

Universidade de Brasília

Instituto de Química

**DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE ETANOL COMBUSTÍVEL
COM METANOL ATRAVÉS DE ANÁLISE MULTIVARIADA NO
FT-MIR E FT-NIR**

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

Helena Silva Pereira Carneiro

Orientador: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez

Co-orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim

Brasília – 2008

Universidade de Brasília
Instituto de Química

**DETERMINAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE ETANOL COMBUSTÍVEL
COM METANOL ATRAVÉS DE ANÁLISE MULTIVARIADA NO FT-
MIR E FT-NIR**

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

Helena Silva Pereira Carneiro

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

Brasília – 2008

Folha de Aprovação

À minha Família

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ORIUNDA DESTA DISSERTAÇÃO

A partir deste trabalho foi produzido o seguinte artigo:

Carneiro, H. S. P.; Medeiros, A. R. B.; Oliveira, F. C. C.; Aguiar, G. H. M.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *Energy and Fuels* **2008**, 22, 2767.

Parte dos resultados foi apresentada em congressos internacionais como:

(1) FTIR and FT-NIR multivariate analysis: detection of ethanol fuel adulteration – American Chemical Society 234th em Boston, USA. 19-23 de Agosto de 2007.

(2) Determination of ethanol fuel adulteration with methanol using FT-NIR and FTIR – Euroanalysis XIV Conference em Antwerp, Bélgica. 9-14 de Setembro de 2007.

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

À Minha Mãe e ao meu Pai

... por tudo.

À Minha Avó Ângela

... por ser um porto seguro em nossas vidas.

Aos Meus Irmãos

... por existirem.

Às Minhas Tias Patrícia e Andréa

... pelo amor e apoio.

Ao Gustavo

... por ser o companheiro de todas as horas e pela ajuda na parte experimental.

À Flávia

... pelo incentivo e amizade fundamentais.

Aos meus amigos Biboca, Melqui, Jussara, André, Andréa Jardim, e Alexandre

... pelos momentos de descontração.

Aos meus colegas de trabalho Alex, Ednéia e Helenice

... pela ajuda, apoio e paciência.

À ANP

... pela ajuda e apoio prestados.

Ao Professor Paulo Suarez

... pela orientação, amizade e paciência.

Ao Professor Joel Rubim

... pela ajuda e suporte prestados.

Resumo

Os primeiros relatos a respeito do álcool no Brasil datam do início da década de 1920 quando, numa tentativa de auxiliar o mercado açucareiro que se encontrava em crise acentuada desde 1923, o governo Brasileiro adotou uma série de medidas para estimular a produção desse combustível. Porém, o uso do álcool teve início realmente apenas mais tarde, em 1975, com o lançamento do Programa Nacional do Álcool, o Proálcool, como forma de conter a crise de desabastecimento dos combustíveis causada pelo 1º choque do petróleo em 1973. Visava-se com o Proálcool proteger a economia do País e garantir a disponibilidade de combustível e energia.

Atualmente, o uso do etanol combustível está se tornando mundial e o Brasil é o maior consumidor de etanol combustível na forma de Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC). Devido às similaridades de propriedades físico-químicas entre o etanol e o metanol, o etanol está sendo adulterado com metanol.

Nessa dissertação de mestrado é proposto o uso de modelos de calibração por mínimos quadrados parciais (PLS) baseados em medidas no infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR) e no infravermelho próximo por transformada de Fourier (FT-NIR) como um método rápido, preciso, e exato para avaliar a qualidade do AEHC, bem como detectar a sua adulteração por metanol.

Foram preparados oitenta padrões da mistura etanol/metanol/água. Sessenta desses padrões foram usados para a calibração e vinte para a validação dos modelos. As amostras de validação também foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG-FID) para determinar a quantidade de etanol e metanol.

Os resultados mostram que dentre as técnicas espectroscópicas investigadas, o modelo PLS/FT-NIR apresentou o melhor desempenho para a detecção de metanol com um erro quadrado médio aleatório de predição (RMSEP, % m/m) de 0,15 comparado com 0,54 obtido pelo modelo PLS/FT-MIR, enquanto os resultados do CG-FID apresentaram um RMSEP de 0,52 (% m/m). A concentração mínima de metanol detectada com o modelo PLS/FT-NIR foi de 0,51 (% m/m).

Abstract

The first reports related to ethanol in Brazil date from 1920's when, in an attempt of helping the sugar market that was in crisis since 1923, the Brazilian Government adopted a series of means to stimulate the production of this fuel. Although, the use of ethanol really began later, in 1975, with the launch of the Ethanol National Program, called Proálcool, as a form of contain the crisis of non-supply of fuels caused by the 1° petroleum chock in 1973, protect the country economy and assure the availability of fuel and energy.

