....	67
<b>Tabela 3.22</b> Números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-IR ....	69
<b>Tabela 3.23</b> Parâmetros estatísticos para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-IR obtidos utilizando validação por grupo de teste. ....	70
<b>Tabela 3.24</b> Comparação entre os modelos PCR, PLS e ANN/FT-IR. ....	70
<b>Tabela 3.25</b> Comparação entre FT-Raman e FT-NIR. ....	74
<b>Tabela 3.26</b> Comparação entre FT-Raman e FT-IR. ....	74
<b>Tabela 3.27</b> Comparação entre FT-NIR e FT-IR. ....	75
<b>Tabela 3.28</b> Coeficiente de variação. ....	75
<b>Tabela 3.29</b> Resultados obtidos com os modelos PLS/FT-IR variando a resolução espectral. ....	77
<b>Tabela 3.30</b> Resultados obtidos com os modelos PLS/FT-IR variando a resolução espectral. ....	78

<b>Tabela 3.31</b> Resultados obtidos com os modelos PLS/FT-Raman variando a resolução espectral. ....	80
--	----

## Lista de Figuras

Figura 1.1 Reação de transesterificação.....	6
Figura 1.2 Reação de esterificação.....	7
Figura 1.3 Craqueamento Térmico.....	7
Figura 2.1 Absorção no infravermelho .....	14
Figura 2.2 Esquemas dos mecanismos de espalhamento .....	17
Figura 2.3 Evolução da quimiometria nos últimos vinte anos.....	22
Figura 3.1 Espectros FT-Raman de um conjunto de cinco amostras de Diesel/Óleos vegetais.....	47
Figura 3.2 Espectros FT-NIR de um conjunto de cinco amostras de Diesel/Óleos vegetais.....	48
Figura 3.3 Espectros FT-IR de um conjunto de cinco amostras de Diesel/Óleos vegetais.....	49
Figura 3.4 Regiões espectrais selecionadas para o modelo do grupo X.....	56
Figura 3.5 Distribuição espectral do desvio padrão da 1ª derivada dos espectros de 120 amostras com os números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-Raman.....	57
Figura 3.6 Validação por grupo de teste para o modelo PCR/FT-Raman.....	58
Figura 3.7 Validação por grupo de teste para o modelo PLS/FT-Raman.....	59
Figura 3.8 Validação por grupo de teste para o modelo ANN/FT-Raman.....	59
Figura 3.9 Espectros FT-NIR de uma amostra 4% Óleo de soja/Diesel(a) e Diesel puro(b).....	61
Figura 3.10 Separação dos componentes da mistura. (a- amostras do grupo I, b- amostras dos grupos IV, V, VI e VII, c- amostras dos grupos II, d- amostras do grupo III). .....	62
Figura 3.11 Regiões espectrais selecionadas para o modelo do grupo X (a) Distribuição espectral S(A)/A(b) Desvio padrão das absorbâncias dos 360 espectros utilizados na calibração. ....	63
Figura 3.12 Distribuição espectral do desvio padrão da 1ª derivada dos 360 espectros utilizados na calibração do modelo ANN/FT-NIR.....	64
Figura 3.13 Validação por grupo de teste para o modelo PCR/FT-NIR. ....	65
Figura 3.14 Validação por grupo de teste para o modelo PLS/FT-NIR .....	66
Figura 3.15 Validação por grupo de teste para o modelo ANN/FT-NIR. ....	66
Figura 3.16 Regiões espectrais selecionadas para o modelo do grupo X (a) Distribuição espectral S(A)/A (b) Desvio padrão dos 360 espectros.....	68
Figura 3.17 Distribuição espectral do desvio padrão da 1ª derivada dos 360 espectros utilizados na calibração do modelo ANN/FT-IR. ....	70
Figura 3.18 Validação por grupo de teste para o modelo PCR/FT-IR.....	71
Figura 3.19 Validação por grupo de teste para o modelo PLS/FT-IR.....	72
Figura 3.20 Validação por grupo de teste para o modelo ANN/FT-IR.....	72
Figura 3.21 Espectros FT-IR de uma amostra de biodiesel obtido a partir de óleo de soja e de uma mistura diesel/óleo de soja.....	74
Figura 3.22 Espectros FT-IR de uma amostra do grupo IX com diferentes resoluções espectrais.....	76
Figura 3.23 Variação do RMSECV com o aumento da resolução.....	77
Figura 3.24 Espectros FT-Raman de uma amostra com diferentes resoluções. ....	79
Figura 3.25 Variação do RMSECV com o aumento da resolução.....	80

# **Capítulo 01**

## **Introdução**

## 1 Introdução

O fim da era da energia renovável (hidráulica, eólica, combustão da madeira) após a Revolução Industrial, no século 19, foi marcado pela introdução do uso do carvão mineral, que deu origem a era da energia não-renovável, a era dos combustíveis fósseis. No entanto, com o declínio das reservas mundiais deste combustível, o petróleo consagrou-se no início do século XX como a principal fonte energética mundial, posição que ainda hoje ocupa.

A busca por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas, uma vez que o aumento das reservas conhecidas de petróleo não têm acompanhado o avanço das necessidades energéticas mundiais.

Por outro lado, a preocupação ambiental tem sido objeto de grandes discussões envolvendo diversos países, principalmente no que diz respeito à emissão de poluentes e desequilíbrio nos ciclos curtos do carbono e enxofre na atmosfera causados pelos combustíveis fósseis. Esta conscientização têm reforçado a necessidade de encontrar outras fontes de energia, principalmente renováveis e de baixo impacto ambiental.

### 1.1 Motivação – Aspectos Sócio-Econômicos

A partir da Revolução Industrial, no século 19, houve um grande aumento na necessidade energética mundial e o petróleo passou a ser utilizado como principal fonte de energia. As principais desvantagens do uso desse tipo de combustível referem-se ao fato de que suas maiores jazidas se localizam em regiões politicamente conturbadas, além de serem fontes esgotáveis e emitirem grande quantidade de gases poluentes.

O Protocolo de Quioto marca o compromisso entre mais de 100 países em mobilizar a comunidade internacional para diminuição da emissão de gases poluentes, mas, para alguns países, as vantagens econômicas e comerciais ainda prevalecem sobre as questões ambientais.<sup>1</sup>

Ramos afirma que só será possível atingir as metas do Protocolo de Quioto se houver uso sustentável da biomassa para fins energéticos. Levantamentos recentes, citados pelo autor, demonstram que apenas 2,2% da

energia consumida no mundo provêm de fontes renováveis, o que evidencia um enorme potencial a ser explorado.<sup>2</sup>

Muniyappa *et al.* afirmam que a pressão internacional para a diminuição da emissão de gases poluentes, aliada a fatores econômicos e sociais, têm acelerado a corrida por novos combustíveis alternativos, sendo uma das possibilidades o uso de biomassa, que é uma fonte renovável de energia e seu uso sustentado não provoca danos ao meio ambiente.<sup>3</sup>

No Brasil, entre as décadas de 1970 e 1980, durante uma grave crise de abastecimento de petróleo, foram desenvolvidos programas para obtenção de combustíveis a partir de biomassa. Exemplo marcante foi o Pró-álcool, que procurava substituir o uso da gasolina por álcool combustível, preparado a partir da cana-de-açúcar. Além do Pró-álcool, foi criado também o Pró-óleo com o intuito de substituir o óleo diesel como fonte combustível por derivados de triacilglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais). Os resultados positivos do Pró-álcool podem ser vistos ainda hoje, uma vez que o Brasil possui a maior frota mundial de veículos movidos a álcool, fato este reforçado pela comercialização, só nos últimos três anos, de mais de um milhão de veículos bicombustíveis (álcool ou gasolina). Infelizmente, o mesmo não aconteceu com o Pró-óleo.<sup>4</sup>

No início da década de 1990, a idéia do Pró-óleo ressurgiu na Europa, principalmente na Alemanha, França e Áustria, e o nome de biodiesel é dado ao combustível produzido. Além do bloco europeu, outros países - entre os quais os Estados Unidos, Canadá, Malásia e Argentina - continuaram o desenvolvimento de tecnologias viáveis para a produção de combustíveis a partir de óleos vegetais. Hoje, em alguns desses países, a produção e o uso comercial do biodiesel é uma realidade. Atualmente, muitas pesquisas e testes vêm sendo realizados voltados para a produção de biodiesel no Brasil. A Europa contou com uma produção de 1,9334 milhões de toneladas de biodiesel em 2004 e os Estados Unidos 87,5 milhões de litros de biodiesel em 2004.<sup>5, 6</sup> O Brasil conta hoje com uma capacidade de produção de aproximadamente 100 milhões de litros, mas nem todas as plantas começaram a operar.<sup>7</sup>

Recentemente, o governo brasileiro autorizou o uso comercial do biodiesel através da lei n.º 11.097, de 13/01/2005 que dispõe sobre a

introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Inicialmente, o novo combustível deverá ser adicionado ao diesel de petróleo, formando uma mistura com 2% de biodiesel, para o uso em veículos equipados com motores do ciclo diesel. Essa mistura é chamada de B2. A meta estabelecida pela lei é que em oito anos a mistura contenha 5% de biodiesel (B5).<sup>8</sup>

### **1.1.1 Benefícios sociais**

O uso do biodiesel apresenta importantes benefícios sociais, tais como a geração de emprego e renda que pode ser proporcionada pela implementação de um programa de produção de biodiesel em comunidades agrícolas.

A produção de oleaginosas em lavouras familiares faz com que o biocombustível seja uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país. A inclusão social e o desenvolvimento regional devem ser princípios norteadores para as ações relacionadas com sua produção, que deve ser programada de forma descentralizada.

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, considerando-se que o diesel é o combustível mais consumido no Brasil e a importação desse produto vem crescendo ao longo dos anos.<sup>9</sup>

### **1.1.2 Benefícios ambientais**

O uso de combustíveis derivados do petróleo tem um grande impacto na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar e a geração de resíduos tóxicos são resultados desse uso.

O biodiesel permite que um ciclo fechado do carbono seja estabelecido, no qual o CO<sub>2</sub> é absorvido quando a planta realiza a fotossíntese e é liberado durante a combustão no motor. O efeito da maior concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera é um agravamento do efeito estufa, que com o acúmulo de gás carbônico na atmosfera é intensificado, provocando um aumento na temperatura média do planeta.



Além da diminuição drástica no impacto dos ciclos curtos do carbono e enxofre atmosférico, sabe-se que o uso de biodiesel diminui também a emissão de poluentes. Estudos realizados pela Agência de Proteção Ambiental Americana comprovam que a substituição total do óleo diesel mineral pelo biodiesel tem como resultado a diminuição das emissões na ordem de 48% de monóxido de carbono, 67% de hidrocarbonetos não-queimados, 47% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio, 78-100% de gases do efeito estufa e que as emissões de enxofre são praticamente eliminadas com o uso de B100.<sup>10</sup>

### **1.1.3 Produção de biodiesel**

A idéia do uso de óleos vegetais já existia desde o tempo do desenvolvimento dos motores a diesel, mas foi rapidamente superada devido a fatores técnicos e econômicos. A questão ambiental, que hoje aponta para o uso de combustíveis renováveis, não era considerada importante à época.

Óleos vegetais *in natura* foram alvos de diversos estudos nas últimas décadas. No Brasil foram realizadas pesquisas com óleos virgens de macaúba, pinhão-manso, dendê, indaiá, buriti, pequi, mamona, babaçu, cotieira, tingui e pupunha. Nos testes realizados com esses óleos em caminhões e máquinas agrícolas foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados. Entretanto, esse uso direto apresentou algumas desvantagens, tais como excessivos depósitos de carbono no motor, obstrução de bicos injetores, diluição parcial do combustível no lubrificante e comprometimento da durabilidade do motor, devido a sua alta viscosidade e baixa volatilidade.<sup>11</sup>

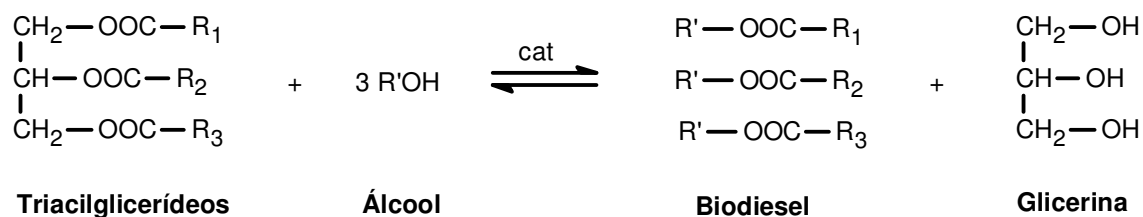
Diante dos problemas apresentados no uso direto deste tipo de combustível, tornou-se necessário o desenvolvimento de uma metodologia de transformação química do óleo, para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível. Nesse sentido, na década de 1970, surgiram propostas de modificação desses óleos por meio da reação de transesterificação.<sup>12</sup>

Os principais processos utilizados para a obtenção de combustíveis a partir de óleos vegetais, gorduras animais e resíduos da produção e uso de óleos vegetais (p. ex: óleo de fritura, borra de soja, resíduo de óleo de palma,

etc.) são as reações químicas de transesterificação, esterificação e o craqueamento térmico (e/ou catalítico).

Óleos são predominantemente derivados de ácidos graxos insaturados e apresentam-se na fase líquida à temperatura ambiente. As gorduras são derivadas de ácidos graxos saturados e apresentam-se na fase sólida em condições ambientes.<sup>13</sup> Óleos e gorduras são conhecidos como triacilglicerídeos, ou seja, triésteres formados por três moléculas de ácidos graxos superiores e uma molécula do propanotriol (conhecido como glicerina).

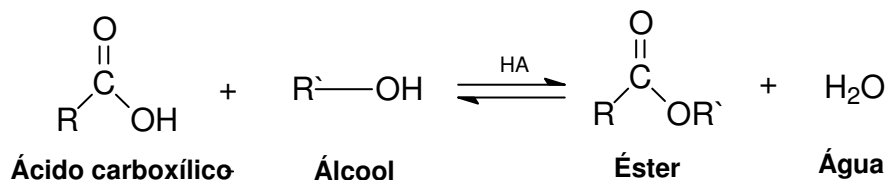
O processo de transesterificação consiste na transformação do óleo vegetal em produtos químicos conhecidos por monoésteres de cadeia longa, ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos.<sup>14</sup> Esta transformação química envolve a reação do óleo com álcool na presença de um catalisador e pode ser representada pela Figura 1.1.



**Figura 1.1** Reação de transesterificação.

Os produtos obtidos pela reação de transesterificação, apesar de apresentarem propriedades próximas às do diesel convencional, não devem ser utilizados diretamente no motor diesel, devido à sua elevada viscosidade. Para que não sejam necessárias adaptações no motor, têm sido utilizadas misturas do biodiesel com o diesel convencional, conhecidas como *blendas*.

A esterificação consiste na reação de um ácido carboxílico com álcoois para formar ésteres. As reações de esterificação são catalisadas por ácidos. O rendimento da reação de esterificação pode ser incrementado pela remoção da água na mistura reacional assim que é formada. A reação geral de esterificação pode ser observada na Figura 1.2.<sup>15</sup>

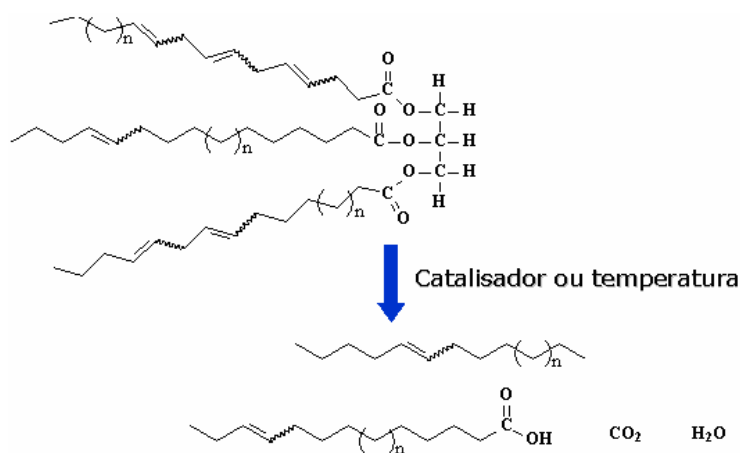


**Figura 1.2** Reação de esterificação.

O processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção deste combustível a partir de resíduos, e não do óleo vegetal, além da não formação de subprodutos, como a glicerina, no caso da transesterificação.

O grupo Agropalma, um dos maiores produtores de óleo de dendê no Brasil, inaugurou em abril de 2004 uma fábrica de produção de biodiesel por esterificação. O combustível foi batizado de *Palmdiesel* e é obtido a partir de ácidos graxos residuais do refino do óleo de palma.<sup>16</sup>

Outro processo de obtenção de combustíveis a partir de óleos vegetais ou gorduras é o craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel convencional, podendo ser usada diretamente em motores do ciclo diesel. Os principais produtos desse processo são hidrocarbonetos bem semelhantes a aqueles encontrados no diesel convencional, o produto final é conhecido com diesel renovável ou bioóleo.<sup>17</sup> A Figura 1.3 representa o craqueamento térmico e seus produtos.



**Figura 1.3** Craqueamento Térmico.

Alguns pesquisadores afirmam que é possível o uso da tecnologia do petróleo, sem muitas alterações, para obtenção de diesel por craqueamento. Para Suarez, a simplicidade do uso de apenas alta temperatura para realizar o craqueamento tem como desvantagem a formação de compostos oxigenados que tornam o produto levemente ácido. Já quando a reação é realizada na presença de catalisadores, os produtos oxigenados são eliminados.<sup>18</sup>

O biodiesel produzido pelo processo de transesterificação é o que vêm sendo comercializado e suas propriedades devem estar de acordo com a Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo (ANP), de novembro de 2004. Para que possa haver comercialização das misturas (B2) de Diesel/Biodiesel estas devem estar de acordo com a portaria 310 da ANP de 2001.<sup>19</sup>

Considerando os antecedentes históricos e atuais de adulteração de combustíveis no Brasil, entende-se que para a comercialização da mistura B2 existe uma possibilidade significativa de adulteração, uma vez que de acordo com dados disponíveis pela ANP é possível constatar que em média 7,5 % dos postos selecionados para fiscalização apresentam problemas de adulteração de combustíveis.<sup>20</sup>

Estudos preliminares, com simulações de adulteração de misturas B2 com óleo vegetal puro foram realizados recentemente no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC). Nesses ensaios foram avaliadas as temperaturas correspondentes aos 50% (T50) e 85% (T85) recuperados na destilação, bem como os valores de densidade, viscosidade cinemática e índice de cetano, avaliados segundo normas ASTM. Os resultados mostraram claramente que, para alguns dos parâmetros mais importantes na a definição da qualidade do combustível, os valores obtidos para amostras adulteradas pela substituição total do biodiesel pelo óleo vegetal permanecem praticamente inalterados, caindo dentro dos limites estabelecidos pela Portaria 310 da ANP. Portanto, fica evidente a necessidade de se dispor de métodos não convencionais, rápidos, precisos e confiáveis para a detecção desse tipo de adulteração.<sup>21</sup>

## 1.2 Motivação – Aspectos científicos

Técnicas espectroscópicas associadas a ferramentas quimiométricas se mostram como sendo as mais adequadas para se avaliar a qualidade de combustíveis de forma rápida, precisa e não destrutiva. Na literatura científica é possível encontrar diversos trabalhos onde ferramentas espectroscópicas aliadas à quimiometria foram utilizadas na determinação de parâmetros físico-químicos utilizados na avaliação da qualidade de combustíveis. A Tabela 1.1 apresenta os principais trabalhos encontrados na literatura referentes a este assunto.<sup>22 - 39</sup>

**Tabela 1.1** Trabalhos envolvendo espectroscopia vibracional e quimiometria na análise da qualidade de combustíveis.

<b>Combustível</b>	<b>Técnica Espectroscópica</b>	<b>Ferramenta Quimiométrica</b>	<b>Referência</b>
Gasolina	FT-NIR	PLS	[22],[23],[24],[25]
Gasolina	FT-IR	PLS	[23],[24],[26],[27],[28]
Gasolina	FT-Raman	PLS	[23],[24],[25],[29],[30]
Gasolina	FT-IR	ANN	[31]
Diesel	FT-NIR	PLS	[32],[33],[13]
Diesel	FT-NIR	PCR	[33]
Diesel	FT-IR	PLS/ANN	[34]
Diesel	FT-Raman	PLS/ANN	[34]
AEHC	FT-NIR	PLS	[35]
AEHC	FT-Raman	PLS	[35]
Querosene	FT-NIR	PLS	[36]
Querosene	FT-IR	PLS	[36],[37]
Biodiesel	FT-IR	PLS	[38]
Biodiesel	FT-NIR	PLS/ANN	[39]
Biodiesel	FT-IR	PLS/ANN	[39]

O efeito da resolução espectral nos modelos de calibração obtidos a partir dos espectros FT-Raman e FT-IR das amostras foi avaliado para tornar possível a diminuição do tempo de análise, uma vez que quanto menor a resolução espectral, maior o tempo de obtenção de cada espectro.

### **1.3 Objetivos**

Construir modelos de calibração baseados em medidas espectroscópicas (FT-Raman, FT-NIR e FT-IR) combinadas a ferramentas quimiométricos (PCR, PLS e Redes Neurais) para a determinação do conteúdo de óleos vegetais ou álcoois em misturas diesel/óleos vegetais ou álcool tendo em vista a elaboração de metodologias rápidas, precisas e confiáveis para a avaliação da conformidade e qualidade das misturas Diesel/Biodiesel B2 e B5.

Avaliar a influência de diferentes resoluções espectrais na confiabilidade e precisão dos modelos de calibração PLS baseados em medidas FT-Raman e FT-IR para possibilitar a obtenção de informações com menor tempo.

# **Capítulo 02**

## **Fundamentos Teóricos**



## 2 Fundamentos Teóricos

### 2.1 Métodos espectroscópicos

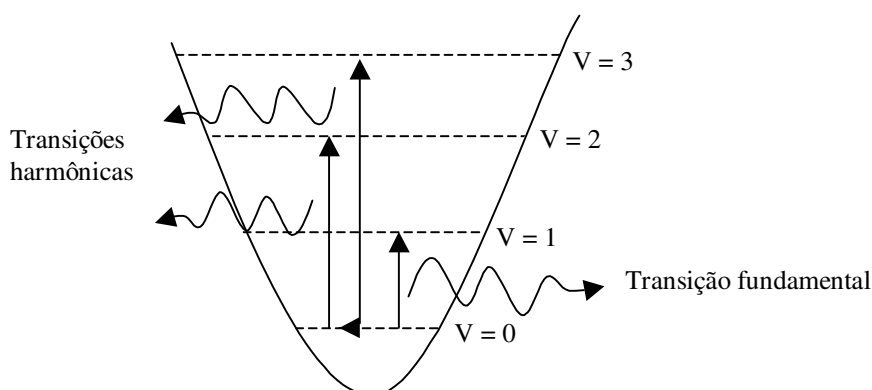
O uso de métodos espectroscópicos possui algumas vantagens tais como ser uma análise não destrutiva, necessitar de pequenas quantidades de amostra e ser um método rápido de análise.

#### 2.1.1 Infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de (12.800 a  $10\text{ cm}^{-1}$ ). Por ser uma faixa muito extensa é convenientemente dividida em infravermelho próximo (12.800 a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ ), infravermelho médio ( $4.000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) e infravermelho distante ( $200$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>40</sup>

A região do infravermelho médio está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. O infravermelho próximo corresponde à região onde são observadas as bandas correspondentes às harmônicas ou modos de combinação de freqüências fundamentais. As ligações envolvidas nesses modos de vibração são normalmente C-H, N-H e O-H. As transições no infravermelho próximo e médio estão representadas na Figura 2.1, onde  $v = 0$  representa o estado vibracional fundamental e  $v = 1, 2$  e  $3$  representam os primeiro, segundo e terceiro estados vibracionais excitados.

A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética.



**Figura 2.1** Absorção no infravermelho

Classicamente, para um modo vibracional ser ativo no infravermelho é necessário que haja variação no momento dipolar durante essa vibração.

O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e durante a vibração o momento de dipolo da molécula pode variar. Em casos de moléculas diatômicas a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação,  $q$ . Então, expandindo o momento de dipolo em uma série de Taylor da coordenada  $q$  para cada um dos componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$  obtemos a Equação 2.1, expressa a seguir.<sup>41</sup>

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.1)$$

onde  $\mu_0$  é o vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio.