Nowadays, the use of ethanol fuel is becoming worldwide and Brazil is the largest consumer of ethanol fuel as hydrated ethyl alcohol fuel (AEHC). Due to the similarities of the physical-chemical properties of ethanol and methanol, ethanol fuel is being adulterated with methanol.

In the present work, we propose the use of partial least squares regression (PLS) calibration models based on Fourier transform mid-infrared (FT-MIR) and Fourier transform near-infrared (FT-NIR) measurements as a fast, precise, and accurate method to evaluate the quality of AEHC as well as to detect its adulteration with methanol. Eighty mixtures of methanol/ethanol/water standards were prepared. Sixty were used for calibration, and twenty, for validation. The validation samples were also analyzed by gas chromatography flame ionization detection (GC-FID) to determine the ethanol and methanol content.

The results have shown that among the two investigated spectroscopic techniques, PLS/FT-NIR presented the best performance for the detection of methanol with a root-mean-square error of prediction (RMSEP % w/w) of 0.15 as compared to the value of 0.54 obtained by the FT-MIR model, while the GC-FID results presented a RMSEP of 0.52 (% w/w). The minimum detected net concentration of MeOH with the FT-NIR model was 0.51 (% w/w).

Índice

Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xi
1 Introdução	2
1.1 A questão ambiental	2
1.2 A questão política	3
1.3 Histórico no Brasil – O Proálcool	4
1.4 Situação atual	4
1.5 Motivação	8
1.6 Objetivos	9
2 Fundamentos Teóricos	11
2.1 Radiação Infravermelha	11
2.2 Espectrometria no Infravermelho	12
2.3 Transições Rotacionais e Vibracionais	12
2.4 Modos Vibracionais	13
2.5 Freqüências Estimadas das Vibrações	13
2.6 Quimiometria	16
2.7 Construção dos modelos de calibração	19
2.8 Validação dos modelos	20
2.9 Pré-processamentos	21
2.10 Ferramentas quimiométricas	22
2.11 Parâmetros de avaliação dos modelos	25
3 Metodologia	28
3.1 Reagentes utilizados	28
3.2 Preparo das amostras para análise no infravermelho	28
3.3 Preparo das amostras para análise no CG-FID	31
3.4 Obtenção dos Espectros FT-MIR	32
3.5 Obtenção dos Espectros FT-NIR	32
3.6 Seleção da Faixa Espectral para Construção dos Modelos	32
3.7 Construção dos Modelos	33
3.8 Obtenção dos Cromatogramas	33
4 Resultados e Discussão	35
4.9.1 Espectros no Infravermelho	35
4.9.3 Regiões espectrais selecionadas	36
4.9.4 Parâmetros Estatísticos dos Modelos Construídos	38
4.9.5 Validação dos Modelos	39
4.9.6 Comparação entre os Modelos Construídos de Acordo com a Região Espectral	42
4.9.7 Limites de Detecção dos Modelos	43
4.9.8 Cromatografia Gasosa	44
4.9.9 Comparação Entre os Modelos e a Cromatografia Gasosa	48
5 Conclusões	50
6 Bibliografia	51

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AEAC – *Álcool Eílico Anidro Combustível*

AEHC – *Álcool Eílico Hidratado Combustível*

ANFAVEA – *Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores*

ANP – *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*

ATR – *Attenuated Total Reflection – Reflectância Total Atenuada*

BEN – *Balanço Energético Nacional*

CG – *Gas Chromatography – Cromatografia Gasosa*

DTGS – *Deuterated Triglycine Sulfate – Sulfato de Triglicina Deuterado*

EPE – *Empresa de Pesquisa Energética*

ETOH – *Etanol*

FID - *Flame Ionization Detector – Detector por Ionização de Chama*

FINEP – *Financiadora de Estudos e Projetos*

FT – *Fourier Transform – Transformada de Fourier*

MEOH - *Metanol*

MIR – *Medium Infrared – Infravermelho Médio*

NIR – *Near Infrared – Infravermelho Próximo*

OECD – *Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico*

PCA – *Principal Component Analysis – Análise dos Componentes Principais*

PCR - *Principal Component Regression – Regressão por Componentes Principais*

PLS – *Partial Least Squares – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais*