Para pequenas vibrações, pode-se desprezar os termos mais altos, uma vez que o termo  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0$  terá um valor desprezível. Para haver absorção no infravermelho, a condição de variação no momento de dipolo com a vibração implica que o termo  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0$  seja diferente de zero para pelo menos uma das componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$  do momento de dipolo.

Pela mecânica quântica, a transição entre dois estados, caracterizados pelas funções de onda  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$  (m para estado inicial e n para estado final) é descrita pelo momento de transição de dipolo  $\mu_{mn}$  :

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (2.2)$$

Ou pelas componentes:

$$(\mu_x)_{mn} = \int \Psi_m \mu_x \Psi_n d\tau \quad (2.3)$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \Psi_m \mu_y \Psi_n d\tau \quad (2.4)$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \Psi_m \mu_z \Psi_n d\tau \quad (2.5)$$

O momento de transição pode ser entendido como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados envolvidos. Os valores das integrais definem a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição  $|\mu_{mn}|^2$ . Para que a transição seja permitida, é necessário que pelo menos uma das integrais seja diferente de zero.

Considerando as equações (2.1) e (2.2) e rearranjando os termos, a série de Taylor que descreve o momento de dipolo pode ser escrita como:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.6)$$

Pela ortogonalidade das funções de onda a parte integral do segundo membro da equação é igual a zero e para que o segundo termo seja diferente de zero é necessário que as seguintes condições sejam satisfeitas:

1)  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \neq 0$  ou seja, deve haver variação do dipolo com a pequena vibração

na posição de equilíbrio;

2)  $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$ , para que esta integral seja diferente de zero o produto  $\Psi_m q \Psi_n$  deve ser uma função par. Como q é função ímpar, é necessário que o produto  $\Psi_m \Psi_n$  seja função ímpar, ou seja, as funções devem ter diferentes paridades. A regra de seleção para o oscilador harmônico é  $\Delta_v = \pm 1$ , onde o

sinal + vale para a absorção e o sinal – para emissão e  $v$  é o número quântico vibracional.

Se considerarmos apenas o modelo simples do oscilador harmônico, regra de seleção  $\Delta_v = \pm 1$ , os espectros de absorção no IV só apresentariam absorções associadas aos modos fundamentais. Por exemplo, no caso do HCl só observaríamos uma única transição. Na realidade, assim como o HCl, outras transições são observadas, como as bandas harmônicas e os modos de combinação. A observação destas outras transições pode ser explicada considerando a anarmonicidade elétrica, que no desenvolvimento da série do momento de dipolo leva em conta os termos adicionais, como pode ser observado na equação 2.7:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dq^2}\right) q^2 + \dots \quad (2.7)$$

Para o aparecimento da primeira harmônica considera-se o termo quadrático, para o aparecimento da segunda harmônica considera-se o termo cúbico e para harmônicas de ordem superior são considerados os termos superiores da série de Taylor. Então são possíveis transições com  $\Delta_v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ , etc.

Em meados da década de 1960, ocorreu um grande avanço na tecnologia de instrumentos utilizados em espectroscopia de infravermelho com o desenvolvimento dos equipamentos interferométricos usando transformada de Fourier. Esses equipamentos permitem que sejam obtidos espectros IR e Raman no mesmo instrumento, além de permitir o registro, de uma só vez, de uma ampla região espectral.

### 2.1.2 Espalhamento Raman

Quando a radiação passa por um meio transparente, a espécie presente espalha uma fração do feixe em todas as direções. Em 1928, C.V. Raman observou que o comprimento de onda da radiação espalhada era diferente do comprimento de onda da radiação incidente e que o deslocamento em relação ao comprimento de onda da radiação incidente dependia da estrutura das moléculas responsáveis pelo espalhamento.<sup>40</sup>

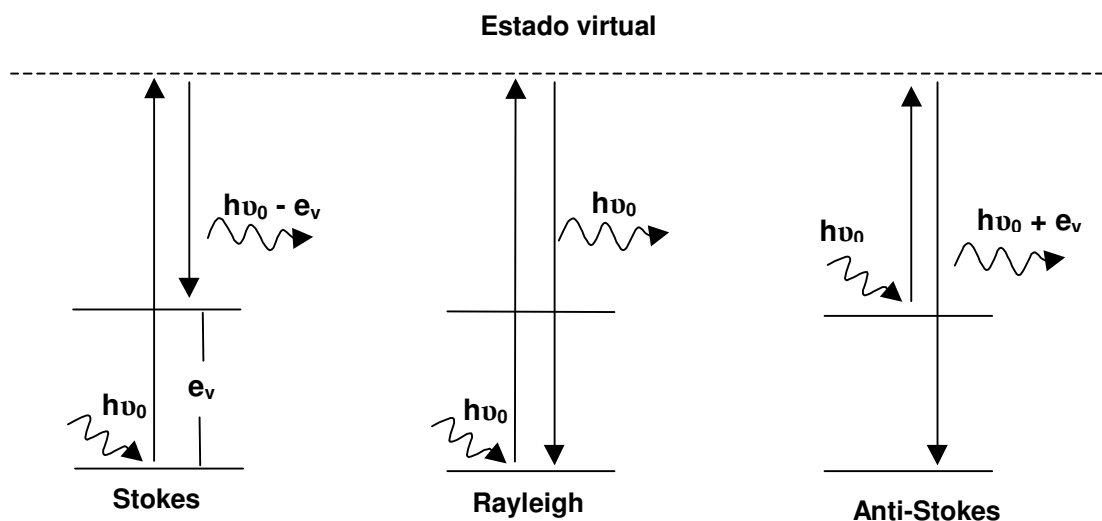
Em 1931, C.V. Raman é agraciado com o premio Nobel pela descoberta e pesquisa do fenômeno, mas a espectroscopia Raman só passou a ser utilizada como rotina a partir da década de 1960, período em que os lasers se tornaram disponíveis.

Espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte laser monocromática no UV, visível ou no infravermelho próximo. Com um espectrômetro apropriado, o espectro da radiação espalhada é coletado a um ângulo de  $90^\circ$  em relação ao feixe de luz incidente. As intensidades das linhas são, em geral, 0,001% da intensidade da fonte, por este motivo, a medida e detecção do sinal Raman requer detectores muito mais sensíveis que os usados em espectroscopia de absorção no IR.

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico da luz e apesar da molécula poder passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção no infravermelho.

O espalhamento Raman é um fenômeno inelástico de colisão entre fóton e matéria, pois a energia do fóton espalhado pode ser menor (Stokes) ou maior (Anti-Stokes) que a energia do fóton incidente.

O espalhamento Rayleigh é um fenômeno elástico de colisão entre fóton e matéria, pois a energia do fóton espalhado é igual à energia do fóton incidente. A Figura 2.2 representa o espalhamento Raman Stokes, anti-Stokes e Rayleigh.



**Figura 2.2** Esquemas dos mecanismos de espalhamento

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, ou seja, pela polarizabilidade da molécula.

Classicamente, podemos considerar que o vetor do momento de dipolo induzido oscila com a sobreposição de freqüências e pode ser escrito como sendo  $\vec{P} = \alpha \vec{E}$ , onde  $\alpha$  corresponde à polarizabilidade da molécula e  $E$  ao vetor campo elétrico. O momento de dipolo pode ser expandido em uma serie de Taylor da coordenada interna  $q$ , representada pela equação 2.8.<sup>41</sup>

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.8)$$

Considerando que a coordenada  $q$  e o campo elétrico  $E$  são descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.9) \quad \text{e}$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.10)$$

onde  $\nu_v$  e  $\nu_0$  são, respectivamente, as freqüências vibracional e da radiação incidente.

O momento de dipolo induzido pode ser reescrito então como sendo:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.11)$$

Os termos de ordem superior podem ser desprezados para pequenas vibrações. Lembrando que  $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ , a equação anterior pode ser reescrita como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (2.12)$$

onde o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, o segundo ao espalhamento Raman anti-Stokes e o terceiro ao espalhamento Raman Stokes. Para que os dois últimos termos tenham contribuição é necessário que  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$ , ou seja, que haja variação da polarizabilidade com a vibração.

Considerando o modelo clássico, as linhas Raman Stokes e anti-Stokes deveriam apresentar a mesma intensidade, mas observa-se que as linhas

Stokes são mais intensas que as anti-Stokes. Para explicar este comportamento é necessária utilização do modelo quântico.

Pela mecânica quântica, podemos introduzir para a polarizabilidade uma expressão semelhante à eq. 2.2 para o momento de transição de dipolo, neste caso, o momento de transição de dipolo induzido, equação 2.13:

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (2.13)$$

A relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do campo elétrico é dada por:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (2.14)$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (2.15)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (2.16)$$

As componentes  $\alpha_{ij}$ , que relacionam os dois vetores formam um tensor simétrico no efeito Raman normal ( $\alpha_{xy}=\alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz}=\alpha_{zx}$ ,  $\alpha_{yz}=\alpha_{zy}$ ).

Para cada transição entre os estados vibracionais m e n são consideradas as componentes  $(\alpha_{ij})_{mn}$ , onde i e j são x, y ou z. Para que haja atividade Raman é necessário que pelo menos uma das componentes das seis integrais  $(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau$  seja diferente de zero.

Substituindo 2.13 em 2.8, teremos:

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (2.17)$$

No espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, os estados vibracionais m e n são diferentes e a primeira integral do segundo membro é sempre igual à zero, pela ortogonalidade entre  $\psi_m$  e  $\psi_n$ . Para que o segundo termo seja diferente de zero é necessário que sejam satisfeitas duas condições:

1)  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$  ou seja, deve haver variação do polarizabilidade com a pequena

vibração na posição de equilíbrio;

2)  $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$ , para que esta integral seja diferente de zero o produto  $\psi_m q \psi_n$  deve ser uma função par. Como q é função ímpar, é necessário que o produto  $\psi_m \psi_n$  seja função ímpar, ou seja, as funções devem ter diferentes

paridades. A regra de seleção para o oscilador harmônico é  $\Delta_v = \pm 1$ , onde o sinal + vale para Stokes e o sinal – para anti-Stokes.

De acordo com a lei de distribuição de Boltzmann a razão entre o número de moléculas no estado vibracional fundamental e no primeiro estado excitado pode ser definida pela equação 2.18.<sup>42</sup>

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{-(E_i - E_j)}{kT}} \quad (2.18)$$

onde i refere-se ao estado vibracional fundamental e j ao primeiro estado excitado, N corresponde a população em cada estado e E suas respectivas energias.

Lembrando que o espalhamento Stokes corresponde à colisão do fóton com a molécula em seu estado vibracional fundamental, os valores de energia vibracionais característicos e as temperaturas normalmente utilizadas garantem pela distribuição de Boltzmann uma população expressiva do estado fundamental em relação ao excitado, resultando em linhas Stokes mais intensas que as anti-Stokes.

A intensidade Raman depende de forma complexa da probabilidade de transição e da intensidade da fonte, podendo ser expressa por:

$$I_{mn} = \left( \frac{16\pi^2}{9c^4} \right) I_0 \nu^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.19)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade da fonte e  $\nu$  é a frequência da fonte.

Esta expressão mostra que maior será a intensidade da radiação espalhada quanto maior a energia do fóton incidente. Portanto, o espalhamento Raman com excitação em 1064 nm apresenta baixíssima intensidade em relação à excitação no visível. Esta dificuldade é superada hoje pelo uso da espectroscopia por transformada de Fourier e pelo uso de detectores extremamente sensíveis no infravermelho próximo, como semicondutores de Ge refrigerados com N<sub>2</sub> líquido.

Existem outras formas de se ganhar intensidade no espalhamento Raman, tais como os efeitos Raman ressonante e o efeito Raman intensificado por superfícies (SERS), os quais não serão aqui descritos, pois fogem ao



escopo da Dissertação. Ao interessado, alguns trabalhos de revisão sobre o tema podem ser encontrados.<sup>43-45</sup>

## 2.2 Métodos quimiométricos

Em diversos setores da química, como no caso da indústria de petróleo, se faz necessário o estudo de diversas propriedades de um determinado produto, as quais podem estar relacionadas a diversas variáveis. Neste sentido, o uso de ferramentas estatísticas pode ser uma ajuda valiosa na determinação destas propriedades, bem como do efeito das diferentes variáveis sobre tais propriedades, proporcionando menor tempo e custo no desenvolvimento do produto.

O uso de ferramentas estatísticas, matemáticas e gráficas para resolver sistemas químicos deu origem a uma área da química conhecida como quimiometria.<sup>46</sup> A quimiometria pode ser útil tanto no planejamento e otimização de experimentos quanto na análise de resultados para obtenção da maior quantidade de dados possíveis.

Geladi afirma que o surgimento da quimiometria se deve a dois fatores: i) a introdução de equipamentos que fornecem respostas contendo enorme quantidade de variáveis por amostra e ii) ao aumento do acesso a computadores.<sup>47</sup>

Os principais fatos que marcaram o surgimento da quimiometria podem ser observados na Tabela 2.1.<sup>47,48</sup>

**Tabela 2.1** Histórico da quimiometria. \*

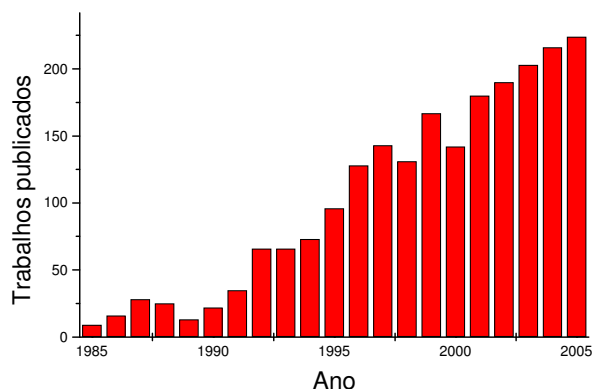
---

1971	Artigo clássico sobre resolução espectral de Lawton e Sylvestre
1972	Artigo de revisão sobre métodos estatísticos e matemáticos em química analítica de Currie et al.
1975	Primeiro artigo com o termo quimiometria no título.
1977	Introdução da seção <i>Computer Techniques and Optimization</i> na <i>Analítica Chimica Acta</i> .
1987	Lançados os jornais <i>Chemometrics and intelligent Laboratory Systems</i> e o <i>Journal of Chemometrics</i> .

---

\*Adaptada das referências [47] e [48].

A Figura 2.3 apresenta um gráfico contendo a evolução do número de trabalhos publicados envolvendo quimiometria nos últimos vinte anos.



**Figura 2.3** Evolução da quimiometria nos últimos vinte anos. Fonte: [http:// wos02.isiknowledge.com](http://wos02.isiknowledge.com), usando a palavra-chave “Chemometrics”, data do acesso 17/10/2005.

Hopke destaca em seu trabalho de revisão que uma das maiores áreas de estudo da quimiometria relacionadas à química analítica inclui a calibração multivariada.<sup>48</sup> A análise de dados através da calibração multivariada permite o estudo de sistemas com várias espécies presentes.<sup>49</sup> Calibração pode ser entendida como a relação quantitativa entre a resposta do aparelho e a concentração do analito que se quer determinar.

Em outro trabalho, Geladi afirma que o que as indústrias precisam são respostas rápidas e análises não destrutivas, e que a combinação entre ferramentas quimiométricas e técnicas espectroscópicas, em especial processos quimiométricos envolvendo calibração multivariada, é o ideal para monitoramento e controle de qualidade de seus produtos.<sup>50</sup>

A quimiometria forneceu aos espectroscopistas diferentes formas de resolver o problema da calibração para análises de dados espectrais. Modelos clássicos de quantificação, tal como o de regressão linear, se tornaram insuficientes para sistemas complexos, frente à quantidade de dados que podem ser obtidos a partir de um espectro. Para que estes modelos apresentem bons resultados é necessário que sejam utilizadas apenas amostras simples: compostos puros ou misturas binárias e que a banda espectral selecionada não sofra outra influência, a não ser do próprio analito,

garantindo uma relação linear entre a concentração e o sinal. Portanto, o uso de modelos de calibração multivariada para a obtenção de dados quantitativos apresenta uma série de vantagens, pois podem ser utilizados em sistemas complexos apresentando bons resultados.<sup>51</sup>

### 2.2.1 Calibração Multivariada

O uso dos métodos espectroscópicos em análise quantitativa geralmente está associado ao uso de ferramentas quimiométricas. Modelos de calibração por PLS (*Partial Least-Square Regression* - regressão por mínimos quadrados parciais) são os mais utilizados e estão intimamente relacionados a outros modelos de calibração multivariada tais como o CLS (*Classical Least-Squares* – regressão clássica pelos mínimos quadrados), o ILS (*Inverse Least-Square* – regressão pelo inverso dos mínimos quadrados) e o PCR (*Principal Component Regression* – regressão por análise de componentes principais)<sup>52</sup>.

Em sistemas químicos a concentração de uma ou mais espécies pode ser estimada a partir da medida das propriedades deste sistema, tal como a absorção de radiação eletromagnética que apresenta uma relação linear entre o espectro e a concentração da amostra, conhecida como Lei de Beer-Lambert, que matematicamente pode ser descrita como:<sup>48</sup>

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} b C \quad (2.20)$$

Onde  $A_{\lambda}$  corresponde ao valor da absorbância em um número de onda específico,  $\epsilon_{\lambda}$  corresponde à absorvidade molar do material nesse número de onda,  $b$  é o caminho óptico e  $C$  a concentração da amostra.

#### 2.2.1.1 CLS

O método clássico de regressão pelos mínimos quadrados (CLS) assume o modelo da Lei de Beer com a absorbância em cada frequência sendo proporcional à concentração de um determinado componente. O erro associado ao modelo é devido ao erro nas absorbâncias dos espectros.<sup>52</sup> Esse

método combina a absorvidade do material e o caminho óptico em uma única constante  $K$ , e a lei de Beer é então reescrita como.<sup>53</sup>

$$A_{\lambda} = K_{\lambda} C \quad (2.21)$$

A equação então pode ser facilmente resolvida pela medida da absorvância de uma única amostra de concentração conhecida e o uso destes valores para descobrir o valor de  $K_{\lambda}$ . Para descobrir o valor da concentração de uma amostra desconhecida, medindo-se apenas a absorvância, aplica-se o seguinte:

$$C = \frac{A_{\lambda}}{K_{\lambda}} \quad (2.22)$$

Entretanto, basear um modelo de calibração em uma única amostra não é indicado devido a limitações de ruído, erros do instrumento, erros na manipulação das amostras e outras possíveis variações. O problema se torna mais complexo ao considerar amostras com dois ou mais constituintes, o que leva ao uso de notação matricial para descrever melhor o sistema em estudo, considerando  $m$  padrões de calibração com  $l$  componentes e  $n$  absorvâncias, a lei de Beer pode ser reescrita como sendo.<sup>52</sup>

$$A = KC + E_A \quad (2.23)$$

Onde  $A$  é a matriz ( $m \times n$ ) de absorvância dos espectros,  $C$  é a matriz ( $m \times l$ ) das concentrações dos componentes da amostra,  $K$  é a matriz ( $l \times n$ ) do produto do caminho óptico pela absorvidade molar, e  $E_A$  é a matriz ( $m \times n$ ) dos erros espectrais ou residuais. Para resolver a equação (2.23) deve-se obter a matriz  $K$  através da equação:

$$K = AC^{-1} \quad (2.24)$$

Onde  $C^{-1}$  é o inverso da matriz concentração.

Um artifício matemático utilizado para calcular a matriz inversa para qualquer matriz  $\mathbf{C}$  é usar a matriz pseudo-inversa, chegando à solução clássica dos mínimos quadrados da equação (2.23):

$$\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{AC}'(\mathbf{CC}')^{-1} \quad (2.25)$$

onde  $\hat{\mathbf{K}}$  indica os valores de  $\mathbf{K}$  estimados pelos mínimos quadrados, considerando a minimização do quadrado dos erros espectrais. A determinação da concentração,  $\mathbf{c}$ , de um componente em uma amostra desconhecida é dada pela equação

$$\mathbf{c} = (\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{K}})^{-1}\hat{\mathbf{K}}\mathbf{a} \quad (2.26)$$

Onde  $\mathbf{a}$  é a absorvância obtida no espectro da amostra desconhecida.

O CLS apresenta como principais vantagens ter cálculos relativamente simples e não requerer seleção de um comprimento de onda específico do espectro. As desvantagens deste método são a necessidade de se conhecer a composição completa das amostras de calibração e de não poder ser utilizado em misturas nas quais os componentes interajam entre si.<sup>53</sup>

### 2.2.1.2 ILS

Em amostras reais é muito difícil que todos os constituintes sejam conhecidos, o que limita o uso do método CLS. Uma alternativa é rearranjar a lei de Beer e assumir que a concentração é função da absorvância, esse método é conhecido como regressão dos mínimos quadrados inversa. A representação inversa da Lei de Beer possui a vantagem das análises baseadas nesse modelo serem invariantes com respeito ao número de componentes nas amostras. A expressão (2.27) representa o rearranjo da lei de Beer.<sup>53</sup>

$$\mathbf{C} = \frac{\mathbf{A}_\lambda}{\varepsilon_\lambda \mathbf{b}} \quad (2.27)$$

A expressão para a notação matricial combinando a absorvância e o caminho óptico é expressa por:

$$C = AP + E_c \quad (2.28)$$

Onde  $C$  e  $A$  possuem o mesmo significado do CLS, é  $P$  é uma matriz  $nxl$  resultante da combinação dos coeficientes das concentrações desconhecidas e dos componentes químicos,  $E_c$  é uma matriz  $mxl$  que representa os erros na concentração.<sup>53</sup> Durante a calibração a matriz  $P$  é determinada e a expressão para determinar a concentração de amostras desconhecidas é:

$$c = a'P \quad (2.29)$$

O ILS apresenta como principal vantagem o fato de que podem ser utilizadas amostras com misturas complexas e, como desvantagens, a dificuldade na seleção do número de onda (esta seleção está limitada ao número de amostras utilizadas na calibração).<sup>52</sup>

### 2.2.1.3 PCR

O método da regressão dos componentes principais utiliza as variações espectrais para calcular as equações de calibração. Como as variações mais significativas no conjunto de calibração são as mudanças no espectro relacionadas às diferentes concentrações das amostras, é possível calcular um conjunto que represente as mudanças nas absorvâncias em todo o espectro. Essas variações são conhecidas como autovetores (componentes principais ou fatores) e as constantes utilizadas para multiplicar os espectros são conhecidas como *scores* (pesos).

Uma das formas de calcular os autovetores do espectro é através do método de análise dos componentes principais (PCA). Este modelo foi introduzido na química na década de 1960 e consiste em um processo de simplificação dos dados, que torna possível encontrar relações entre objetos. O PCA apresenta como vantagens a detecção de *outliers* (amostras que não respondem bem ao modelo de calibração) e a possibilidade de classificação e predição de resultados.<sup>54</sup>

O PCA é basicamente um processo de eliminação que permite criar um conjunto de autovetores que representem as mudanças comuns a todos,

geralmente os dados são centrados na média. Quando os dados são processados pelo método são criadas duas matrizes principais, os autovetores e os *scores*. A expressão para a matriz se reduz a:

$$A = SF + E_A \quad (2.30)$$

Onde **A** é a matriz ( $n \times p$ ) de absorbâncias espectrais, **S** é a matriz ( $n \times f$ ) dos valores de *score* para cada espectro e **F** uma matriz ( $f \times p$ ) dos autovetores. **E<sub>A</sub>** é a matriz de resíduos espectrais. Neste caso **n** = número de espectros, **p** = número de comprimentos de onda selecionados para a calibração e **f** = número de fatores.<sup>52</sup>

A regressão dos componentes principais (PCR) combina a análise do componente principal (PCA) com o método ILS, de forma a criar um modelo quantitativo para amostras complexas. Sua principal vantagem é não requerer seleção do comprimento de onda e sua desvantagem é requerer um grande número de amostras para um modelo robusto.<sup>53</sup>

#### 2.2.1.4 PLS

O método da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) vem ganhando destaque nos últimos anos, pois apresenta muitos benefícios. Os algoritmos PCR e PLS são parecidos, pois ambos utilizam técnicas de decomposição espectral, mas no PLS a decomposição espectral é realizada de outra forma, pois este método considera a informação das concentrações das amostras de calibração na decomposição, o que resulta em pesos maiores para espectros com concentrações do analito mais altas e dois conjuntos de vetores e *scores*, um para os dados espectrais e outro para as concentrações. Os passos de decomposição ocorrem simultaneamente e como resultado as equações do modelo são mais complexas que as de PCR.<sup>55</sup>

A quantidade adequada de componentes principais ou fatores pode ser analisada pelo cálculo do PRESS (*Prediction Residual Error Sum of Squares* - soma dos quadrados dos resíduos dos erros de predição) para cada fator possível. O PRESS é calculado a partir da construção de um modelo de calibração com um determinado número de fatores. O modelo elaborado é

usado para a determinação da concentração em amostras conhecidas. A soma do quadrado das diferenças entre as concentrações obtidas no modelo e a concentrações conhecidas é dada pela equação (2.31):

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (Cp_{i,j} - C_{i,j})^2 \quad (2.31)$$

Onde  $n$  é o número de amostras usadas na calibração,  $m$  é o número de componentes da amostra,  $Cp$  é a matriz das concentrações obtidas pelo modelo e  $C$  é a matriz das concentrações conhecidas dos componentes da amostra.

As vantagens do PLS são que ele associa a cobertura espectral completa do CLS com a predição do ILS, as calibrações são em geral mais robustas, podendo ser utilizado em misturas complexas. Como desvantagem pode-se citar a necessidade de uma adequada seleção das amostras de calibração, pois estas não devem apresentar colinearidade em suas propriedades.<sup>55</sup>

### 2.2.2 Validação cruzada

Na validação cruzada de um modelo de calibração, uma amostra, ou mais de uma, são retiradas do conjunto das amostras de calibração. Os modelos de calibração são então elaborados com as amostras remanescentes para diferentes números de componentes principais, com a concentração da amostra que foi retirada determinada em cada modelo. Os valores das concentrações obtidas pelos modelos são usados para o cálculo do PRESS de acordo com a equação (2.31). Esse processo é repetido até que todas amostras tenham suas concentrações determinadas. O modelo final é aquele que apresenta menor valor de PRESS com um determinado número de componentes principais<sup>53</sup>.

### 2.2.3 Validação por grupo de teste

Um novo conjunto de amostras é utilizado para validar um modelo de calibração. Neste caso, as amostras que compõem o grupo de teste são diferentes daquelas usadas na calibração, o que possibilita maior confiança em



relação ao nível de exatidão e à estabilidade do modelo com amostras desconhecidas. Os espectros das amostras do grupo de teste devem ser obtidos com os mesmos parâmetros dos obtidos para calibração.

## **2.2.4 Pré-processamento de dados**

Existem diversos tipos de pré-processamento de dados, que tem como objetivo a melhora do modelo de calibração. Neste trabalho foram utilizados: a primeira derivada dos espectros das amostras de calibração e a normalização vetorial.<sup>53</sup>

### **2.2.4.1 Primeira derivada**

O uso da derivada como pré-processamento apresenta como vantagem remover os efeitos da linha de base dos espectros que varia dependendo das condições de obtenção do espectro, tal como variação de temperatura, etc.

A primeira derivada mede a inclinação da curva e não é afetada pelos efeitos provocados pela mudança da linha de base. A forma como o cálculo da primeira derivada é realizado depende do algoritmo utilizado.

O uso da derivada como pré-processamento dificulta a interpretação dos espectros, já que os mesmos representam, no caso da análise de componentes principais, as variações mais relevantes nas amostras de calibração.

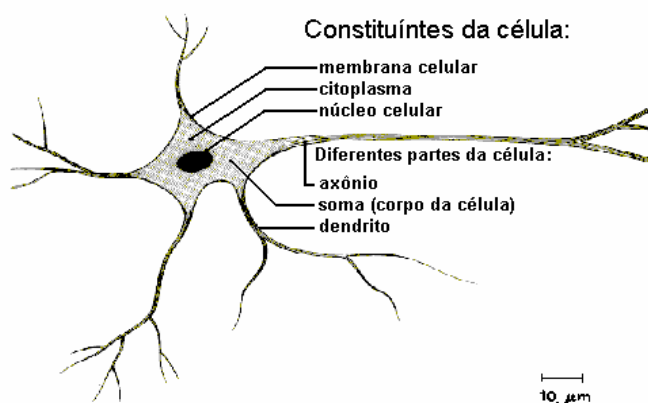
### **2.2.4.2 Normalização vetorial**

Na normalização vetorial, a média dos espectros é calculada e em seguida é subtraída dos espectros individuais. Esses espectros individuais são então divididos pela raiz quadrada da soma dos quadrados dos valores obtidos na subtração. Apresenta como principal vantagem reduzir as diferenças entre medidas de uma mesma amostra.

## 2.2.5 Redes Neurais Artificiais

As redes neurais artificiais (ANN, do inglês: *Artificial Neural Network*) são técnicas computacionais baseadas em um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes que adquirem conhecimento através da experiência. São uma tentativa de reproduzir a operação lógica do cérebro humano usando uma coleção de neurônios artificiais.

O sistema nervoso é formado por um sistema extremamente complexo de neurônios. O neurônio biológico é constituído pelo corpo do neurônio (soma), os dendritos e o axônio. Os dendritos têm como função receber as informações oriundas de outros neurônios e conduzi-las até o corpo celular, onde a informação é processada e são gerados novos impulsos, que passam através do axônio aos neurônios seguintes. O ponto onde existe um contato entre o axônio e o dendrito de outro neurônio é conhecido como sinapse. É pelas sinapses que os nodos se unem funcionalmente, formando as redes neurais. As sinapses controlam o fluxo de informação entre os nodos da rede neural. O efeito das sinapses é variável e esta variação proporciona ao neurônio capacidade de adaptação.<sup>56</sup> A Figura 2.4 mostra um neurônio típico de um córtex humano:



**Figura 2.4** Esquema dos constituintes da célula neural- retirado da ref. [57]

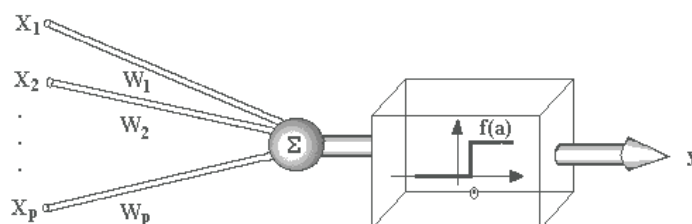
Um neurônio artificial é uma estrutura lógico-matemática que procura apresentar a forma, o comportamento e as funções de um neurônio biológico. Assim sendo, os dendritos foram substituídos por entradas cujas ligações com o corpo celular artificial são realizadas através de elementos chamados pesos,

que simulam a sinapse. Combinando diversos neurônios artificiais pode-se formar a Rede Neural Artificial (ANN). Assim como para as redes neurais biológicas, redes neurais artificiais também são capazes de modificar sua topologia.<sup>58</sup>

Em 1943 um modelo matemático proposto por McCulloch e Pitts iniciou a pesquisa em redes neurais. Esse modelo pode ser definido pela expressão

$$\sum_{i=1}^n X_i w_i$$

descrição matemática resultou em um modelo com  $n$  terminais de entrada (*input*)  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , que representam os dendritos e apenas um terminal de saída (*output*)  $Y$ , representando o axônio. Para imitar o comportamento das sinapses, os terminais de entrada do neurônio têm pesos acoplados  $w_1, w_2, \dots, w_n$  cujos valores podem ser positivos (excitatória) ou negativos (inibitória). O efeito de uma sinapse  $i$  no neurônio seguinte é dado por  $X_i w_i$ . A Figura 2.5 representa o neurônio de McCulloch e Pitts (MCP):



**Figura 2.5** Neurônio de McCulloch e Pitts – retirada da ref. [57]

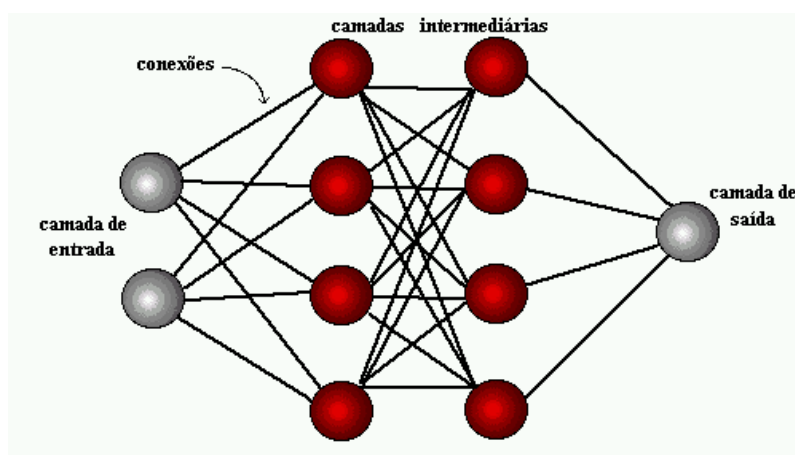
O neurônio biológico dispara se a soma dos impulsos que receber ultrapassar um valor limiar (*threshold*). Analogamente, o corpo do neurônio artificial é estimulado por um mecanismo simples que faz a soma dos valores  $X_i w_i$  recebidos pelo neurônio e decide se o neurônio deve ou não disparar (saída igual a 0 ou 1), comparando esse valor ao *threshold* do neurônio. No modelo MCP, a ativação do neurônio é obtida a partir de uma função de ativação,  $f(a)$ , dependendo da soma ponderada de suas entradas. Na descrição original do modelo MCP a função de ativação é dada pela função de limiar descrita na equação (2.32):

$$\sum_{i=1}^n X_i w_i \geq f(a) \quad (2.32)$$

O modelo MCP original apresentava algumas limitações: redes MCP com uma camada só conseguiam implementar funções linearmente separáveis, pesos negativos eram mais adequados para representar disparos inibidores e o modelo havia sido proposto com pesos fixos. Partindo do modelo original MCP, foram propostos outros modelos que permitem uma saída qualquer, não necessariamente 0 ou 1 e com diferentes funções de ativação.<sup>56</sup>

A arquitetura de uma rede neural artificial é determinada pela maneira que os *outputs* de um neurônio são conectados com os outros neurônios. Em uma arquitetura básica, os neurônios de uma rede são divididos em vários grupos chamados camadas, resultando assim em basicamente duas arquiteturas possíveis: de uma única camada e de multicamadas. Todos os neurônios de uma camada recebem o mesmo valor de peso  $w$ , os quais são modificados durante o treinamento. Os *inputs* recebidos do exterior ou da camada anterior são todos processados simultaneamente pela camada atual. Em uma rede de uma única camada estes *outputs* formam o *output* final da rede; em uma rede multicamada, os *outputs* são transferidos para a camada seguinte, até a última camada.

O número de neurônios em uma camada e o número de camadas em uma rede depende fortemente da aplicação em particular.



**Figura 2.6** Rede Perceptron de multicamadas com 3 camadas ( a camada de entrada não é somada já que não é ativa)-retirada da ref. [57]

As camadas são classificadas em três grupos: camada de entrada, onde os padrões são apresentados à rede; camadas intermediárias ou escondidas, onde é feita a maior parte do processamento através das conexões ponderadas e camada de saída, onde o resultado final é concluído e apresentado.

O treinamento de uma rede neural deve torná-la hábil para informar o *output*  $Y$  predefinido para um *input*  $X$ , ou para ativar qualquer objeto  $X$ .

A Figura 2.6 representa a topologia de uma rede *Perceptron* Multicamadas, que é uma extensão do *Perceptron*, criado por Rosenblatt no final da década de 1950. Seu treinamento se dá pela correção dos pesos  $w$  relativos aos *inputs*  $X$  até que os valores dos *outputs*  $Y$  sejam estatisticamente iguais aos valores esperados.

$$y = H \left( \sum_{i=1}^n w_i x_i - f(a) \right) \quad (2.33)$$

Uma rede neural Perceptron Multicamadas (MLP, do inglês *Multilayer Perceptron*) é dita progressiva (*feedforward*) quando as saídas dos neurônios em qualquer camada se conectam unicamente às entradas dos neurônios da camada seguinte, sem a presença de laços de realimentação. Possui três características distintas:<sup>58</sup>

i) a presença de funções não-lineares, que são representadas por determinadas funções de ativação;

ii) uma ou mais camadas ocultas de neurônios que não fazem parte da entrada ou saída da rede, mas que habilitam a rede a aprender tarefas complexas, extraindo características mais significantes dos padrões de entrada e

iii) alto grau de conectividade, que é determinado pelas sinapses da rede.

A arquitetura utilizada para obtenção dos modelos de calibração baseados em ANN neste trabalho foi a Rede Modular Progressiva (MFN, do inglês *Modular Feedforward Network*), uma classe especial da arquitetura Perceptron multicamadas (MLP). No processo MFN, os *inputs* utilizam MLPs paralelas e recombina seus resultados. Neste caso, as redes modulares não possuem total interconectividade entre suas camadas. Entretanto um número

pequeno de pesos é necessário para uma rede do mesmo tamanho. Neste método o erro na determinação de um grupo independente é monitorado e o treinamento é interrompido quando o erro de predição passa por um mínimo.<sup>34</sup>

# **Capítulo 03**

## **Metodologia e Resultados**

### 3 Metodologia

#### 3.1 Metodologia

O óleo diesel utilizado para a preparação das amostras foi fornecido pela distribuidora Global combustíveis em dois lotes diferentes. Uma alíquota de cada um dos lotes foi analisada para a determinação dos parâmetros físico-químicos segundo as normas da *American Society for Testing and Materials Standards* (ASTM).

##### 3.1.1 Preparo das amostras para realização dos testes físico-químicos.

Usando amostras de diesel (Global), foram preparadas 10 amostras com teores de óleos vegetais ou álcool variando entre 0-5%. Essas amostras foram analisadas para a determinação das seguintes propriedades físico-químicas segundo normas ASTM: viscosidade cinemática, densidade, índice de cetano, temperatura aos 50% da destilação (T50), temperatura aos 85% da destilação e ponto de fulgor. A Tabela 3.1 apresenta as concentrações nestas amostras. As massas foram medidas em balança semi-analítica (Corel BG 400 C/PV,  $\pm 0,001g$ )

**Tabela 3.1** Amostras para realização de testes físico-químicos.

Amostra	Diesel (%)	Óleo de soja (%)	Óleo de mamona (%)	Óleo de dendê (%)	Álcool etílico (%)	Álcool metílico (%)
1	95,990	4,010	0,000	0,000	0,000	0,000
2	99,491	0,000	0,509	0,000	0,000	0,000
3	98,000	0,000	0,000	2,000	0,000	0,000
4	95,440	0,000	1,373	3,583	0,000	0,000
5	95,112	3,089	1,799	0,000	0,000	0,000
6	98,994	0,378	0,000	0,628	0,000	0,000
7	96,996	0,164	1,132	1,708	0,000	0,000
8	96,338	0,000	0,000	0,000	3,662	0,000
9	95,130	0,000	0,000	0,000	0,000	4,870
10	100,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



### 3.1.2 Preparo das amostras binárias

Foram preparadas 125 misturas binárias de diesel/ óleos vegetais nos seguintes conjuntos de amostras de calibração:

- Grupo I - Diesel / Óleo de soja;
- Grupo II - Diesel / Óleo de mamona;
- Grupo III - Diesel / Óleo de dendê;
- Grupo IV - Diesel / Álcool metílico;
- Grupo V - Diesel / Álcool etílico.

As concentrações de óleo vegetal nas amostras variaram de 0 a 5% em massa. Os valores de massa foram medidos em balança analítica (Mettler Toledo,  $\pm 0,0001g$ ). As Tabelas 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 mostram as concentrações das amostras de calibração preparadas.

**Tabela 3.2** Amostras de calibração para a mistura Diesel / óleo de Soja.

Amostra	Diesel (g)	Óleo de soja (g)	Óleo de soja (%)
1s	24,9455	0,0756	0,3021
2s	25,4689	0,1771	0,6906
3s	24,7948	0,2066	0,8264
4s	24,7727	0,2310	0,9239
5s	24,8329	0,2516	1,0030
6s	24,7262	0,2754	1,1015
7s	24,6831	0,3249	1,2992
8s	24,6562	0,3500	1,3997
9s	24,6345	0,3741	1,4959
10s	24,5796	0,4315	1,7252
11s	24,5189	0,4883	1,9526
12s	24,4926	0,5075	2,0300
13s	24,4464	0,5560	2,2238
14s	24,3750	0,6250	2,5000
15s	24,3551	0,6508	2,6026
16s	24,2812	0,7254	2,9008
17s	24,2581	0,7515	3,0048
18s	24,1850	0,8255	3,3006
19s	24,2503	0,9251	3,6746
20s	24,0027	1,0005	4,0015
21s	23,8981	1,1034	4,4133
22s	23,8512	1,1491	4,5963
23s	24,4313	1,2007	4,6844
24s	23,7845	1,2509	4,9965
25s	25,0000	0,0000	0,0000

**Tabela 3.3** Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de Mamona.

<b>Amostra</b>	<b>Diesel (g)</b>	<b>Óleo de mamona (g)</b>	<b>Óleo de mamona (%)</b>
1m	23,8273	1,2509	4,9880
2m	23,7755	1,1787	4,7098
3m	23,7941	1,1611	4,6361
4m	23,7924	1,0757	4,2954
5m	23,7544	1,0270	4,1071
6m	23,7776	1,0121	4,0438
7m	23,7638	0,9756	3,9001
8m	23,8585	0,9430	3,7556
9m	23,7712	0,8512	3,4018
10m	23,7589	0,8041	3,2151
11m	23,7533	0,7565	3,0255
12m	23,7675	0,7256	2,9003
13m	23,7626	0,6506	2,6010
14m	23,7620	0,5790	2,3148
15m	23,7571	0,5198	2,0785
16m	23,7638	0,4554	1,8205
17m	23,7545	0,4088	1,6348
18m	23,7632	0,3325	1,3293
19m	23,7679	0,2727	1,0900
20m	24,4470	0,2564	0,9977
21m	23,7698	0,2422	0,9680
22m	23,7631	0,2166	0,8659
23m	23,7810	0,1418	0,5665
24m	23,7699	0,0593	0,2370
25m	23,7705	0,0000	0,0000

**Tabela 3.4** Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de Dendê.

<b>Amostra</b>	<b>Diesel (g)</b>	<b>Óleo de dendê (g)</b>	<b>Óleo de Dende (%)</b>
1d	23,8989	1,2582	5,0014
2d	23,9012	1,1829	4,7157
3d	23,8721	1,1524	4,6051
4d	23,9716	1,0772	4,3004
5d	23,9984	1,0296	4,1138
6d	24,0067	1,0034	4,0120
7d	24,0289	0,9753	3,9005
8d	24,0928	0,9334	3,7297
9d	24,1731	0,8620	3,4432
10d	24,2177	0,8063	3,2221
11d	24,2719	0,7592	3,0330
12d	24,2859	0,7296	2,9166
13d	24,3699	0,6612	2,6415
14d	24,4287	0,5789	2,3149
15d	24,5270	0,5193	2,0734
16d	24,5810	0,4515	1,8037
17d	24,6553	0,4012	1,6012
18d	24,6929	0,3310	1,3227
19d	24,7432	0,2753	1,1004
20d	24,7518	0,2568	1,0268
21d	24,7843	0,2352	0,9401
22d	24,9567	0,2072	0,8234
23d	24,9060	0,1291	0,5157
24d	24,9707	0,0563	0,2250
25d	25,0510	0,0000	0,0000

**Tabela 3.5** Amostras de calibração para a mistura Diesel /Álcool metílico.

<b>Amostra</b>	<b>Diesel (g)</b>	<b>Álcool metílico (g)</b>	<b>Álcool metílico (%)</b>
1me	24,9835	0,0179	0,0716
2me	24,9263	0,0754	0,3016
3me	24,8757	0,1318	0,5270
4me	24,8245	0,1795	0,7179
5me	24,7739	0,2301	0,9203
6me	24,7283	0,2741	1,0963
7me	24,6731	0,3356	1,3419
8me	24,6315	0,3787	1,5142
9me	24,5730	0,4279	1,7115
10me	24,5260	0,4839	1,9348
11me	24,4883	0,5259	2,1024
12me	24,4279	0,5809	2,3228
13me	24,3886	0,6157	2,4624
14me	24,3334	0,6822	2,7271
15me	24,2740	0,7437	2,9727
16me	24,2293	0,7779	3,1107
17me	24,1729	0,8287	3,3146
18me	24,1326	1,0752	4,2653
19me	24,2249	0,9294	3,6948
20me	24,2749	0,9851	3,8998
21me	23,9898	1,0246	4,0960
22me	23,9258	1,0855	4,3400
23me	23,8750	1,1270	4,5076
24me	23,8337	1,1816	4,7235
25me	23,6283	1,3891	5,5525

**Tabela 3.6** Amostras de calibração para a mistura Diesel / Álcool etílico.

<b>Amostra</b>	<b>Diesel (g)</b>	<b>Álcool etílico (g)</b>	<b>Álcool etílico (%)</b>
1et	25,5520	0,0820	0,3199
2et	24,8854	0,1282	0,5125
3et	24,8208	0,2029	0,8108
4et	24,7364	0,2745	1,0975
5et	24,6302	0,3824	1,5288
6et	24,5444	0,4634	1,8530
7et	24,5607	0,5066	2,0210
8et	24,4663	0,5548	2,2173
9et	24,3979	0,6244	2,4954
10et	24,3100	0,7140	2,8533
11et	24,2458	0,7570	3,0277
12et	24,4076	0,8302	3,2895
13et	24,1222	0,8798	3,5189
14et	24,0827	0,9230	3,6912
15et	24,0488	0,9554	3,8210
16et	24,0587	0,9736	3,8894
17et	24,0235	1,0017	4,0028
18et	23,9844	1,0247	4,0973
19et	23,9417	1,0785	4,3105
20et	23,8978	1,1241	4,4925
21et	23,9116	1,1512	4,5933
22et	23,8348	1,1759	4,7016
23et	23,7883	1,2060	4,8251
24et	23,7913	1,2288	4,9113
25et	23,7537	1,2574	5,0274

### 3.1.3 Preparo das mistura ternárias de diesel / óleos vegetais.

Foram preparadas 75 amostras de calibração contendo uma mistura ternária de diesel com óleo de soja, mamona e dendê. Os conjuntos foram:

- Grupo VI - Diesel / Óleo de soja / Óleo de mamona;
- Grupo VII - Diesel / Óleo de soja/ Óleo de dendê;
- Grupo VIII - Diesel / Óleo de dendê/ Óleo de mamona.

As concentrações de cada componente da mistura foram obtidas de forma aleatória para evitar os efeitos da colinearidade, na faixa de 0 a 5 % de óleo total em massa. As massas foram medidas em balança analítica (Mettler Toledo,  $\pm 0,0001g$ ). Os limites de concentração de cada componente nas amostras são mostrados nas Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9.

**Tabela 3.7** Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de soja / Óleo de mamona.

Amostra	Diesel (g)	Óleo de soja (g)	Óleo de mamona (g)	Óleo de soja (%)	Óleo de mamona (%)	Total de óleos (%)
1sm	24,9163	0,0250	0,0627	0,1000	0,2508	0,3507
2sm	24,8770	0,0746	0,0495	0,2984	0,1980	0,4964
3sm	24,8285	0,1105	0,0685	0,4419	0,2739	0,7158
4sm	24,6629	0,1667	0,1859	0,6664	0,7431	1,4095
5sm	24,6685	0,2499	0,1273	0,9978	0,5083	1,5060
6sm	24,5445	0,1532	0,3016	0,6128	1,2064	1,8193
7sm	24,5056	0,3034	0,1968	1,2133	0,7870	2,0003
8sm	24,4282	0,0553	0,5217	0,2212	2,0864	2,3075
9sm	24,3956	0,3768	0,2319	1,5069	0,9274	2,4344
10sm	24,3788	0,2800	0,3510	1,1196	1,4034	2,5230
11sm	24,3439	0,5206	0,1691	2,0796	0,6755	2,7551
12sm	24,2619	0,1300	0,6237	0,5197	2,4932	3,0129
13sm	24,0946	0,4430	0,4749	1,7711	1,8987	3,6698
14sm	24,1238	0,2614	0,6255	1,0452	2,5009	3,5461
15sm	24,1202	0,8570	0,1007	3,4174	0,4015	3,8189
16sm	26,1007	0,2508	0,7558	0,9252	2,7882	3,7134
17sm	23,9538	0,7830	0,2650	3,1318	1,0599	4,1917
18sm	23,9349	0,4859	0,5898	1,9428	2,3582	4,3010
19sm	23,8968	0,6558	0,4676	2,6211	1,8689	4,4900
20sm	23,8984	0,1473	1,0053	0,5880	4,0130	4,6010
21sm	23,8254	0,9745	0,2004	3,8980	0,8016	4,6995
22sm	23,8143	0,1580	1,0521	0,6314	4,2043	4,8357
23sm	24,5373	1,1850	0,0583	4,5965	0,2261	4,8226
24sm	23,7636	0,0284	1,2160	0,1136	4,8624	4,9760
25sm	25,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Tabela 3.8** Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de soja / Óleo de dendê.

Amostra	Diesel (g)	Óleo de soja (g)	Óleo de dendê (g)	Óleo de soja (%)	Óleo de dendê (%)	Total de óleos (%)
1sd	23.8634	0.5923	0.6666	2.3577	2.6534	5.0111
2sd	23.7926	0.6122	0.6124	2.4471	2.4479	4.8950
3sd	23.8369	0.6200	0.5778	2.4766	2.3080	4.7846
4sd	23.8903	0.5420	0.5871	2.1663	2.3466	4.5129
5sd	23.9882	0.5611	0.5303	2.2373	2.1145	4.3517
6sd	23.9660	0.5517	0.5023	2.2050	2.0076	4.2126
7sd	24.0134	0.4714	0.5344	1.8842	2.1360	4.0201
8sd	24.0905	0.4743	0.5069	1.8918	2.0218	3.9136
9sd	24.0955	0.4964	0.4307	1.9838	1.7212	3.7051
10sd	24.1582	0.4962	0.3891	1.9814	1.5537	3.5350
11sd	24.1707	0.4025	0.4453	1.6088	1.7799	3.3887
12sd	24.2321	0.4006	0.3812	1.6015	1.5240	3.1255
13sd	24.2522	0.3583	0.4086	1.4321	1.6332	3.0653
14sd	24.3109	0.3714	0.3436	1.4841	1.3730	2.8570
15sd	24.3830	0.3912	0.2421	1.5638	0.9678	2.5315
16sd	24.4433	0.1937	0.3815	0.7742	1.5249	2.2991
17sd	24.4829	0.2499	0.2805	0.9991	1.1214	2.1205
18sd	24.5440	0.2503	0.2279	1.0003	0.9108	1.9111
19sd	24.6033	0.2116	0.2164	0.8453	0.8645	1.7099
20sd	24.6525	0.1574	0.2041	0.6292	0.8159	1.4452
21sd	24.7025	0.1873	0.1300	0.7486	0.5196	1.2682
22sd	24.7590	0.1052	0.1514	0.4205	0.6052	1.0258
23sd	24.8319	0.1122	0.0802	0.4484	0.3205	0.7689
24sd	24.9115	0.0837	0.0256	0.3345	0.1023	0.4368
25sd	25.0510	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

**Tabela 3.9** Amostras de calibração para a mistura Diesel / Óleo de dendê / Óleo de mamona.

<b>Amostra</b>	<b>Diesel (g)</b>	<b>Óleo de dendê (g)</b>	<b>Óleo de mamona (g)</b>	<b>Óleo de dendê (%)</b>	<b>Óleo de mamona (%)</b>	<b>Total de óleos (%)</b>
1dm	23.7496	0.6563	0.6196	2.6225	2.4759	5.0984
2dm	23.8381	0.5787	0.6088	2.3124	2.4327	4.7451
3dm	23.8753	0.5536	0.5996	2.2119	2.3957	4.6075
4dm	23.9506	0.5810	0.4953	2.3215	1.9791	4.3006
5dm	23.9951	0.5017	0.5360	2.0042	2.1412	4.1454
6dm	24.0555	0.4814	0.5399	1.9197	2.1530	4.0727
7dm	24.0601	0.5011	0.4904	2.0003	1.9576	3.9578
8dm	24.1049	0.4794	0.4530	1.9147	1.8093	3.7240
9dm	24.2181	0.3544	0.5080	1.4130	2.0255	3.4385
10dm	24.2053	0.4305	0.3745	1.7213	1.4974	3.2187
11dm	24.2589	0.3550	0.4100	1.4186	1.6384	3.0571
12dm	24.2932	0.2532	0.4784	1.0118	1.9117	2.9235
13dm	24.3875	0.3567	0.3083	1.4238	1.2306	2.6544
14dm	24.4330	0.2502	0.3352	1.0001	1.3398	2.3399
15dm	24.5286	0.2764	0.2274	1.1042	0.9084	2.0126
16dm	24.5692	0.2036	0.2474	0.8137	0.9888	1.8025
17dm	24.6132	0.2257	0.1761	0.9023	0.7040	1.6062
18dm	24.6947	0.1756	0.1602	0.7015	0.6400	1.3416
19dm	24.7533	0.1022	0.1729	0.4083	0.6908	1.0992
20dm	24.7592	0.1845	0.0686	0.7376	0.2743	1.0119
21dm	24.7917	0.1518	0.0806	0.6066	0.3221	0.9287
22dm	24.8132	0.0757	0.1329	0.3025	0.5311	0.8337
23dm	24.8888	0.0797	0.0463	0.3186	0.1851	0.5037
24dm	24.9450	0.0275	0.0378	0.1100	0.1511	0.2611
25dm	25.0510	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000





### 3.2 Realização das análises físico-químicas

As análises físico-químicas das amostras foram realizadas segundo as normas ASTM recomendadas pela portaria nº 310 da ANP. A Tabela 3.11 apresenta os testes realizados e os equipamentos utilizados.

**Tabela 3.11** Testes físico-químicos e equipamentos utilizados.

Teste	Norma ASTM	Equipamento
Densidade	D 4052	Densímetro digital DMA-35n
Viscosidade	D 445	Banho viscosimétrico HVB 483- Herzog
Índice de cetano	D 4737	não se aplica
Ponto de Fulgor	D 93	Ponto de fulgor manual- Pensky-Martens
T50	D 86	Destilador automático HDA 627 - Herzog
T85	D 86	Destilador automático HDA 627 - Herzog

### 3.3 Obtenção dos espectros FT-Raman

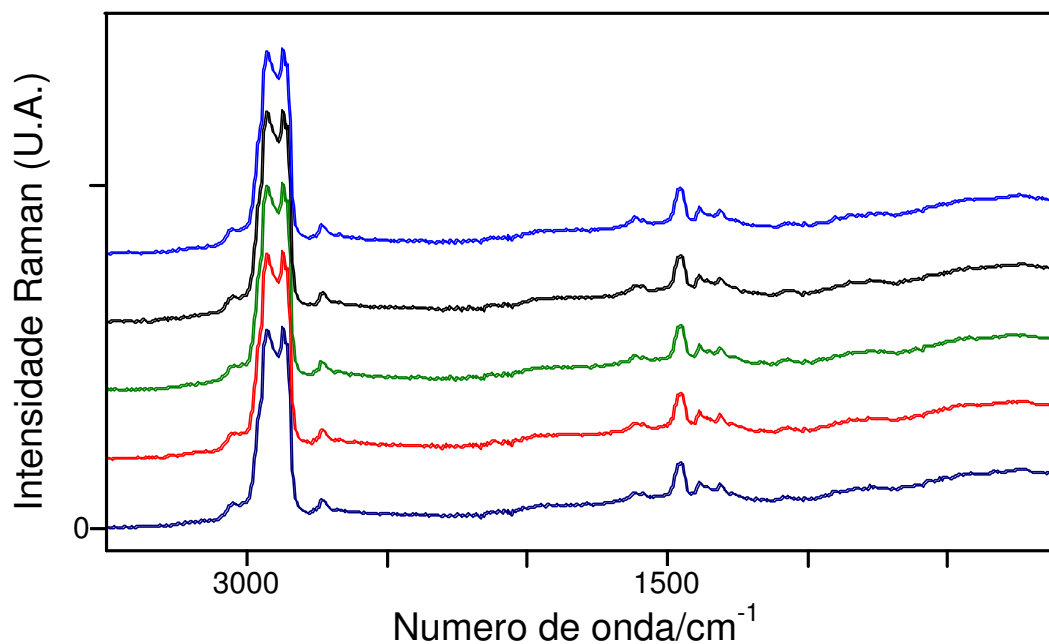
Os espectros foram obtidos em um interferômetro Equinox 55 da Bruker equipado com um detector de Ge resfriado por nitrogênio líquido. Foi utilizada uma cubeta de quartzo com geometria de retroespalhamento de 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram normalizados usando como padrão externo o hexacloro-1,3-butadieno.

Para cada amostra de calibração foi adquirido um espectro do padrão externo logo após o espectro da amostra correspondente, sob as mesmas condições e foram normalizados utilizando a intensidade da banda do padrão externo em  $1611\text{ cm}^{-1}$ .

Os parâmetros das medidas das intensidades nos espectros Raman foram:

- Potência do laser = 250 mW;
- Resolução =  $4\text{ cm}^{-1}$ ;
- Número de interferogramas = 128;
- Faixa de número de onda registrada = 100 a  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 3.1 apresenta espectros FT-Raman para um conjunto de cinco amostras utilizadas no conjunto de calibração.



**Figura 3.1** Espectros FT-Raman de um conjunto de cinco amostras de Diesel/Óleos vegetais. ( Amostras com 0%, 2,12%,3,24%, 4,07% e 5,03% de misturas do grupo IX)

### 3.3.1 Variação da resolução espectral

Foram obtidos espectros FT-Raman de um dos grupos de amostra, com diferentes resoluções para avaliação da influência da resolução espectral na construção dos modelos de calibração por PLS. O número de varreduras manteve-se fixo em 128 e as resoluções espectrais nominais foram: 4,0, 8,0, 16,0, 32,0 e 64,0  $\text{cm}^{-1}$ .

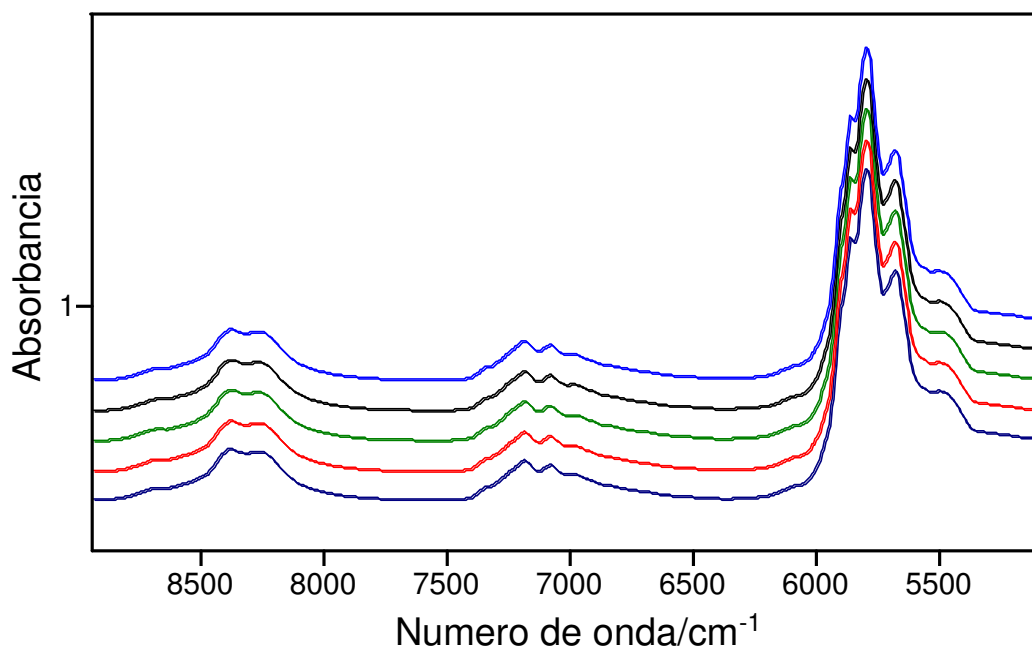
### 3.4 Obtenção dos espectros FT-NIR

Os espectros FT-NIR das amostras foram obtidos em triplicata em um interferômetro Equinox 55 da Bruker equipado com sonda de imersão (transflectância) com 2 mm de caminho óptico usando um detector de Ge. O ar foi usado como referência. Os parâmetros utilizados para a aquisição são apresentados abaixo:

- Resolução = 8  $\text{cm}^{-1}$ ;

- Número de interferogramas = 16;
- Faixa de número de onda registrada = 4000 a 15000  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 3.2 apresenta espectros FT-NIR para um conjunto de cinco amostras utilizadas no conjunto de calibração.



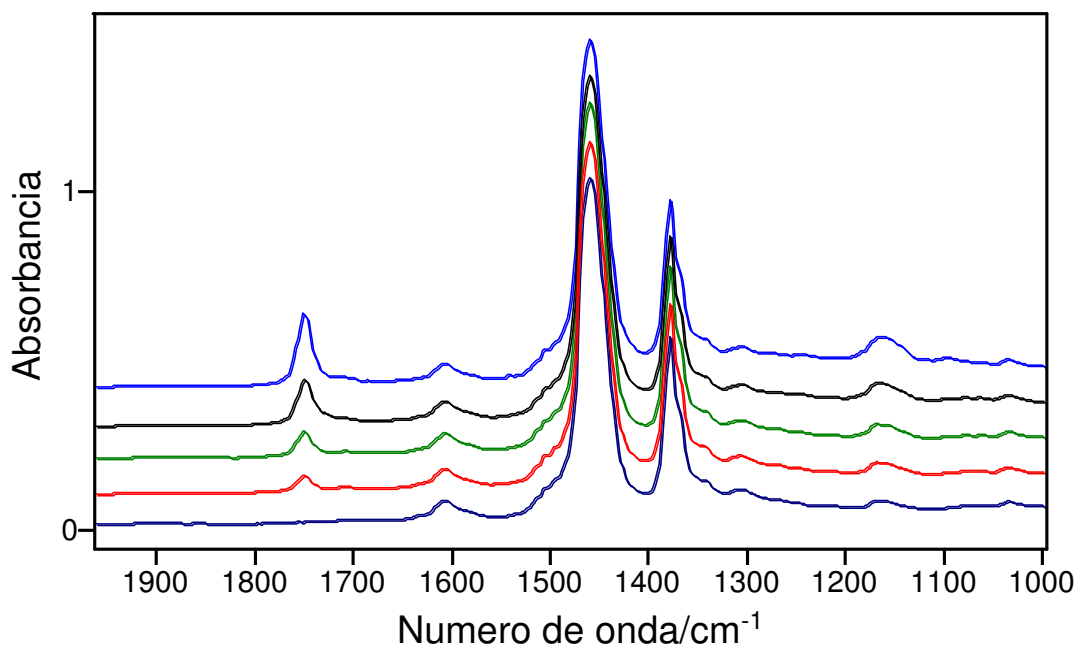
**Figura 3.2** Espectros FT-NIR de um conjunto de cinco amostras de Diesel/Óleos vegetais. ( Amostras com 0%, 2,12%,3,24%, 4,07% e 5,03% de misturas do grupo IX)

### 3.5 Obtenção dos espectros FT-IR

Os espectros FT-IR das amostras foram obtidos no mesmo equipamento que descrito anteriormente, em triplicata, utilizando uma célula de ATR horizontal de 7 cm de comprimento (10 reflexões) da *Pike technologies*, que cobre as regiões de 650- 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando um detector DTGS.

- Resolução = 4  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Número de interferogramas = 32;
- Faixa de número de onda registrada = 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 3.3 apresenta espectros FT-IR para um conjunto de cinco amostras utilizadas no conjunto de calibração.



**Figura 3.3** Espectros FT-IR de um conjunto de cinco amostras de Diesel/Óleos vegetais. ( Amostras com 0%, 2,12%,3,24%, 4,07% e 5,03% de misturas do grupo IX)

### 3.5.1 Variação da resolução espectral

Foram obtidos espectros FT-IR de um dos grupos de amostra, com diferentes resoluções para avaliação da influência da resolução espectral na construção dos modelos de calibração por PLS. O número de interferogramas acumulados manteve-se fixo em 32 e as resoluções espectrais nominais foram: 4,0, 8,0, 16,0, 32,0 e 64,0  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6 Seleção da faixa espectral para elaboração dos modelos

A escolha da faixa espectral a ser utilizada na elaboração dos modelos por PLS, FT-Raman, FT-NIR e FT-IR foi baseada na distribuição espectral do desvio-padrão do conjunto de espectros das amostras utilizadas na calibração. A distribuição espectral do desvio-padrão do conjunto de espectros indica quais regiões espectrais sofrem mais variações e são mais representativas da variabilidade encontrada nas amostras de calibração.

A distribuição espectral da incerteza relativa da absorvância ( $S(A)/A$ ) foi utilizada para selecionar as regiões com as melhores relações sinal/ruído para os modelos FT-NIR e FT-IR, que é equivalente a incerteza relativa da concentração (olhar Ref. [59]). Para o modelo PLS/FT-Raman foi utilizado procedimento similar ( $S(R)/R$ ).

A escolha das regiões espectrais utilizadas na construção dos modelos de Redes Neurais foi baseada no espectro do desvio-padrão da primeira derivada do conjunto de espectros das amostras usadas na calibração. Este procedimento foi adotado para as três técnicas espectroscópicas. Embora modelos baseados em ANN possam apresentar boas respostas para sistemas não lineares, os resultados obtidos por ANN no LMC mostram que os números de onda com absorvâncias superiores à unidade contribuem para uma degradação da exatidão dos valores preditos pelos modelos (FTIR e FTNIR).<sup>34,39</sup> Na construção do modelo ANN/FT-Raman a região compreendida entre 1900 e 2400  $\text{cm}^{-1}$  foi descartada devido à interferência de vapor d'água.

### **3.6.1 Elaboração dos modelos de calibração**

Foram elaborados 10 modelos de calibração por PLS para cada técnica espectroscópica, um modelo por PCR e um modelo de calibração utilizando Redes Neurais Artificiais (ANN). Foram elaborados 5 modelos de calibração por PLS com o conjunto de amostras Diesel/ Óleo de soja/ Óleo de mamona/ Óleo de dendê para verificar a influência da variação da resolução espectral nos modelos PLS/ FT-Raman e PLS/FT-IR.

#### **3.6.1.1 FT-Raman, FT-NIR e FT-IR**

Foram elaborados 10 modelos de calibração por PLS:

- Grupo I - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Óleo soja;
- Grupo II - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Óleo de mamona;
- Grupo III - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Óleo de dendê;
- Grupo IV - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Álcool metílico;
- Grupo V - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Álcool etílico;

- Grupo VI - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Óleo soja/ Óleo de mamona;
- Grupo VII - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Óleo soja/ Óleo de dendê;
- Grupo VIII - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Óleo dendê/ Óleo de mamona;
- Grupo IX - Para 25 amostras com a mistura Diesel / Óleo soja/ Óleo de mamona / Óleo de dendê;
- Grupo X - Para 175 amostras com as misturas binárias, ternárias e quaternária Diesel / Óleos vegetais ( Grupos I-III, VI-IX).

O Grupo X, que continha todas as misturas Diesel/ Óleos vegetais foi utilizado na elaboração dos modelos de calibração por PCR e dos modelos baseados em Redes Neurais Artificiais.

A validação cruzada foi utilizada para a elaboração dos modelos de calibração PLS/FT-Raman, PLS/FT-NIR e PLS/FT-IR em todos os conjuntos com 25 amostra de diesel / Óleos vegetais ou álcoois (grupos I a IX) pois o número de amostras desses conjuntos não é suficiente para a utilização da validação por grupo de teste. A validação cruzada foi realizada com a retirada de uma amostra por ciclo.

Para a elaboração dos modelos PLS, utilizando as 175 amostras de diesel/ Óleos vegetais (Grupo X), foram realizadas a validação cruzada e a validação por grupo de teste. A validação por grupo de teste neste caso tem por objetivo a comparação com os modelos obtidos para o grupo utilizando modelos PCR e ANN, onde a validação foi feita por grupo de teste.

Os pré-processamentos utilizados nos modelos por PLS foram:

- 1) Sem pré-processamento,
- 2) Primeira derivada,
- 3) Normalização vetorial.

### **3.6.1.2 Variação da resolução espectral**

Foram construídos 5 modelos de calibração por PLS para os espectros obtidos por FT-Raman e 10 modelos PLS para os espectros obtidos por FT-IR.

- Para 25 amostras com a mistura diesel / óleo soja/ óleo de mamona/ óleo de dendê

### 3.7 Recursos computacionais

#### 3.7.1 Softwares utilizados

O *software* Opus<sup>NT</sup> versão 3.1 foi utilizado para a aquisição dos espectros FT-Raman, FT-NIR e FT-IR e para a elaboração dos modelos de calibração PLS com o aplicativo Quant 2 (PLS1) incluído no Opus<sup>NT</sup>.

O *software* Grams/AI versão 7.0 da Termo Galactic foi utilizado para a edição dos espectros. Os modelos PCR foram obtidos com o mesmo *software*, através do aplicativo PLS plusQ.

Os modelos de calibração ANN foram obtidos utilizando o *software* Neurosolutions 4.0 da NeuroSolutions utilizando uma arquitetura *Modular Feedforward Network* (MFN).

### 3.8 Avaliação dos modelos de calibração

Para comparação dos modelos de calibração obtidos pelas diferentes técnicas espectroscópicas e ferramentas quimiométricas foi realizado o teste-F, que consiste em um teste estatístico de comparação entre duas variâncias e pode ser calculado pela expressão:

$$F = \frac{s_a^2}{s_b^2} \quad (3.1)$$

Se  $F_{exp} > F_{teo}$  -  $s_a$  é estatisticamente diferente de  $s_b$ .

Se  $F_{exp} \leq F_{teo}$  - não há diferença significativa entre  $s_a$  e  $s_b$

Nas tabelas para o teste-F disponíveis não foi encontrado o valor para 54 graus de liberdade, uma vez que foram utilizadas 55 amostras no conjunto de validação. Sabendo que, com 95% de confiança, o valor teórico para 60 graus de liberdade é de 1,53 e para 50 graus de liberdade é 1,58, é possível inferir que o valor para 54 graus de liberdade, com 95% de confiança, estará contido no intervalo entre 1,53-1,58. Portanto, para valores acima ou abaixo do intervalo pode-se concluir, seguindo-se a metodologia tradicional, se a hipótese será aceita ou rejeitada.<sup>60</sup>



Outro teste estatístico realizado foi o cálculo do coeficiente de variação (CV), que serve para comparar a homogeneidade entre diferentes grupos, comparando o tamanho do desvio-padrão relativamente à média. Este pode ser calculado pela expressão:

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \quad (3.2)$$

É usual considerar que se  $CV > 25\%$  existe um alto grau de dispersão relativa e uma pequena representatividade do valor médio. Com  $CV < 25\%$ , a média será tanto mais representativa quanto menor o valor de CV, mas o máximo ideal para o coeficiente de variação depende da sua aplicação. Quanto menor o CV mais homogêneos são os dados.

### 3.9 Resultados

#### 3.9.1 Testes Físico-Químicos

Os resultados dos testes físico-químicos e os limites estabelecidos pela portaria 310 da ANP são apresentados na Tabela 3.12.

**Tabela 3.12** Resultados dos testes físico-químicos e limites estabelecidos pela portaria 310 da ANP.

Amostra	Densidade (20° Kg/L) ASTM 4052	Viscosidade (cSt) ASTM D 445	Índice de cetano ASTM D 4737	Ponto de fulgor(°C) ASTM D 93	T50 (°C) ASTM D 86	T85 (°C) ASTM D 86
1	854,6	3,4	45,3	51	288,7	364,6
2	851,8	3,3	46,0	62	289,9	362,9
3	854,0	3,3	45,9	50	287,2	365,8
4	852,0	3,7	45,5	56	289,9	363,6
5	856,2	3,7	45,3	58	290,1	362,3
6	853,9	3,4	45,4	60	285,9	364,4
7	854,0	3,4	44,9	54	290,1	368,0
8	860,0	2,6	41,0	59	277,0	361,8
9	849,7	2,9	44,8	57	281,5	363,1
10	853,7	3,3	45,5	50	286,5	365,7
Limites	820,0-865,0	2,5-5,5	Min. 45	Min. 38	245,0-310,0	Até 370

### 3.9.2 FT-Raman

Os parâmetros estatísticos dos modelos PLS/FT-Raman obtidos para a validação cruzada dos grupos de I a X podem ser observados na Tabela 3.13.

**Tabela 3.13** Parâmetros estatísticos para os modelos PLS/FT-Raman obtidos utilizando validação cruzada.

Grupo	Parâmetro (%)	Região espectral (cm <sup>-1</sup> )	Validação		Calibração	
			R <sup>2</sup> (CP)	RMSECV	R <sup>2</sup>	RMSEE
I*	Soja	1279-1329	82,46(3)	0,577	97,89	0,220
		1420-1478				
		2803-3015				
II**	Mamona	1358-1395	75,12(2)	0,578	85,45	0,506
		1430-1478				
		2840-2996				
III*	Dendê	2988-2820	84,51(2)	0,560	87,21	0,474
		1426-1472				
IV*	Metanol	2991-2829	78,01(4)	0,736	98,26	0,23
		1494-1426				
V*	Etanol	2984-2822	97,02(2)	0,264	98,30	0,212
		1487-1447				
		1318-1284				
VI*	Soja	2832-2986	46,24(2)	0,92	65,88	0,791
	Mamona	1485-1426	32,22(1)	0,988	35,658	0,855
	Total		77,24(3)	0,653	87,97	0,527
	Soja	2992-2826	85,94(2)	0,273	95,32	0,169
VII*	Dendê	1427-1462	78,35(2)	0,347	86,91	0,289
		Total	87,34(2)	0,615	91,33	0,457
	Dendê	2998-2815	72,57(3)	0,394	90,76	0,250
VIII*	Mamona	1481-1413	65,23(3)	0,468	86,27	0,323
		Total	71,87(3)	0,806	90,34	0,609
	Soja	2987-2822	14,33(1)	1,01	48,10	0,818
IX*	Mamona	1469-1423	2,86(1)	0,727	38,89	0,602
		Dendê	41,39(1)	0,593	40,58	0,401
	Total	66,42(2)	0,826	88,54	0,516	
X**	Soja	3005-2835	40,13(2)	0,918	47,06	0,943
		Dendê	1650-1481	41,03(2)	0,694	48,70
	Mamona	1420-1291	24,70(2)	1,23	32,78	1,05
Total		54,70(3)	1,00	66,6	0,877	

Pré-processamentos: \*normalização vetorial, \*\*1<sup>a</sup> derivada com 17 pontos de alisamento. Os valores entre parênteses ao lado de R<sup>2</sup> indicam o número de componentes principais selecionado no modelo de calibração.

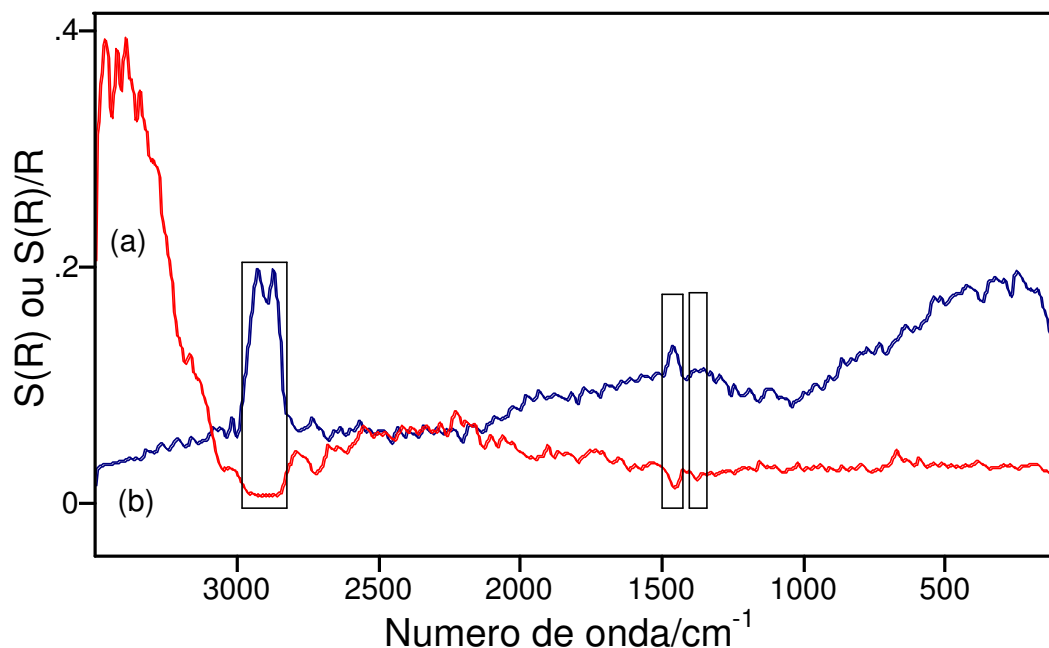
As regiões espectrais selecionadas nos conjuntos de amostras Diesel/Óleos vegetais foram parecidas, houveram apenas algumas mudanças de um conjunto para o outro. Em todos os casos, as regiões selecionadas compreendem o estiramento e a deformação angular da ligação C–H do carbono com geometria  $sp^3$  e também a deformação angular da ligação =C–H.

De acordo com a literatura, as regiões espectrais selecionadas correspondem ao estiramento da ligação C–H  $sp^3$  (ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), as deformações angulares das ligações C–H em carbono  $sp^3$  (entre  $1500$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$ ), a deformações angulares das ligações C–H em carbono  $sp^2$  ( $1345$ - $1230$ ) e modos de estiramento C-H  $sp^2$  (acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>61</sup>

Pode-se observar na Tabela 3.13 que à medida que a mistura torna-se mais complexa há uma diminuição da capacidade de previsão dos modelos, com um aumento nos erros da validação cruzada.

O modelo com o menor erro previsto para a determinação de valores pela validação cruzada variou para cada componente dos grupos de amostra de acordo com o tipo ou ausência de pré-processamento. Os melhores resultados foram obtidos com a normalização vetorial para os grupos de I-IX e com a primeira derivada com 17 pontos de alisamento para o grupo X.

As regiões selecionadas para os modelos de calibração PLS/FT-Raman e PCR/FT-Raman para o Grupo X podem ser observadas na Figura 3.4. Pode-se observar na Figura (a) a distribuição espectral  $S(R)/R$ , onde  $S(R)$  é a distribuição espectral para o desvio-padrão da intensidade de 20 espectros Raman obtidos de uma mesma amostra,  $R$  é a média da intensidade espectral desses mesmos 20 espectros, e (b) a distribuição espectral do desvio padrão da intensidade Raman das 120 amostras utilizadas na calibração. Cabe ressaltar que as regiões selecionadas correspondem a máximos no desvio padrão e a mínimos em  $S(R)/R$ . As regiões com péssima relação sinal/ruído, valores de  $S(R)/R$  elevados, foram descartadas.



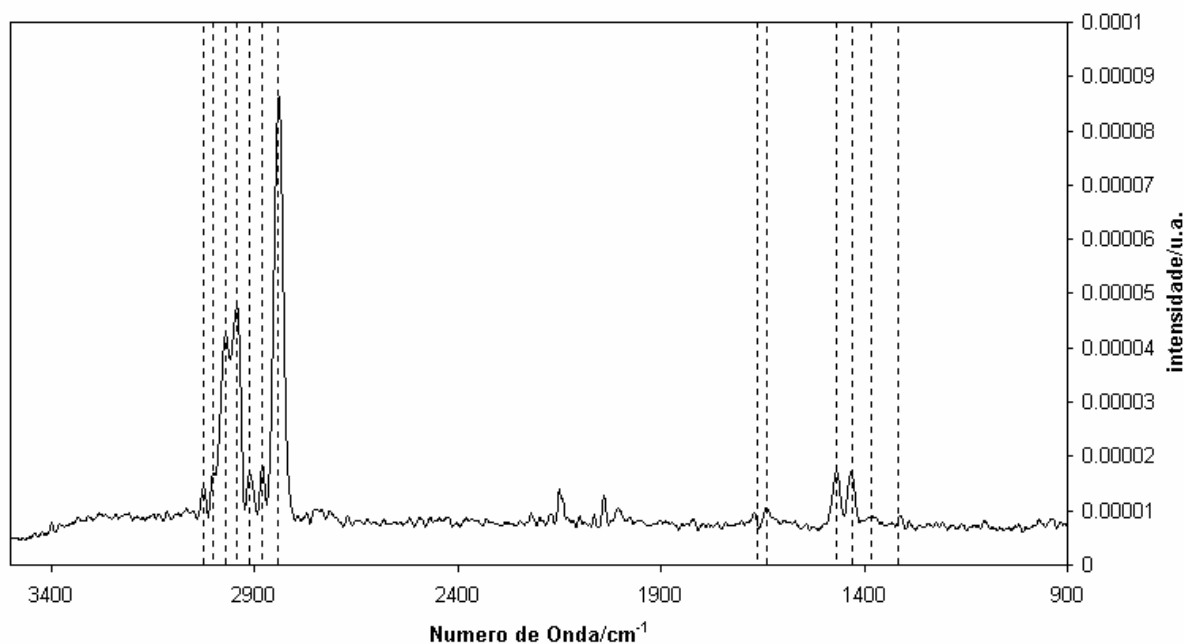
**Figura 3.4** Regiões espectrais selecionadas para o modelo do grupo X (a) Distribuição espectral de  $S(R)/R$  (b) Desvio padrão da intensidade Raman dos 120 espectros correspondentes às amostras usadas na calibração. As distribuições espectrais apresentadas na Figura 3.4 foram manipulados para melhor visualização.

O valor máximo de  $S(R)/R$  utilizado na seleção das regiões para o modelo do grupo X foi de 0,132.

Os números de onda selecionados para construção do modelo ANN/FT-Raman são mostrados na Tabela 3.14 e podem ser observados pelas linhas na Figura 3.5, que representa a distribuição espectral do desvio padrão da primeira derivada dos espectros das amostras utilizadas na calibração. Foram selecionados os números de onda que em que o desvio padrão da primeira derivada dos espectros apresentava picos mais intensos, sendo estes os com maior variação, portando com maior importância para os modelos, lembrando que a região entre 1900 e 2400  $\text{cm}^{-1}$  foi desprezada devido a interferência de vapor d'água.

**Tabela 3.14** Números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-Raman

Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )				
242	660	1381	1663	2942
270	681	1430	2841	2971
351	749	1468	2880	3000
378	1318	1640	2911	3027

**Figura 3.5** Distribuição espectral do desvio padrão da 1ª derivada dos espectros de 120 amostras com os números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-Raman.

Os resultados obtidos pela validação por grupo de teste para o total de óleos do grupo X dos modelos baseados em PCR, PLS e ANN são apresentados na Tabela 3.15. Foram utilizadas 55 amostras (aproximadamente 30%) para validação (grupo de teste) em todos os modelos.

**Tabela 3.15** Parâmetros estatísticos para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-Raman obtidos utilizando validação por grupo de teste.

Ferramenta	Validação		Calibração	
	$R^2$	RMSEP	$R^2$	RMSEE
Quimiométrica				
PCR	59,47(3)	0,604	49,33	1,069
PLS	60,01(3)	0,790	66,60	0,877
ANN	97,85	0,268	98,92	0,221

Com objetivo de comparar os resultados obtidos nos diferentes modelos, realizou-se o teste-F. Os valores do teste-F podem ser observados nas Tabelas 3.16.

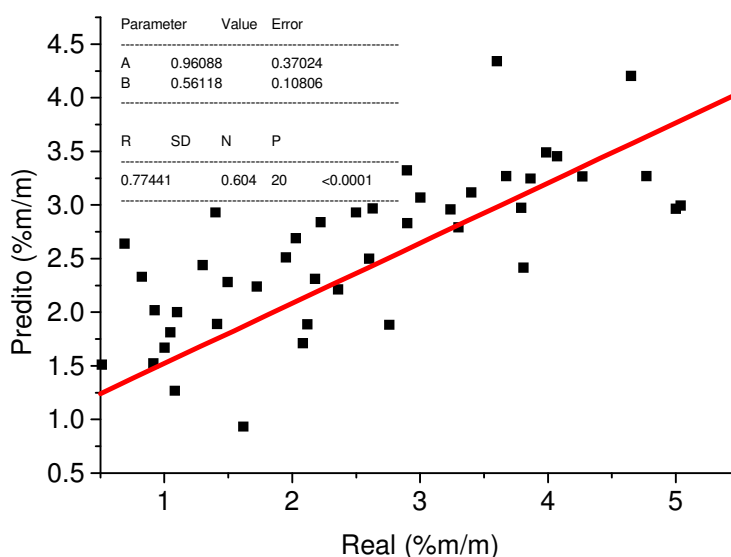
**Tabela 3.16** Comparação entre os modelos PCR, PLS e ANN/FT-Raman.

Ferramenta	RMSEP	Teste-F			
		PCRxPLS	PCRxANN	PLSxANN	Teórico
Quimiométrica					
PCR	0,604				
PLS	0,790	1,71	5,08	8,69	1,53-1,58
ANN	0,268				(95%)

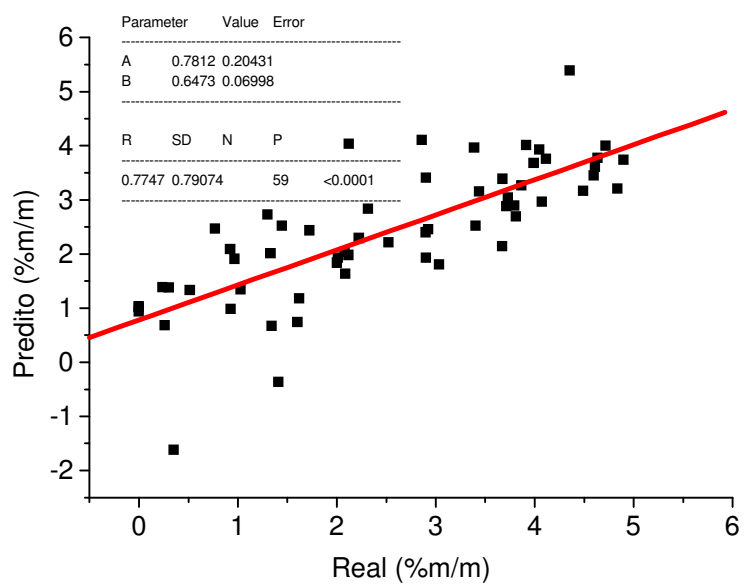
De acordo com os resultados apresentados para o teste-F, todos os modelos são estatisticamente diferentes. O modelo ANN/FT-Raman foi o que apresentou os menores valores de erro de predição, enquanto os outros dois modelos apresentaram erros significativamente maiores.

Santos Jr *et al.* também não obtiveram bons resultados para modelos PLS construídos utilizando espectros FT-Raman para a previsão de parâmetros do óleo diesel. Os melhores resultados foram obtidos com modelos baseados em ANN.<sup>34</sup>

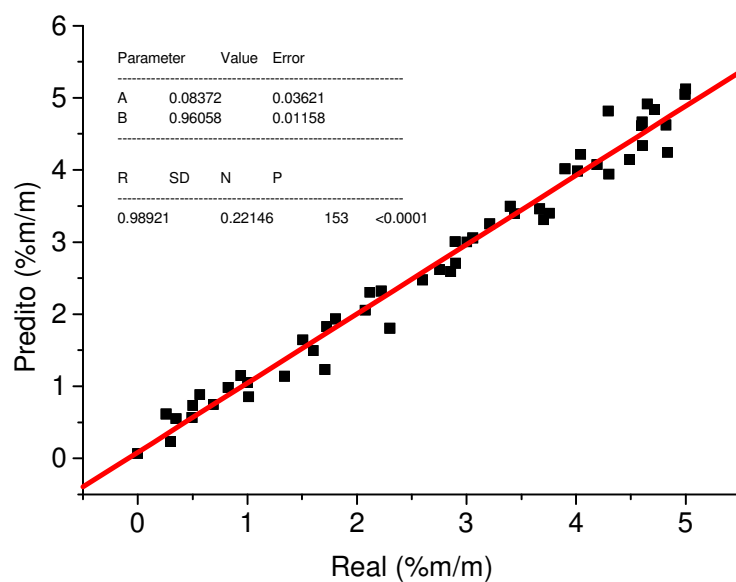
Os gráficos e os parâmetros estatísticos da validação por grupo de teste dos modelos PCR/FT-Raman, PLS/FT-Raman e ANN/FT-Raman são mostrados na nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8.



**Figura 3.6** Validação por grupo de teste para o modelo PCR/FT-Raman.



**Figura 3.7** Validação por grupo de teste para o modelo PLS/FT-Raman.



**Figura 3.8** Validação por grupo de teste para o modelo ANN/FT-Raman.

### 3.9.3 FT-NIR

Os parâmetros estatísticos dos modelos PLS/FT-NIR obtidos para a validação cruzada dos grupos de I a X podem ser observados na Tabela 3.17.

**Tabela 3.17** Parâmetros estatísticos para os modelos PLS/FT-NIR obtidos utilizando validação cruzada.

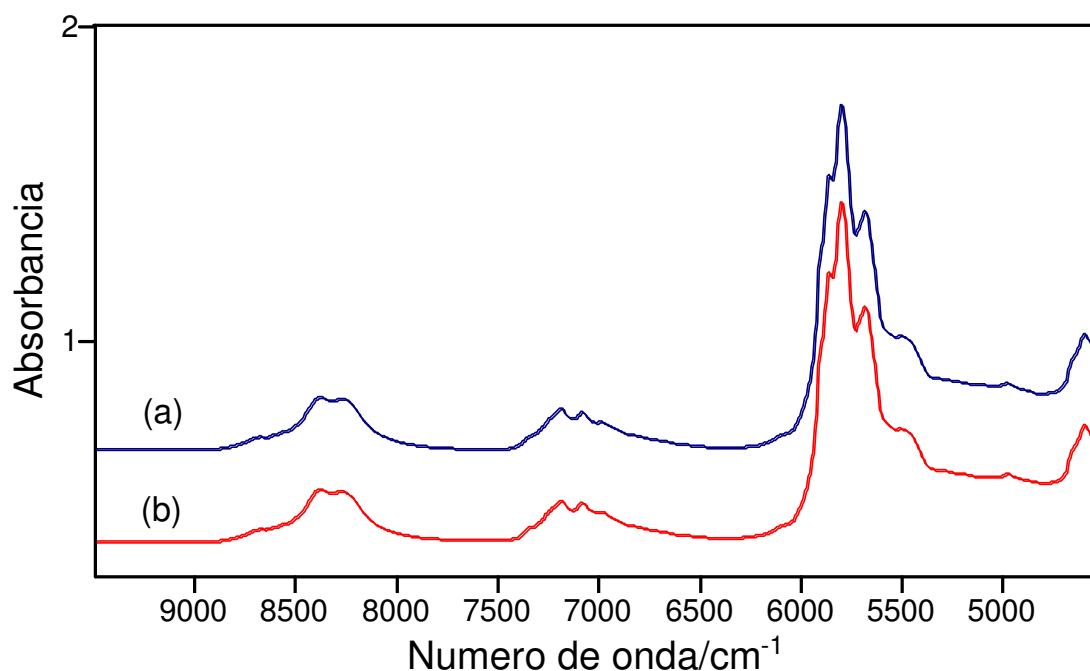
Grupo	Parâmetro (%)	Região espectral (cm <sup>-1</sup> )	Validação		Calibração	
			R <sup>2</sup> (CP)	RMSECV	R <sup>2</sup>	RMSEE
I*	Soja	5905-5746 4767-4609	99,97(5)	0,0257	99,98	0,023
II**	Mamona	7198-6830 5904-5764 5077-4635	99,86(2)	0,055	99,97	0,028
III*	Dendê	5978-5790 4655-4563	99,93(4)	0,040	99,94	0,038
IV**	Metanol	7294-6931 5022-4671	97,68(9)	0,240	98,93	0,175
V*	Etanol	7144-6742 5099-4509	99,57(7)	0,099	99,85	0,063
VI**	Soja	7371-6820	99,55(9)	0,083	99,85	0,052
	Mamona	5967-5716	98,64(9)	0,154	99,57	0,092
	Total	5358-5307	98,29(8)	0,201	99,35	0,132
VII*	Soja	8413-8220	99,54(7)	0,049	99,75	0,038
	Dendê	7444-6820	99,61(8)	0,047	99,75	0,031
	Total	6044-5720	99,95(7)	0,032	99,97	0,024
VIII**	Dendê	8521-8087	97,88(9)	0,110	99,29	0,068
	Mamona	7425-7003	98,12(9)	0,073	99,36	0,068
	Total	6051-5606	98,21(9)	0,203	99,40	0,126
IX*	Soja	7425-6957	99,41(9)	0,083	99,72	0,062
	Mamona	6005-5869	99,90(9)	0,029	99,96	0,020
	Dendê	5801-5674	98,17(7)	0,066	98,80	0,057
X**	Total		99,87(9)	0,052	99,94	0,038
	Soja	8441-8256	99,20(10)	0,110	99,30	0,104
	Dendê	7442-7064	94,85(10)	0,258	95,44	0,246
X**	Mamona	6025-5682	97,59(10)	0,190	97,88	0,180
	Total		97,05(10)	0,225	97,42	0,242

Pré-Processamento: \*Nenhum \*\*Normalização Vetorial (CP)- Número de componentes principais



Em geral, as regiões selecionadas compreendem modos vibracionais harmônicos dos estiramentos das ligações C–H e combinações dos modos vibracionais harmônicos relacionados com as deformações angulares e do estiramento das ligações C-H.

A Figura 3.9 apresenta dois espectros FT-NIR, um de uma amostra Diesel/ Óleos Vegetais e outro de Diesel puro.



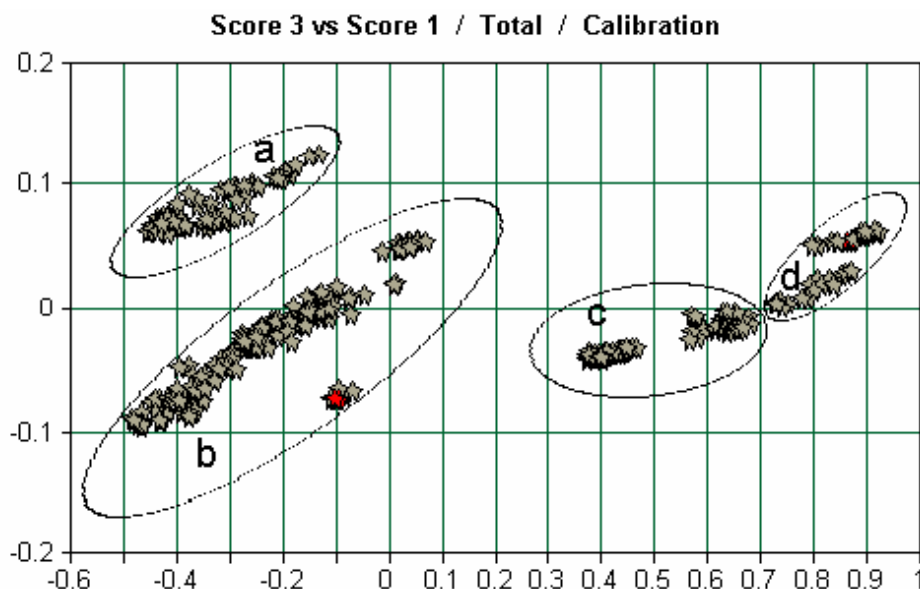
**Figura 3.9** Espectros FT-NIR de uma amostra 4,07% Óleo de soja/Diesel(a) e Diesel puro(b).

Os principais picos que podem ser observados na Figura 3.9 estão na faixa de 4670-4700  $\text{cm}^{-1}$  (combinação entre os modos de estiramento C-H alifático e estiramento C=O), 5550-6000  $\text{cm}^{-1}$  (1ª harmônica do estiramento C-H), 6900-7400 $\text{cm}^{-1}$  (combinação entre os modos deformação angular e estiramento C-H) e 8000-9000  $\text{cm}^{-1}$  (2ª harmônica do estiramento C-H) [39].

Nos modelos Diesel/Álcool (grupos IV e V) foi utilizado o pico localizado na região compreendida entre 5100 – 4500  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuído à combinação dos modos de estiramento e deformação angular OH do álcool <sup>35</sup>.

Apesar de aparentemente não ser possível observar diferenças entre o espectro do Diesel e de misturas de Diesel/Óleos, como pode ser observado na Figura 3.9, as ferramentas quimiométricas utilizadas conseguem separar os componentes das misturas e garantir um modelo com boa previsão de

resultados. A Figura 3.10 apresenta um gráfico da separação dos componentes em diferentes grupos que o modelo PLS/FT-NIR realizou para a calibração do grupo X, onde as letras representam os grupos de misturas que o modelo foi capaz de separar.

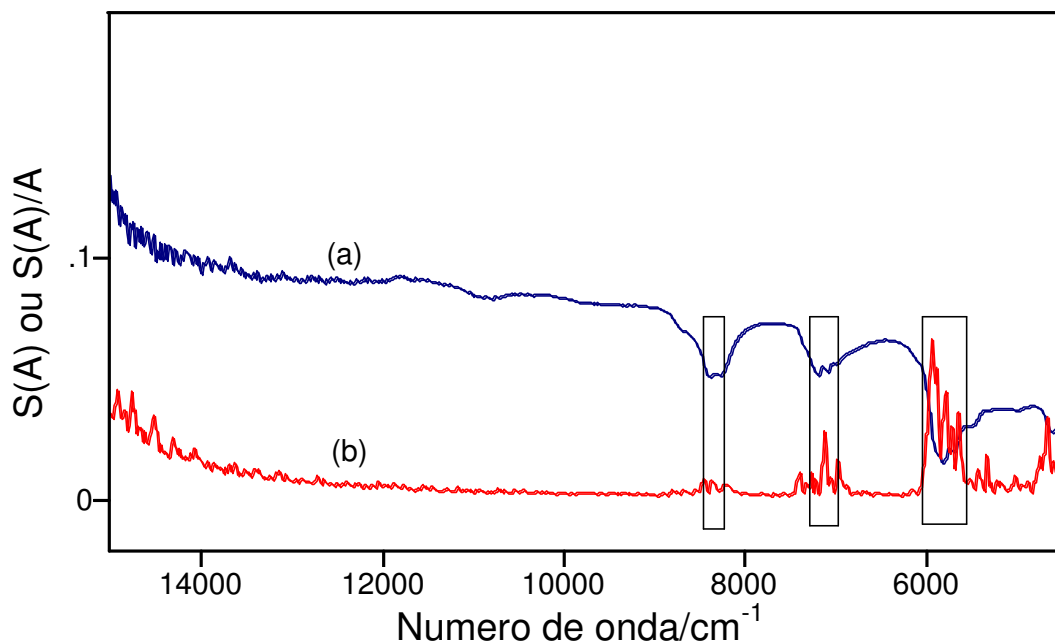


**Figura 3.10** Separação dos componentes da mistura. (a- amostras do grupo I, b- amostras dos grupos IV, V, VI e VII, c- amostras dos grupos II, d- amostras do grupo III).

Pode ser observado na Tabela 3.17 que à medida que as misturas se tornavam mais complexas, ocorreu um aumento significativo nos erros para os valores previstos pela validação cruzada.

As regiões selecionadas para os modelos de calibração PLS/FT-NIR e PCR/FT-NIR para o grupo X podem ser observadas na Figura 3.11, onde (a) e a distribuição espectral  $S(A)/A$ ,  $S(A)$  é a distribuição espectral para o desvio-padrão da absorvância de 20 espectros FT-NIR obtidos de uma mesma amostra,  $A$  é a média da absorvância desses mesmos 20 espectros, e (b) a distribuição espectral do desvio padrão da absorvância dos 360 espectros utilizados na calibração. As regiões selecionadas estão marcadas com retângulos.

As distribuições espectrais apresentadas na Figura 3.11 foram manipuladas para melhor visualização. O valor máximo de  $S(A)/A$  utilizado nos modelos de calibração do grupo X foi 0,0429.

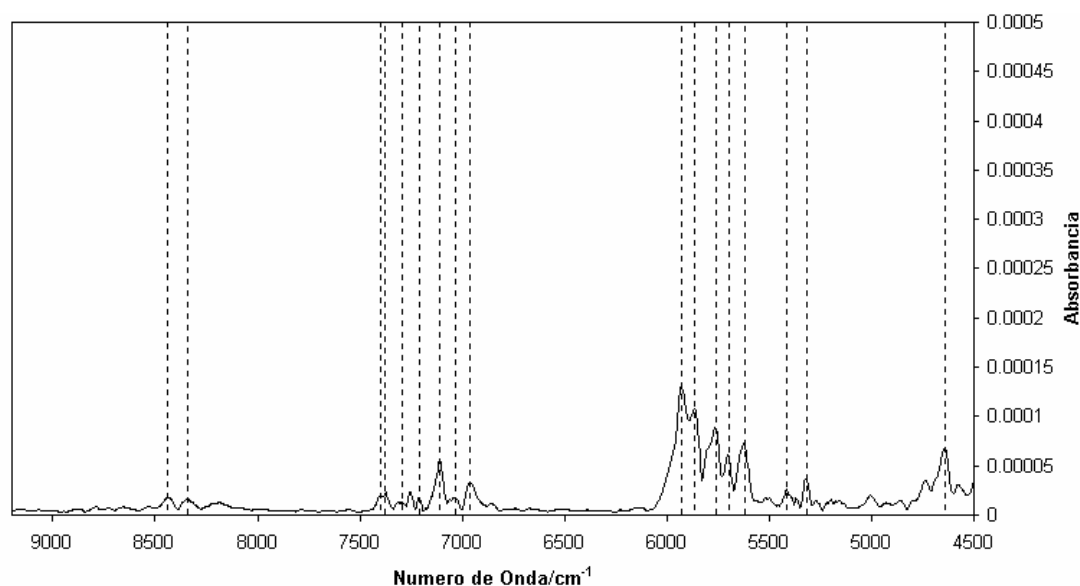


**Figura 3.11** Regiões espectrais selecionadas para o modelo do grupo X (a) Distribuição espectral  $S(A)/A$  (b) Desvio padrão das absorvâncias dos 360 espectros utilizados na calibração.

Os números de onda selecionados para construção do modelo ANN/FT-NIR podem ser observados na Tabela 3.18 e são indicados por linhas na Figura 3.12, que apresenta a distribuição espectral do desvio padrão da primeira derivada dos 360 espectros das 120 amostras utilizados na calibração do modelo ANN/FT-NIR.

**Tabela 3.18** Números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-NIR

Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			7290
4640	5697	6962	7375
5319	5759	7036	7398
5412	5863	7113	8343
5620	5928	7209	8440



**Figura 3.12** Distribuição espectral do desvio padrão da 1ª derivada dos 360 espectros utilizados na calibração do modelo ANN/FT-NIR.

Os resultados obtidos pela validação por grupo de teste para o total de óleos do grupo X dos modelos baseados em PCR, PLS e ANN são apresentados na Tabela 3.19.

**Tabela 3.19** Parâmetros estatísticos para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-NIR obtidos utilizando validação por grupo de teste

Ferramenta Quimiométrica	Validação		Calibração	
	R <sup>2</sup> (CP)	RMSEP	R <sup>2</sup>	RMSEE
PCR	95,18(10)	0,262	99,58	0,101
PLS	97,29(10)	0,238	97,56	0,236
ANN	92,59	0,371	90,39	0,527

Foi realizado o teste-F para comparação dos modelos. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 3.20.

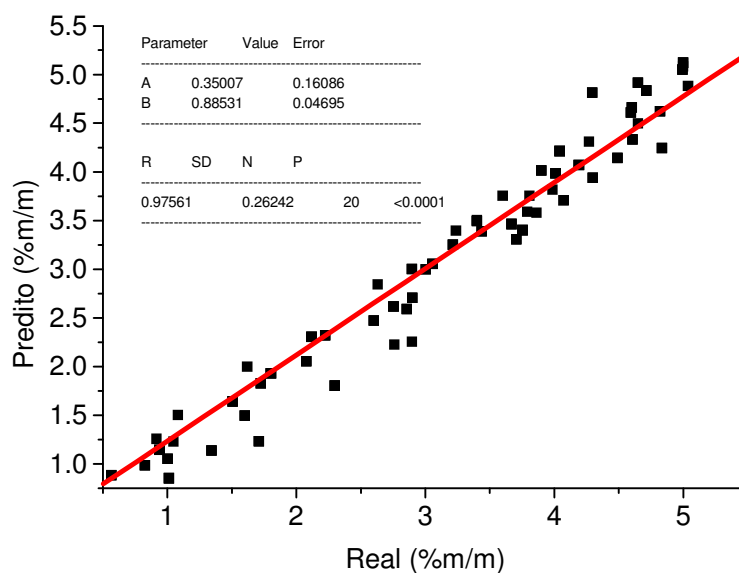
**Tabela 3.20** Comparação entre os modelos PCR, PLS e ANN/FT-NIR.

Ferramenta Quimiométrica	RMSEP	Teste-F			
		PCRxPLS	PCRxANN	PLSxANN	Teórico
PCR	0,262				
PLS	0,238	1,21	2,00	2,43	1,53-1,58
ANN	0,371				(95%)

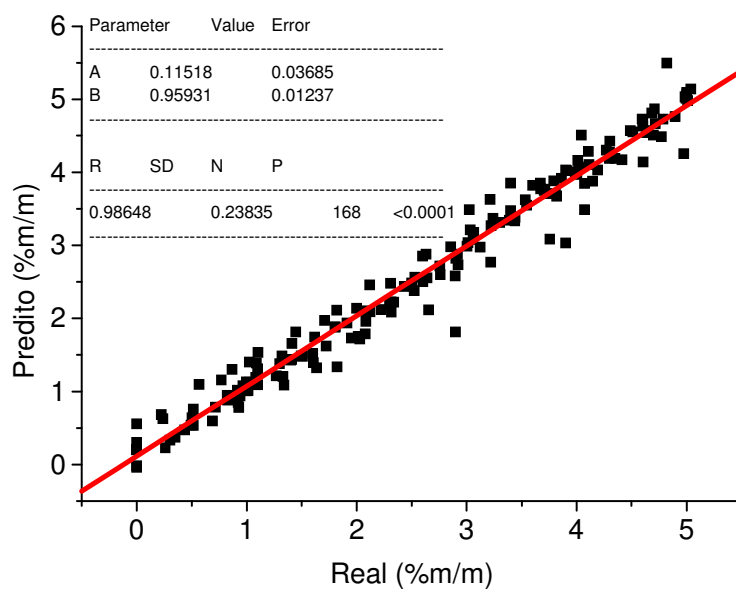
De acordo com resultados para o teste-F, os modelos PCR e PLS/FT-NIR são estatisticamente semelhantes, podendo ser utilizados com uma boa previsão de resultados. O erro de predição do modelo ANN/FT-NIR foi

ligeiramente maior do que para os outros dois modelos, como pode ser observado na Tabela 3.20 e o resultado do teste-F indica que é estatisticamente diferente dos outros dois.

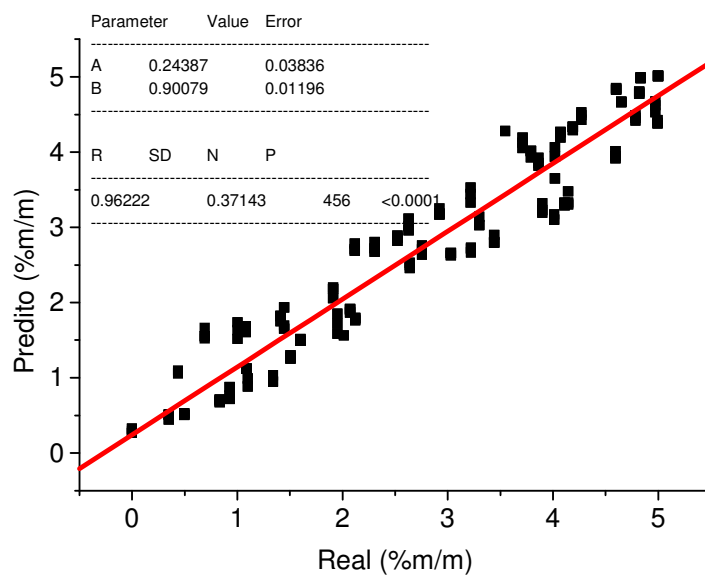
As Figuras 3.13, 3.14 e 3.15 apresentam os gráficos do valor predito pelo real da validação por grupo de teste para os modelos do grupo X obtidos por PLS,PCR e ANN.



**Figura 3.13** Validação por grupo de teste para o modelo PCR/FT-NIR.



**Figura 3.14** Validação por grupo de teste para o modelo PLS/FT-NIR



**Figura 3.15** Validação por grupo de teste para o modelo ANN/FT-NIR.

### 3.9.4 FT-IR

Os parâmetros estatísticos dos modelos PLS/FT-IR por validação cruzada para os grupos de I até X podem ser observados na Tabela 3.21.

**Tabela 3.21** Parâmetros estatísticos para os modelos PLS/FT-IR obtidos utilizando validação cruzada.

Grupo	Parâmetro (%)	Região espectral (cm <sup>-1</sup> )	Validação		Calibração	
			R <sup>2</sup> (CP)	RMSECV	R <sup>2</sup>	RMSEE
I*	Soja	1780-1719	99,98(4)	0,022	99,99	0,018
		1477-1430				
II*	Mamona	1790-1692	98,31(9)	0,196	99,17	0,148
		1454-1404				
III**	Dendê	1783-1723	99,97(6)	0,025	99,98	0,022
		1484-1423				
IV**	Metanol	3550-3065	92,35(10)	0,433	96,02	0,337
		1477-1386				
		1074-963				
V**	Etanol	3134-3568	98,79(10)	0,172	99,82	0,072
		1018-1107				
		869-896				
VI**	Soja	1780-1701	99,11(6)	0,117	99,34	0,106
	Mamona	1342-1496	99,69(10)	0,065	99,82	0,054
		Total		99,73(10)	0,077	99,87
VII**	Soja	1780-1699	99,87(10)	0,026	99,93	0,021
	Dendê	1477-1440	99,73(9)	0,039	99,83	0,036
		Total		99,97(6)	0,027	99,98
VIII**	Dendê	1773-1716	99,00(7)	0,076	99,20	0,072
	Mamona	1474-1431	98,56(9)	0,095	99,07	0,082
		Total		99,11(9)	0,144	99,45
IX**	Soja	1783-1692	99,33(9)	0,088	99,58	0,0753
	Mamona	1477-1383	99,39(9)	0,075	99,61	0,064
		Dendê		99,07(9)	0,047	99,40
X*	Total		99,89(5)	0,048	99,91	0,046
	Soja	1778-1690	98,80(9)	0,131	98,90	0,126
	Dendê	1480-1432	99,33(9)	0,092	99,38	0,089
	Mamona	1392-1352	97,75(9)	0,175	97,98	0,167
		Total		99,03(6)	0,146	99,09

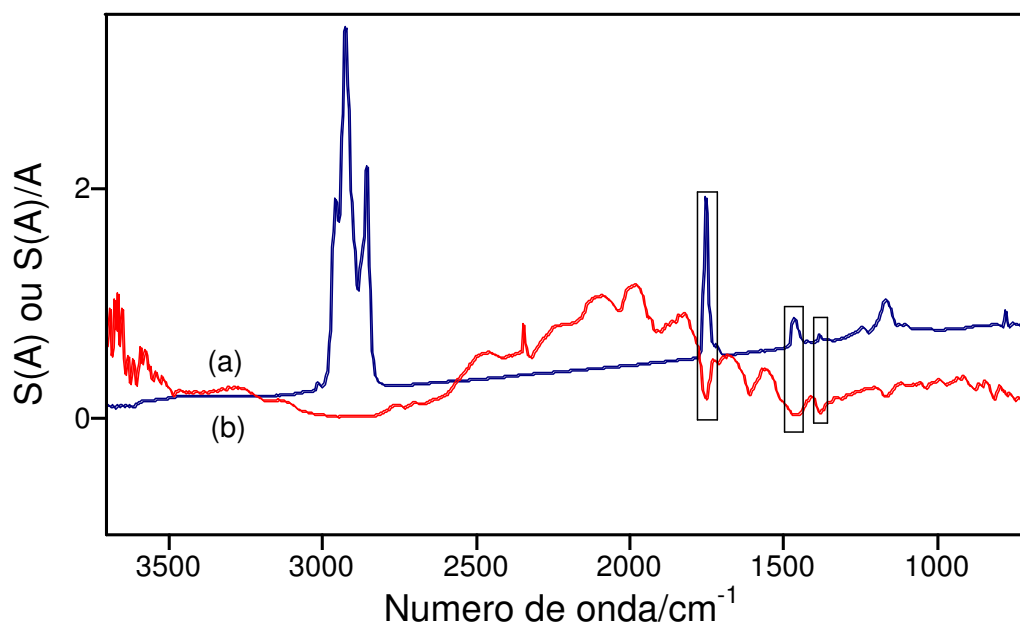
Pré-processamentos \* normalização vetorial;\*\*nenhum CP- Número de componentes principais.

As regiões espectrais escolhidas para obtenção dos modelos de calibração PLS foram parecidas para todos os grupos com amostras Diesel/Óleos vegetais envolvendo o modo de estiramento C=O do óleo ( $1765-1720\text{ cm}^{-1}$ ) e a deformação angular C-H  $sp^3$ . Em alguns grupos foram utilizados picos que podem ser atribuídos aos modos de deformação angular  $CH_2$  ( $1350-1300\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>39</sup>

Para os modelos do grupo IV e V foram incluídos os picos referentes ao estiramento C-OH dos álcoois ( $1060-1030\text{ cm}^{-1}$ - metanol e  $1120-1080\text{ cm}^{-1}$ - etanol).

Os erros nas determinações previstos pela validação cruzada foram pequenos para quase todos os modelos. Alguns modelos se comportaram melhor com o uso da normalização vetorial como pré-processamento.

As regiões selecionadas para os modelos de calibração PLS/FT-IR e PCR/FT-IR para o grupo X podem ser observadas na Figura 3.16, onde (a) corresponde a distribuição espectral do desvio padrão da absorbância dos 360 espectros utilizados na calibração e (b) a distribuição espectral  $S(A)/A$ . As regiões selecionadas estão marcadas com retângulos.



**Figura 3.16** Regiões espectrais selecionadas para o modelo do grupo X (a) Distribuição espectral  $S(A)/A$  (b) Desvio padrão dos 360 espectros.



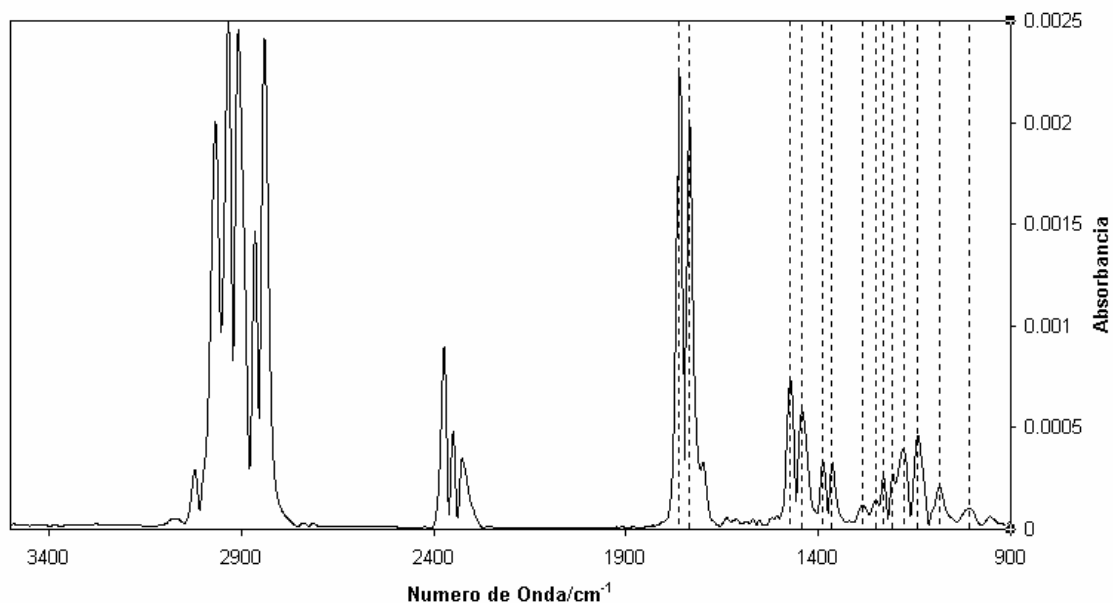
As distribuições espectrais apresentadas na Figura 3.16 foram manipuladas para melhor visualização. O valor máximo de  $S(A)/A$  utilizado nos modelos de calibração do grupo X foi 0,0514.

A região compreendida entre 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$  apresenta valores altos para o desvio padrão e baixos para  $S(A)/A$ , mas foi descartada por possuir absorvância maior que a unidade. Apesar dos modelos utilizados serem não-lineares, em trabalhos anteriores foi constatado que a retirada de regiões com absorvâncias maiores que a unidade diminua significativamente o erro de predição dos modelos PLS.<sup>35</sup>

Os números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-IR podem ser observados na Tabela 3.22 e na Figura 3.17, onde estão marcados com as linhas. A Figura 3.17 mostra o desvio padrão da 1ª derivada dos 360 espectros utilizados na calibração do modelo ANN/FT-IR do grupo X. Note que assim como para o PLS, as regiões com absorvâncias maiores que a unidade foram excluídas. A faixa espectral de 2000-2400 $\text{cm}^{-1}$  foi excluída devido a presença de  $\text{CO}_2$ .

**Tabela 3.22** Números de onda selecionados para o modelo ANN/FT-IR

<b>Números de onda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
			1388
626	1085	1232	1442
759	1141	1251	1473
784	1178	1284	1735
1008	1207	1365	1760



**Figura 3.17** Distribuição espectral do desvio padrão da 1ª derivada dos 360 espectros utilizados na calibração do modelo ANN/FT-IR.

Os parâmetros estatísticos obtidos para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-IR podem ser observados na Tabela 3.23.

**Tabela 3.23** Parâmetros estatísticos para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-IR obtidos utilizando validação por grupo de teste.

Ferramenta	Validação		Calibração	
	R <sup>2</sup> (CP)	RMSEP	R <sup>2</sup>	RMSEE
Quimiométrica				
PCR	97,74(10)	0,186	99,85	0,084
PLS	99,16(7)	0,135	99,09	0,144
ANN	97,27	0,228	98,67	0,227

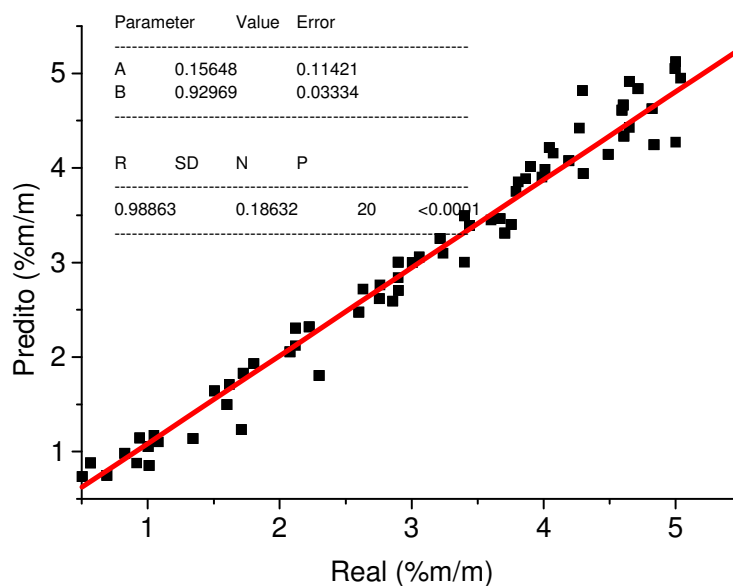
Foi realizado o teste-F para análise dos modelos. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 3.24.

**Tabela 3.24** Comparação entre os modelos PCR, PLS e ANN/FT-IR.

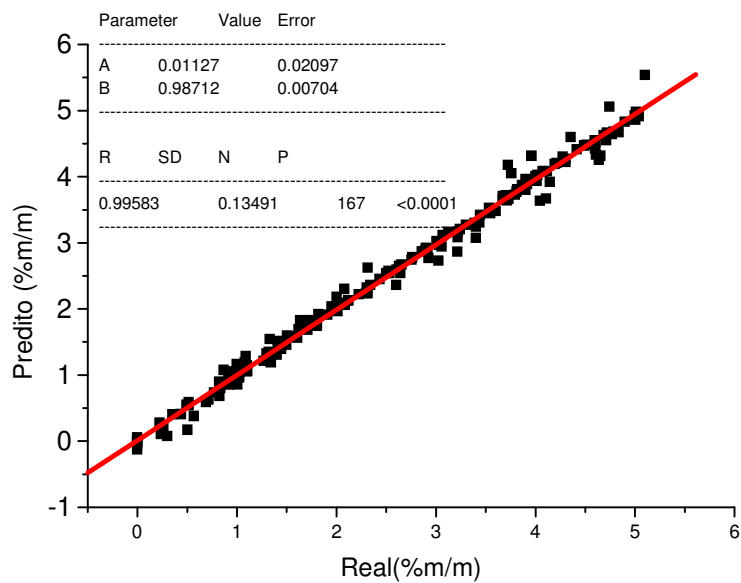
Ferramenta	RMSEP	Teste-F			
		PCR x PLS	PCR x ANN	PLS x ANN	Teórico
Quimiométrica					
PCR	0,186				
PLS	0,135	1,90	1,50	2,85	1,53-1,58
ANN	0,228				(95%)

Comparando os resultados podemos observar que apenas os modelos PCR e ANN/FT-IR são estatisticamente semelhantes e que apresentaram um erro de predição superior ao modelo PLS/FT-IR. Portanto, este último é o mais indicado para aplicação neste tipo de análise.

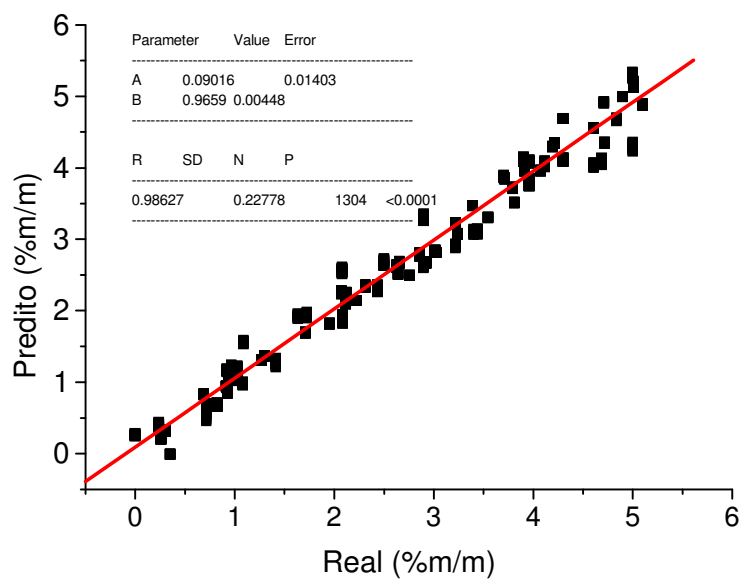
As Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 apresentam gráficos da validação por grupo de teste para os modelos PCR, PLS e ANN/FT-IR.



**Figura 3.18** Validação por grupo de teste para o modelo PCR/FT-IR



**Figura 3.19** Validação por grupo de teste para o modelo PLS/FT-IR



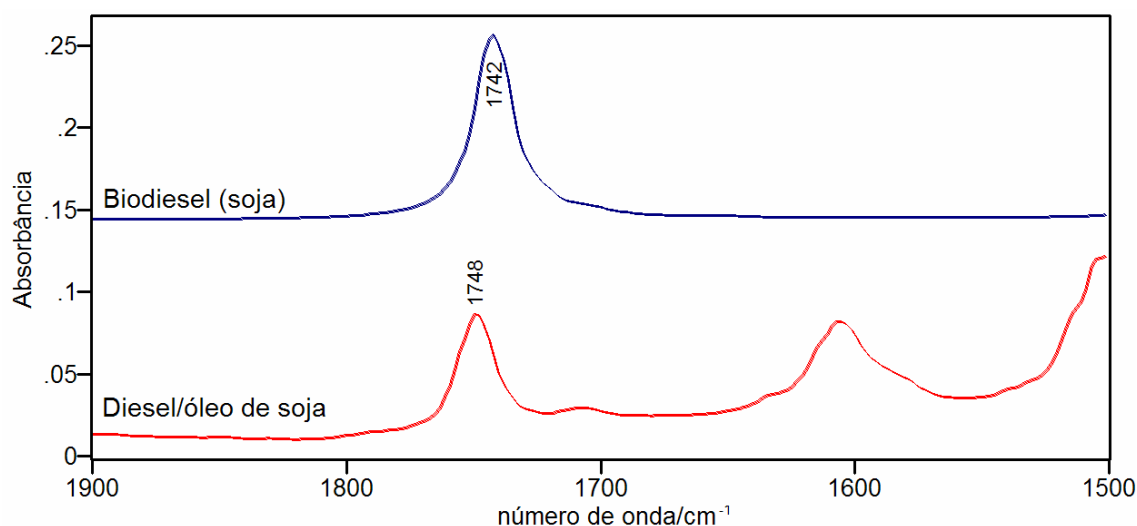
**Figura 3.20** Validação por grupo de teste para o modelo ANN/FT-IR

### 3.9.5 Comparação entre as Técnicas Espectroscópicas

Os modelos de calibração por PLS obtidos por validação cruzada que foram apresentados nas Tabelas 3.13, 3.17 e 3.21 apresentaram um comportamento semelhante. À medida que a mistura tornava-se mais complexa, ocorria uma diminuição na capacidade de previsão dos modelos, caracterizado por um aumento dos erros para os valores previstos por validação cruzada. Esse comportamento foi observado em outros trabalhos<sup>39,62</sup>.

Os modelos PLS/FT-Raman foram os que apresentaram os maiores erros na validação cruzada. Outros autores encontraram erros altos para análise de propriedades de Diesel por espectroscopia Raman. Uma explicação para esta observação pode estar relacionada à dificuldade de obtenção de uma boa relação sinal/ruído, uma vez que a seção de choque para o espalhamento Raman é  $10^{12}$  a  $10^{14}$  vezes menor que aquelas correspondentes às espectroscopias de absorção.<sup>63</sup>

Os melhores resultados nas análises de amostras binárias (Grupos II, IV e V) foram obtidos pelos modelos PLS/FT-NIR. Uma tentativa de explicação pode estar relacionada com o fato de que espectros obtidos no infravermelho próximo apresentam uma melhor relação sinal/ruído (os valores de  $S(A)/A$  são menores que  $S(R)/R$ ). É possível observar, no entanto, que para todas as misturas complexas os modelos PLS/FT-IR apresentaram melhores resultados de erro na validação cruzada. Podemos associar estes resultados ao fato de que no espectro de infravermelho médio é possível conseguir uma melhor definição das bandas e identificar, com maior precisão, a contribuição de compostos carbonílicos, como pode ser observado na Figura 3.21, que apresenta um espectro de Diesel/Óleo de soja e um espectro de Biodiesel de soja. É importante notar que o pico referente ao modo de estiramento C=O dos glicerídeos presentes no óleo vegetal apresenta-se deslocado em relação ao pico do biodiesel (ésteres metílicos). Portanto, este modo deve contribuir para identificação dos componentes das misturas. Esta contribuição é praticamente inexistente no NIR e, em geral, o modo de estiramento C=O é muito fraco no Raman, como no caso em estudo.



**Figura 3.21** Espectros FT-IR de uma amostra de biodiesel obtido a partir de óleo de soja e de uma mistura diesel/óleo de soja.

A grande vantagem em utilizar ferramentas quimiométricas aliadas à espectroscopia em análise de misturas complexas é a separação dos componentes das misturas que estas ferramentas são capazes de fazer, mesmo quando visualmente não conseguimos distingui-los. Outra vantagem é o fato de que são rápidas, precisas e não destrutivas.

Para comparar a exatidão dos modelos de calibração por grupo de teste obtidos pelas três técnicas espectroscópicas foi realizado o teste-F. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 3.25, 3.26 e 3.27.

**Tabela 3.25** Comparação entre FT-Raman e FT-NIR.

Ferramenta	FT-Raman	FT-NIR	Teste-F	
	RMSEP	RMSEP	Teórico	Experimental
PCR	0,604	0,262	1,53-1,58	5,31
PLS	0,790	0,238	1,53-1,58	11,01
ANN	0,268	0,371	1,53-1,58	1,92

**Tabela 3.26** Comparação entre FT-Raman e FT-IR.

Ferramenta	FT-Raman	FT-IR	Teste-F	
	RMSEP	RMSEP	Teórico	Experimental
PCR	0,604	0,186	1,53-1,58	20,01
PLS	0,790	0,135	1,53-1,58	34,24
ANN	0,268	0,228	1,53-1,58	1,38

**Tabela 3.27** Comparação entre FT-NIR e FT-IR.

Ferramenta Quimiométrica	FT-NIR	FT-IR	Teste-F	
	RMSEP	RMSEP	Teórico	Experimental
PCR	0,262	0,186	1,53-1,58	1,98
PLS	0,238	0,135	1,53-1,58	3,11
ANN	0,371	0,228	1,53-1,58	2,65

Analisando as Tabelas 3.25, 3.26 e 3.27, podemos observar que apenas os modelos ANN/FT-Raman e ANN/FT-NIR são estatisticamente semelhantes. Todos os outros modelos obtidos pelas diferentes técnicas espectroscópicas apresentaram resultados altos para o teste-F, não sendo, portanto estatisticamente semelhantes. Em geral, os modelos por grupo de teste obtidos a partir de espectros FT-IR apresentaram os menores erros de predição.

Foi realizado o cálculo do coeficiente de variação para cada modelo construído com o uso das diferentes técnicas espectroscópicas, excluindo aqueles que o valor de  $R^2$  era menor que 90%. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.28. O valor médio das amostras utilizadas na validação é de 2,8911g de Óleo vegetal.

**Tabela 3.28** Coeficiente de variação.

Técnica espectroscópica	Ferramenta quimiométrica	Coeficiente de variação (%)
FT-Raman	PCA	-
	PLS	-
	ANN	9,27
FT-NIR	PCA	9,06
	PLS	8,23
	ANN	12,83
FT-IR	PCA	6,43
	PLS	4,67
	ANN	7,89

Analisando os resultados obtidos na Tabela 3.28, podemos considerar que os modelos obtidos por FT-IR foram os que apresentaram os menores coeficientes de variação, sendo o modelo PLS/FT-IR o que apresentou maior exatidão na previsão dos resultados. Todos os outros modelos apresentaram

bons resultados, principalmente os modelo PCR e PLS/FT-NIR e o modelo ANN/FT-Raman, podendo então serem aplicados com boa confiabilidade em amostras reais.

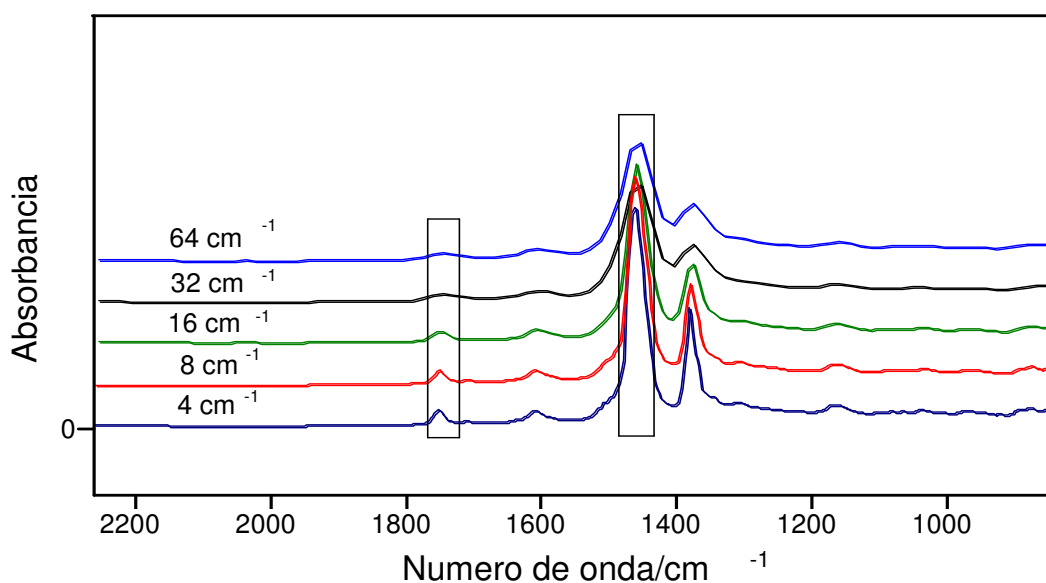
### 3.9.6 Variação da Resolução Espectral

Foram obtidos modelos PLS/FT-IR e PLS/FT-Raman para o estudo do comportamento do RMSECV para um aumento da resolução espectral.

#### 3.9.6.1 Espectros FT-IR

Para avaliar a influência da resolução espectral nos modelos PLS/FT-IR foram adquiridos espectros de 25 amostras de calibração (grupo IX) em diferentes resoluções com o número de varreduras fixo em 32. As resoluções 4, 8, 16, 32 e 64  $\text{cm}^{-1}$  foram escolhidas para elaboração dos modelos PLS/FT-NIR.

As regiões espectrais selecionadas para elaboração dos modelos de calibração correspondem à faixa de 1417-1485 e 1733-1764  $\text{cm}^{-1}$ . Não foi utilizado nenhum pré-tratamento nos espectros obtidos. A Figura 3.22 apresenta espectros de uma mesma amostra do grupo IX com diferentes resoluções espectrais.



**Figura 3.22** Espectros FT-IR de uma amostra do grupo IX com diferentes resoluções espectrais.

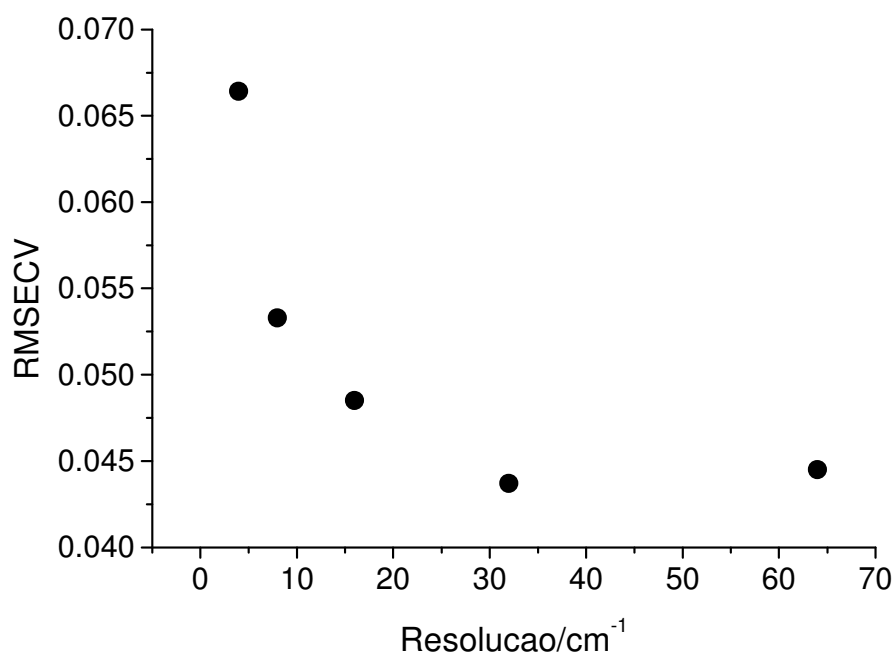


Os resultados obtidos de RMSECV nos modelos PLS/FT-IR para diferentes resoluções podem ser observados na Tabela 3.29 e a Figura 3.23 mostra o comportamento do RMSECV com o aumento da resolução espectral (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabela 3.29** Resultados obtidos com os modelos PLS/FT-IR variando a resolução espectral.

Resolução	R <sup>2</sup> (CP)	RMSECV
4 $\text{cm}^{-1}$	99,81 (3)	0,0664
8 $\text{cm}^{-1}$	99,87 (4)	0,0533
16 $\text{cm}^{-1}$	99,89 (4)	0,0485
32 $\text{cm}^{-1}$	99,91 (4)	0,0437
64 $\text{cm}^{-1}$	99,90(3)	0,0445

CP = Número de componentes principais



**Figura 3.23** Variação do RMSECV com o aumento da resolução

Os valores de RMSECV decaíram de forma exponencial com o aumento da resolução espectral (em  $\text{cm}^{-1}$ ). De acordo com outro estudo <sup>64</sup>, um aumento na resolução espectral em  $\text{cm}^{-1}$ , proporciona uma melhora na relação sinal/ruído, por isso a diminuição dos valores de RMSECV era esperada.

Para comparação foram construídos modelos PLS com diferentes regiões espectrais (1778-1690/1480-1432/1392-1352  $\text{cm}^{-1}$ ). É importante ressaltar que na medida em que se aumenta a resolução espectral, a banda localizada entre 1392-1352  $\text{cm}^{-1}$  perde definição, como pode ser observado na Figura 3.22. Os resultados para a validação cruzada para as diferentes resoluções espectrais podem ser observados na Tabela 3.30.

**Tabela 3.30** Resultados obtidos com os modelos PLS/FT-IR variando a resolução espectral.

<b>Resolução</b>	<b>R<sup>2</sup> (CP)</b>	<b>RMSECV</b>
4 $\text{cm}^{-1}$	99,81 (3)	0,0631
8 $\text{cm}^{-1}$	99,89 (3)	0,0481
16 $\text{cm}^{-1}$	99,90(4)	0,0462
32 $\text{cm}^{-1}$	99,88 (5)	0,051
64 $\text{cm}^{-1}$	99,46(3)	0,101

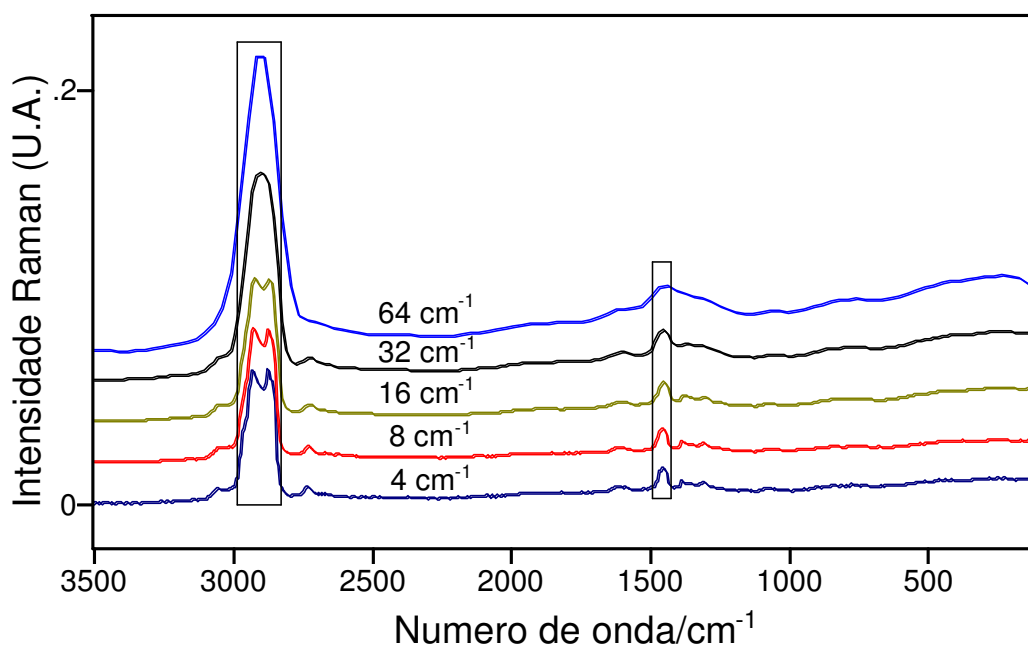
Observando a Tabela 3.22 podemos observar que a partir de 16  $\text{cm}^{-1}$  os resultados para os erro da validação cruzada aumentam consideravelmente. Comparando estes resultados com os apresentados na Tabela 3.21, podemos observar que a escolha da região espectral apresenta grande influência nos erros de previsão. A presença de picos separados em até 16  $\text{cm}^{-1}$  aparenta ser importante para a separação dos componentes principais realizada pela ferramenta quimiométrica.

A análise dos resultados determinou qual a resolução espectral em  $\text{cm}^{-1}$  a partir da qual um novo aumento da resolução não proporciona melhoras significativas na relação sinal/ruído e, conseqüentemente, nos valores de RMSECV. Conclui-se que seria recomendado trabalhar com resoluções entre 32 a 64  $\text{cm}^{-1}$ , uma vez que não sejam escolhidas regiões com picos separados em uma distância inferior a 32  $\text{cm}^{-1}$ . Nestas condições, essas resoluções possuem boa capacidade de previsão e proporcionam uma redução significativa do tempo de análise.

### 3.9.6.2 Espectros Raman

Para avaliar a influência da resolução espectral nos modelos PLS/FT-Raman foram adquiridos espectros de 25 amostras de calibração em diferentes resoluções com o número de varreduras fixo em 128. As resoluções 4, 8, 16, 32 e 64  $\text{cm}^{-1}$  foram escolhidas para elaboração dos modelos PLS/FT-Raman. As regiões espectrais selecionadas correspondem à faixa de 2988 a 2820  $\text{cm}^{-1}$  e 1470 a 1422  $\text{cm}^{-1}$ ; não foi utilizado nenhum pré-tratamento nos espectros.

Espectros FT-Raman de uma amostra do grupo IX, obtidos com diferentes resoluções espectrais, são apresentados na Figura 3.24. Os retângulos indicam as regiões espectrais usadas na elaboração dos modelos de calibração PLS/FT-Raman.



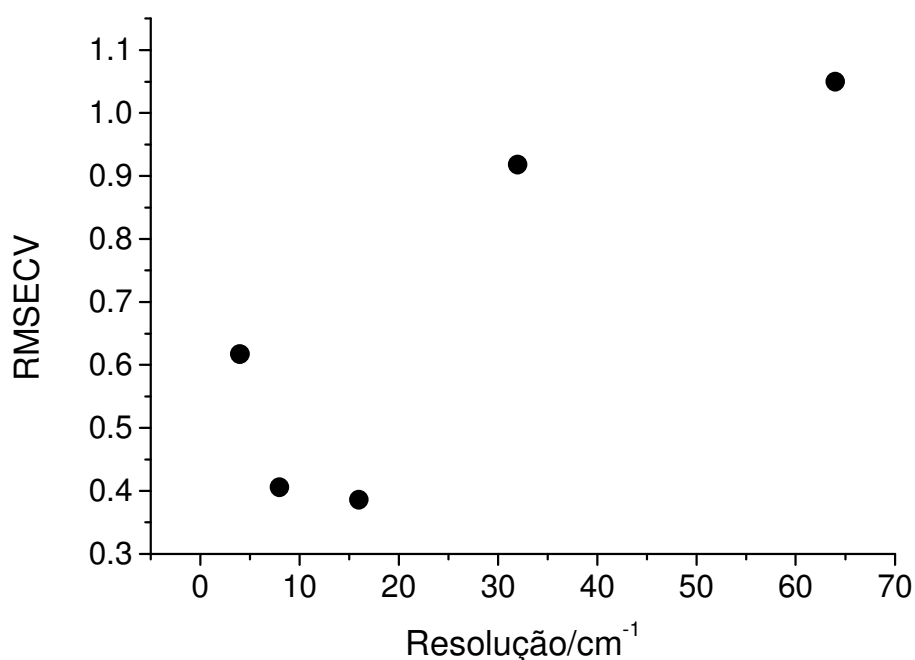
**Figura 3.24** Espectros FT-Raman de uma amostra com diferentes resoluções.

A Tabela 3.31 apresenta os valores de RMSECV obtidos para diferentes resoluções e a Figura 3.25 mostra o comportamento do RMSECV com o aumento da resolução espectral (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabela 3.31** Resultados obtidos com os modelos PLS/FT-Raman variando a resolução espectral.

Resolução	R <sup>2</sup> (CP)	RMSECV
4 cm <sup>-1</sup>	53,40 (3)	0,998
8 cm <sup>-1</sup>	81,53 (4)	0,631
16 cm <sup>-1</sup>	86,94 (6)	0,584
32 cm <sup>-1</sup>	36,23 (4)	1,170
64 cm <sup>-1</sup>	34,37 (3)	1,180

CP = Número de componentes principais



**Figura 3.25** Variação do RMSECV com o aumento da resolução.

Neste caso, a Figura 3.25 mostra que, a partir de 16 cm<sup>-1</sup>, ocorre um aumento significativo no valor de RMSECV. Observando a Figura 3.23, nota-se que os picos localizados na faixa de 2988 a 2820 cm<sup>-1</sup>, uma das regiões selecionadas, apesar de ganharem intensidade, melhorando a relação sinal/ruído, perdem definição, se transformando em uma única estrutura, sendo esta separação considerada importante para um bom resultado do modelo PLS, como observado anteriormente para os modelos PLS/FT-IR.

## **Capítulo 04**

### **Conclusões**

## 4 Conclusões

Este trabalho teve como um de seus objetivos a determinação do conteúdo de óleos vegetais ou álcoois em misturas Diesel/Biodiesel por espectroscopia vibracional, Raman, infravermelho próximo e infravermelho médio, tendo em vista a disponibilização de uma metodologia rápida, precisa, não destrutiva e com razoável exatidão, para avaliar a qualidade de misturas Diesel/Biodiesel a serem comercializadas no Brasil a partir deste ano. Além desse objetivo, procurou-se verificar a influência da resolução espectral no erro de predição de modelos de calibração FT-IR e FT-Raman.

Considerando esses objetivos e finalidades, os resultados obtidos nesta dissertação permitem concluir que:

- i) O conhecimento das regiões espectrais mais significativas para a elaboração dos modelos de calibração e qual o melhor tipo de pré-processamento se mostraram importantíssimas na busca de melhores resultados. A análise das regiões espectrais a serem utilizadas nos modelos de calibração permitiu eliminar regiões inúteis e com péssima relação sinal/ruído, melhorando os resultados e tornando os modelos mais robustos.
- ii) Considerando o conjunto de amostras utilizadas, das três técnicas espectroscópicas investigadas, a que se mostrou mais apropriada para as finalidades propostas foi a espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), uma vez que apresentou melhor exatidão (menor valor de RMSEP, 0,135) para um coeficiente de variação de 4,67%, neste caso usando como ferramenta quimiométrica a regressão parcial por mínimos quadrados (PLS), embora todos os modelos com coeficiente de determinação maiores que 90% tenham apresentado bons resultados de coeficiente de variação, podendo então serem utilizados para as determinações propostas com boa exatidão.
- iii) Este trabalho demonstrou, portanto, a viabilidade do uso da espectroscopia vibracional na análise do conteúdo das misturas

Diesel/Biodiesel que serão comercializadas. Como existem no mercado equipamentos portáteis, baseados em espectroscopia vibracional para determinar propriedades físico-químicas da gasolina (ex: Petrospec, modelo GS 1000), algo semelhante poderia ser produzido para a análise das misturas Diesel/Biodiesel, possibilitando assim uma análise rápida com uma pequena quantidade de amostra.

- iv) Em geral, observou-se que o aumento da resolução espectral leva a uma melhora na relação sinal/ruído, diminuindo assim os erros da validação cruzada. No entanto, ficou demonstrado que quando considera-se regiões espectrais onde mais de um modo vibracional contribuem para a capacidade de predição do modelo e esses mesmo modos encontram-se muito próximos (em  $\text{cm}^{-1}$ ), um aumento da resolução resulta num prejuízo da capacidade de predição do modelo, com a degradação dos valores de RMSECV.

No caso do NIR, uma técnica mais fácil de miniaturização e adaptação para controle remoto, os dados aqui apresentados mostram que os modelos PCR ou PLS com coeficientes de variação inferiores a 10% também se mostram adequados para este propósito. Cabe destacar que, em ambos os casos, FT-IR e FTNIR, os erros de predição podem ser melhorados por um aumento na resolução espectral e aumento do número de varreduras, mantendo o tempo de aquisição constante, tendo com conseqüência uma melhora ainda maior dos erros de predição.<sup>64</sup>

## **Capítulo 5**

# **Bibliografía**



## 5 Bibliografia

1. <http://www.mct.gov.br/Clima/quioto/protocol.htm>- acessado em Fevereiro de 2006.
2. Ramos,L.P.; Aspectos Técnicos sobre a produção de Biodiesel. Seminário Paranaense de Biodiesel,Londrina, 2003.
3. Muniyappa, P. R.; Brammer,S.; Cnouredini, H.; *Bioresour. Technol.* **1996**, 56, 19.
4. <http://www.anfavea.com.br>- acessado em Dezembro em 2005)
5. <http://www.ebb-eu.org/stats.php> – acessado em Janeiro de 2006.
6. [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/fuelfactsheets/Production\\_Graph\\_Slide.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Production_Graph_Slide.pdf) - acessado em Janeiro de 2006.
7. <http://www.brasil.gov.br/noticias/em-questão/questão/EQ224> - acessado em Janeiro de 2006.
8. [http://www3.aneel.gov.br/legisbasica/remissiva\\_legi.asp?valida=56810](http://www3.aneel.gov.br/legisbasica/remissiva_legi.asp?valida=56810)- acessado em Fevereiro de 2006.
9. Nogueira, L.A.; Pikman,B.; *Conjuntura & Informação – ANP*, N<sup>o</sup> 19, 2002.
10. [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/fuelfactsheets/emissions.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/emissions.pdf)- acessado em Janeiro de 2006.
11. Barreto, C.R.; *Petro&Química*, **1982**, 50,109.
12. Parente, E.J.S. Biodiesel; *Uma aventura tecnológica num país engraçado*, Unigráfica, Fortaleza.,2003.
13. Moretto,E.; Fett,R., *Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais*. Ed. Varela. 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, 1989.
14. Demirbas A.; *Prog. Energy. Combust. Sci.* 2005, 31, 466.
15. Solomons G.; Fryhle, C.; *Química Orgânica*, 7<sup>a</sup> ed, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
16. [www.agropalma.com.br](http://www.agropalma.com.br)- acessado em Janeiro de 2005.
17. Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, E. C. V.; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 71 987.
18. Suarez, P.A.Z., Revista Safra, n<sup>o</sup> 59, 2004
19. [http://www.anp.gov.br/petro/legis\\_biodiesel.asp](http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp)- acessado em Fevereiro de 2006.
20. <http://www.anp.gov.br/petro/fiscalizacao.asp>- acessado em Janeiro de 2006.
21. Oliveira, F. C. C, Relatório interno do LMC, não publicado.
22. Parisi, A.F.; Nogueiras, L. ; Prieto, H.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 238, 95.
23. Cooper, J.B.; Wise, K.L.; Welch, W.T; Bledsoe, R.R; Sumner, M.B. *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 917.
24. Cooper, J.B.; Wise, K.L.; Welch, W.T.; Sumner, M.B.; Wilt, B.K.; Bledsoe, R.R.; *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 1613
25. Choquette, S.N.; Chesler, D.L.; Diewer, S.; Wang, T.C, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3525.
26. Fodor, G.E.; Kohl, K.B.; Mason, R.L.; *Anal. Chem.* **1996**, 68, 23.
27. Iob, A.; Buenafe, R.; Abbas, N.M.; *Fuel* **1998**, 77, 1861.
28. Fodor, G.E.; Mason, R.A.;Hutzler, S.A.; *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 1292.

29. Flecher, E.; Cooper, J.B.; Vess, T.M.; Welch, W.T.; *Spectrochim. Acta* **1996**, 52A, 1235.
30. Choquette, S.J.; Chesler, S.N.; Duewer, D.L.; Wang, S.; O'Haver, T.C.; *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3525.
31. Brudzewski, K.; Kesik, A.; Kolodziejczyk, K.; Zborowska, U.; Ulaczyk, J.; *Fuel* **2006**, 85, 553.
32. Lima F.S.G.; Borges, L.E.P.; *J. Near Infrared Spectrosc.* **2002**, 10, 269.
33. Breitzkreitz, M.C.; Raimundo Jr., I.M.; Rohwedder, J.J.R.; Pasquini, C.; Dantas Filho, H.A.; José, G.E., Araújo, M.C.U.; *Analyst* **2003**, 128, 1204.
34. Santos Jr., V. O.; Oliveira, F. C. C.; Lima, D. G.; Petry, A. C.; Garcia, E.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, 547, 188.
35. Mendes, L.S.; Oliveira, F.C.C.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 493, 219.
36. Chung, H.; Ku, M.S.; Lee, J.S.; *Vib. Spectrosc.* **1999**, 20, 155.
37. Garrigues, S.; Andrade, J.M.; delaGuardia, M.; Prada, D.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, 317, 95.
38. Zagonel, G.F.; Peralta-Zamora P.; Ramos, L.P.; *Talanta* 2004, 63, 1021.
39. Saraiva, J. S. O.; Montalvaio R.; Daher, L.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J. C.; *Talanta*, **2006**, in press.
40. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman: Porto Alegre, 2002.
41. Sala, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora Unesp: São Paulo, 1996.
42. Atkins, P. W.; *Físico-Química*, 6ª ed, LTC: Rio de Janeiro, 1999.
43. Clark, R.J.H.; Dines, T.J.; *Angew. Chem.* **1986**, 25, 131.
44. Tian Z.Q.; *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 466.
45. Moskovits M.; *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 485.
46. de Barros Neto, B.; Scarmino, I. S.; Bruns. R. E.; *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na ciência e na Indústria*, Editora da Unicamp: Campinas, S.P.,2001.
47. Geladi, P.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, B 58, 767.
48. Hopke, P. K.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 500, 365.
49. Ferreira, M. M. C., Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Química Nova* **1999**, 25, 724.
50. Geladi, P.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, B 59, 1347.
51. Bro, R.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 500, 185.
52. Haaland, D.; Thomas, E. V.; *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1193.
53. *Manual do usuário PLS plus IQ*, Thermo Galactic.
54. Wold, S.; *Chem. and Intel. Lab. Systems* **1987**, 2,37.
55. Geladi, P.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, 185, 1.
56. Braga, A. de P. ; de Carvalho A. P. de L. F. ; Ludermir, T. B.; *Redes Neurais Artificiais Teoria e Aplicações*, LTC: Rio de Janeiro, 2000.
57. <http://www.icmc.usp.br/~andre/research/neural/index.htm#intro>- acessado em Fevereiro de 2006.
58. Haykin, S. *Redes Neurais: Princípios e Práticas*, Bookman, Porto Alegre, 2001.
59. Oliveira, F. C. C.; de Souza, A. T. P. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Rubim, J. C.; *Química Nova* 2004, 27, 218.

60. Freund, J. E.; Simon, G.A.; Estatística Aplicada, 9<sup>a</sup> edição, Bookman: Porto Alegre, 2000.
61. Baeten, V.; Hourant, P.; Morales, M. T.; Aparicio, R.; *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 2638.
62. Ragno, G.; Ioele, G.; Risoli, A.; *Anal Chim Acta* **2004**, 512, 173.
63. Baker, G.A.; Moore, D.S.; *Anal Bioanal Chem* **2005**, 382, 1751.
64. Trindade, F. A.; Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.

# **ANEXOS**

## ANEXOS

---

### PORTARIA ANP Nº 310, DE 27.12.2001 - DOU 28.12.2001

---

*Estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel - B2, automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.*

O substituto eventual do DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1003, de 27 de dezembro de 2001, torna público o seguinte ato:

**Art. 1º.** Ficam estabelecidas, através da presente Portaria, as especificações do óleo diesel automotivo destinado ao consumidor final, comercializado pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2001, parte integrante desta Portaria.

Parágrafo único. A mistura óleo diesel/biodiesel - B2, combustível composto de 98% em volume de óleo diesel e 2% em volume de biodiesel, deve atender à especificação do tipo de óleo diesel base da mistura (S500, Metropolitano ou Interior) consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2001, parte integrante desta Portaria.

**Art. 2º.** Para efeitos desta Portaria o óleo diesel automotivo classifica-se em:

I - Óleo Diesel Automotivo S500 - de uso rodoviário, para comercialização nos municípios das regiões metropolitanas listados no Anexo I desta Portaria e de acordo com a especificação constante no Regulamento Técnico,

II - Óleo Diesel Automotivo Metropolitano - de uso rodoviário, para comercialização nos municípios das regiões metropolitanas listados no Anexo II desta Portaria e de acordo com a especificação constante no Regulamento Técnico,

III - Óleo Diesel Automotivo Interior - no caso de uso rodoviário, para comercialização nos demais municípios do País e, para os demais usos, em qualquer município do País, de acordo com a especificação constante no Regulamento Técnico.”

**Art. 3º.** As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado armazenado em embalagem de cor âmbar de 1(um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável e acompanhada de Certificado de Qualidade.

§ 1º. O Certificado de Qualidade do produto comercializado deverá ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º. Durante o prazo assinalado no caput a amostra-testemunha e o respectivo Certificado de Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

**Art. 4º.** A documentação fiscal referente às operações de comercialização de óleo diesel automotivo realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar

indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas. (NR)

**Art. 5º.** O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura de óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos deverá certificar a qualidade do óleo diesel e da mistura óleo diesel/ biodiesel B2, a ser entregue ao Revendedor Varejista, TRR ou consumidor final através da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, emitindo o Boletim de Conformidade devidamente assinado pelo respectivo responsável técnico, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, contendo as seguintes características do produto: aspecto, cor visual, massa específica e ponto de fulgor.

§ 1º As Refinarias que comercializarem a mistura óleo diesel/biodiesel - B2, a ser entregue ao distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos ou ao consumidor final, deverão certificar a qualidade da mistura através da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, emitindo o Boletim de Conformidade conforme previsto no caput deste artigo.

§ 2º O Boletim de Conformidade original deverá ficar sob a guarda do emissor (Refinaria ou Distribuidor), por um período de 2 (dois) meses, à disposição da ANP, para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os resultados das análises das características constantes do Boletim de Conformidade deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico, devendo o produto ainda atender aos limites estabelecidos para as demais características exigidas no mesmo.

§ 4º Uma cópia do Boletim de Conformidade deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto no seu fornecimento ao Posto Revendedor, TRR ou consumidor final. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar registrado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

§ 5º A garantia da qualidade do óleo diesel ou da mistura óleo diesel/biodiesel - B2, transportados em caminhão tanque, que teve os tanques lacrados com selo numerado e cujos números deverão constar da Nota Fiscal, é de responsabilidade exclusiva do emissor do Boletim de Conformidade do respectivo produto.

§ 6º Os instrumentos laboratoriais utilizados na certificação do óleo diesel e da mistura óleo diesel/biodiesel devem ser mantidos em perfeito estado de funcionamento e serão passíveis de fiscalização por parte da ANP."

**Art. 6º.** A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Formuladores e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Portaria.

**Art. 7º.** O emissor de Boletim de Conformidade deverá enviar à ANP sumário estatístico dos Boletins de Conformidade, gravado em disquete de 3,5 polegadas para microcomputador ou através do endereço eletrônico [distribuidor@anp.gov.br](mailto:distribuidor@anp.gov.br) , até o 15º dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados.

**(Nota)**

**Nota:**

Este artigo será cancelado após o prazo estabelecido no parágrafo 2º, do artigo 6º da Resolução ANP nº 17, de 31.8.2004 - DOU 1º.9.2004, que foi prorrogado até 30 de junho de 2006, conforme a Resolução ANP nº 38, de 22.12.2005 – DOU 23.12.2005.

Este artigo será cancelado após o prazo estabelecido no parágrafo 2º, do artigo 6º da Resolução ANP nº 17, de 31.8.2004 - DOU 1º.9.2004, que foi prorrogado até 31 de dezembro de 2005, conforme a Resolução ANP nº 18, de 7.7.2005 – DOU 8.7.2005.

§ 1º O envio mensal do sumário estatístico deverá ser único para cada emissor de Boletim de Conformidade, por tipo de óleo diesel ou mistura óleo diesel/biodiesel - B2, devendo contemplar os dados de todas as bases de distribuição em que opera.

**(Nota)**

§ 2º O sumário estatístico deverá ser gerado no formato de planilha eletrônica, contendo:

I - identificação do emissor de Boletim de Conformidade;

II - mês de referência dos dados certificados;

III - volume total comercializado no mês;

IV - identificação das unidades industriais produtoras do óleo diesel automotivo e biodiesel adquirido e,

V - tabela de resultados nos termos do seguinte modelo:

Característica	Unidade	Método	Mínimo	Máximo	Média	Desvio
Massa Específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>					
Ponto de Fulgor	°C					

onde:

Método: procedimento padronizado constante da especificação em vigor segundo o qual a característica foi analisada.

Mínimo, Máximo - valores mínimos e máximos encontrados nas determinações laboratoriais do mês Média - média ponderada pelos volumes objetos das análises realizadas Desvio - desvio padrão da amostragem"

**(Nota)**

**Art. 8º.** Ficam estabelecidos os seguintes critérios para comercialização no que se refere ao tipo de Óleo Diesel Automotivo e respectiva área de distribuição:

**(Nota)**

I - É vedada a comercialização para uso rodoviário de Óleo Diesel Automotivo Metropolitano e Óleo Diesel Automotivo Interior e suas respectivas misturas óleo diesel/biodiesel nos municípios constantes do Anexo I desta Portaria,

**(Nota)**

II -É vedada a comercialização para uso rodoviário de Óleo Diesel Automotivo Interior e sua respectiva mistura óleo diesel/bio-diesel nos municípios constantes do Anexo II."

**(Nota)**

**Art. 9º.** O Óleo Diesel Automotivo Interior somente poderá ser comercializado pelas Refinarias, Centrais de matérias-primas Petroquímicas, Formuladores e Importadores depois de adicionado o corante especificado na Tabela III do Regulamento Técnico.

**Art. 10.** É proibida a adição de corante ao Óleo Diesel Automotivo S500 e ao Óleo Diesel Automotivo Metropolitano e suas respectivas misturas óleo diesel/biodiesel.

**(Nota)**

**Art. 11**Fica vedada a comercialização de óleo diesel au-tomotivo e mistura óleo diesel/biodiesel - B2, definido no art. 2º desta Portaria, que não se enquadre nas especificações do Regulamento Técnico, ou em que sejam identificados Marcadores regulamentados pela Portaria ANP nº 274 de 1º de novembro de 2001."

**(Nota)**

**Art. 12.** O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

**Art. 13.** Ficam revogadas as demais disposições em contrário.

**Art. 14.** Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

*JÚLIO COLOMBI NETTO*

## **REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 6/2001**

### **1. Objetivo.**

Este Regulamento Técnico aplica-se ao óleo diesel automotivo e mistura óleo diesel/biodiesel automotiva - B2, comercializados em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

**(Nota)**

### **2. Normas aplicáveis**

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) 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 incluídas na Tabela de Especificação anexa deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

#### **2.1 APARÊNCIA**

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ABNT NBR14483	Produtos de Petróleo - Determinação da cor - Método do colorímetro ASTM
ASTM D 1500	ASTM Color of Petroleum Products



## 2.2 COMPOSIÇÃO

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ABNT NBR 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por espectrometria de fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)
ASTM D 1552	Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry
ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence

## 2.3 VOLATILIDADE (NR)

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ABNT NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro
ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky Martens
ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado TAG
ABNT NBR 9619	Produtos de Petróleo - Determinação da faixa de destilação
ABNT NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
ASTM D 56	Flash Point by Tag Closed Tester
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products
ASTM D 93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 3828	Flash Point by Small Scale Closed Tester

ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
-------------	--

**(Nota)**

## 2.4 FLUIDEZ

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ABNT NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
ABNT NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
ASTM D 445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.

## 2.5 COMBUSTÃO

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ABNT NBR 9842	Produtos de Petróleo - Determinação do Teor de Cinzas
ABNT NBR 14318	Produtos de Petróleo - Determinação do Resíduo de Carbono Ramsbottom
ASTM D 482	Ash from Petroleum Products
ASTM D 524	Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 613	Cetane Number Diesel
ASTM D 4737	Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

## 2.6 CORROSÃO

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
ABNT NBR	Produtos de Petróleo - Determinação da corrosividade - Método da

14359	lâmina de cobre
ASTM D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test

## 2.7 CONTAMINANTES

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14647	Produtos de Petróleo - Determinação da Água e Sedimentos em Petróleo e Óleos Combustíveis pelo Método de Centrifugação.
ASTM D 1796	Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)

## 3. Tabela I - Especificação (NR)

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES			MÉTODOS	
		TIPOS			ABNT	ASTM
		S500 (1)	Metropolitano (D) (2)	Interior (B)		
APARÊNCIA						
Aspecto		Límpido isento de impurezas			Visual (3)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0	3,0 (4) (5)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO						
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	2.000	3.500	NBR 14875 - NBR14533 -	D 1552, D 2622, D 4294 D 5453

VOLATILIDADE						
Destilação	°C				NBR 9619	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0				
85 % vol., recuperado, máx.		360,0	360,0	370,0		
Massa Específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	820 a 865	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38,0			NBR 7974 NBR 14598 -	D 56, D 93 D 3828
FLUIDEZ						
Viscosidade a 40°C,	(mm <sup>2</sup> /s) cSt	2,5 a 5,5			NBR 10441	D 445
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	°C	(6)			NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO						
Número de Cetano, mín. (7)	-	42			-	D 613
Resíduo de Carbono Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	%massa	0,25			NBR14318	D 524
Cinzas, máx.	%massa	0,020			NBR 9842	D 482
CORROSÃO						
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1			NBR 14359	D 130

CONTAMINANTES				
Água e Sedimentos, máx.	%volume	0,05	NBR 14647	D 1796

(1) O Óleo Diesel S500 deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo I.

(2) O Óleo Diesel Metropolitano (D) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo II.

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

(4) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores

(5) As Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003.

(6) Limites conforme Tabela II.

(7) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

---

**RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 - DOU 9.12.2004 –  
RETIFICADA DOU 19.4.2005**

---

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 139, de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado;

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do novo combustível para proteger os consumidores; resolve:

**Art. 1º.** Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

**Art. 2º.** Para efeitos desta Resolução define-se:

I - biodiesel - B100 - combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II - mistura óleo diesel/biodiesel - B2 - combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310 de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III - mistura autorizada óleo diesel/biodiesel - combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003;

IV - Distribuidor de combustíveis líquidos - pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

V - Batelada - quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

**Art. 3º.** O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel - B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

**Art. 4º.** Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma

amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4 C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: [cerbiodiesel@anp.gov.br](mailto:cerbiodiesel@anp.gov.br) até 15 dias após o final de cada trimestre civil os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I - codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II - trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III - codificação ANP da matéria-prima;
- III - quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica - item da especificação do produto

Método de ensaio - referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial 2.1. Métodos ABNT Resultado - valor encontrado na determinação laboratorial

**Art. 5º.** Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº 17, de 01 de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

**Art. 6º.** A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

**Art. 7º.** Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel - B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003.

**Art. 8º.** A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de

medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

**Art. 9º.** É proibida a adição de corante ao biodiesel.

**Art. 10.** O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

**Art. 11.** Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

**Art. 12.** Ficam revogadas a Portaria ANP nº 255, de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

## ANEXO A

### REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

#### 1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel - B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

#### 2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento 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 uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 - Petróleo e produtos de petróleo - Amostragem manual ou ASTM D 4057 - Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils - Sampling) .

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

*HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA*

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.



NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo - Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

## 2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of

	Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva  Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta  Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma  Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre  Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel  Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento  Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica  Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por

	<p>Cromatografia Gasosa</p> <p>Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography</p>
--	---

## 2.3. Métodos ISO/EN

<b>MÉTODO</b>	<b>TÍTULO</b>
EN ISO 3104	<p>Produtos de Petróleo - Líquidos opacos e transparentes - Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity</p>
EN ISO 12937	<p>Produtos de Petróleo - Determinação de água - Método de Titulação Karl Fischer</p> <p>Petroleum Products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer Titration Method</p>
EN ISO 12662	<p>Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de contaminação em destilados médios</p> <p>Liquid Petroleum Products - Determination of contamination in middle distillates</p>
ISO/CD 3679	<p>Produtos de Petróleo - Determinação de ponto de fulgor - Equilíbrio de fases em vaso fechado</p> <p>Petroleum Products - Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup</p>
EN 14103	<p>Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster</p> <p>Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents</p>
EN ISO 10370	<p>Produtos de Petróleo - Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro)</p> <p>Petroleum Products - Determination of carbon residue - Micro Method</p>
ISO 3987	<p>Produtos de Petróleo - Óleos Lubrificantes e Aditivos - Determinação de Cinzas Sulfatadas</p>

	Petroleum Products - Lubricating oils and additives - Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo - Determinação de Enxofre - Espectrometria de Fluorescência de Raio X  Petroleum Products - Determination of sulfur content - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor - Método do vaso fechado equilíbrio rápido  Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of

	phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo - Corrosividade ao Cobre - Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel - Determinação de Qualidade de Ignição - Método Cetano  Diesel fuels - Determination of the ignition quality of diesel fuels - Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação do Índice de Acidez  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo - (Método de Referência)  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content - (Reference Method)
EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Glicerina Livre  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Metanol  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação de Índice de Iodo  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada)  Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	- , -
Viscosidade Cinemática a 40 °C,	mm <sup>2</sup> /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação;  90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453 -	- EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	EN 14108 EN 14109

Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
			-	-	EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6) .	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)

Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40(C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.