R^2 – *Coefficiente de Determinação*

RMSEE – *Root Mean Square Error of Estimation – Raiz Quadrada do Erro*

Quadrático Médio de Estimação

RMSEP - *Root Mean Square Error of Prediction – Raiz Quadrada do Erro*

Quadrático Médio de Predição

SEPCG – *Standard Error of Prediction – Erro Padrão de Predição*

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Matriz energética brasileira em 2006 e 2007.....	7
Tabela 2 – Exemplos de alguns trabalhos publicados utilizando quimiometria e seu enfoque.....	19
Tabela 3 – Concentrações das amostras utilizadas na construção do modelo.	29
Tabela 4 – Concentrações das amostras utilizadas na validação do modelo.....	31
Tabela 5 – Concentrações das amostras utilizadas na curva de calibração do CG-FID.....	32
Tabela 6 – Parâmetros estatísticos para os modelos PLS baseados em toda a região espectral.....	38
Tabela 7 – Parâmetros estatísticos para os modelos PLS baseados nas regiões selecionadas.....	38
Tabela 8 – Teste F entre os modelos PLS baseados em toda a região espectral e nas regiões selecionadas.....	42
Tabela 9 – Coeficientes Angulares das Curvas de Calibração dos Modelos.....	43
Tabela 10 – Limites de Detecção para os modelos PLS/FT-MIR e PLS/FT-NIR ...	44
Tabela 11 –Concentrações de referência e preditas em % m/m de água, etanol e metanol de acordo com PLS/FT-MIR, PLS/FT-NIR e CG-FID.....	48
Tabela 12 – Teste F entre PLS/FT-MIR, PLS/FT-NIR e CG-FID.	49

Lista de Figuras

Figura 1 – Volume de AEHC comercializado pelas distribuidoras no Brasil entre 2006 e 2008 (até junho).....	6
Figura 2 – Volume de AEHC e AEAC comercializado pelas usinas no Brasil entre 2007 e 2008 (até junho).....	6
Figura 3 - Volume de Gasolina C comercializado pelas distribuidoras no Brasil entre 2007 e 2008 (até junho).	7
Figura 4 – Participação das fontes de energia renováveis na matriz energética do Brasil, do mundo e dos países integrantes de OECD.	8
Figura 5 – Espectro eletromagnético.....	11
Figura 6 – Modos vibracionais possíveis para moléculas diatômicas e triatômicas.	13
Figura 7 – Energia potencial <i>versus</i> distância interatômica de uma molécula diatômica.....	14
Figura 8 – Artigos publicados na <i>Web of science</i> relacionados às palavras PCA, PLS ou chemometrics.	17
Figura 9 – Decomposição dos dados.....	22
Figura 10 – Redução do número de coordenadas necessárias para descrição de um sistema.....	23
Figura 11 – Nova descrição das variáveis em função das componentes principais.....	24
Figura 12 - Espectros FT-MIR de cinco amostras representativas: (a) MeOH 100 %; (b) MeOH 81.5 %, EtOH 8.8 %; (c) MeOH 46.9 %, EtOH 34.8 %; (d) MeOH 22.10 %, EtOH 66.20 %; and (e) EtOH 100 %.	35
Figura 13 - Espectros FT-NIR de cinco amostras representativas: (a) MeOH 100 %; (b) MeOH 81.5 %, EtOH 8.8 %; (c) MeOH 46.9 %, EtOH 34.8 %; (d) MeOH 22.10 %, EtOH 66.20 %; and (e) EtOH 100 %.	36
Figura 14 – Regiões selecionadas para construção do modelo de calibração baseado no FT-MIR.....	37
Figura 15 - Regiões selecionadas para construção do modelo de calibração baseado no FT-NIR.....	37
Figura 16 - Curvas de validação do modelo PLS/FT-MIR baseado na região completa e na região selecionada para a água.....	39
Figura 17 - Curva de validação do modelo PLS/FT-MIR baseado na região completa e na região selecionada para o etanol.....	40
Figura 18 - Curva de validação do modelo PLS/FT-MIR baseado na região completa e na região selecionada para o metanol.	40
Figura 19 - Curva de validação do modelo PLS/FT-NIR baseado na região completa e na região selecionada para a água.....	40
Figura 20 - Curva de validação do modelo PLS/FT-NIR baseado na região completa para o etanol.	41
Figura 21 - Curva de validação do modelo PLS/FT-NIR baseado na região completa e na região selecionada para o metanol.	41
Figura 22 – Cromatograma da amostra número 5 da curva de calibração do CG-FID.....	44

Figura 23 – Cromatograma da amostra número 9 do grupo de teste acrescida de 100 µl de <i>t</i> -butanol.....	45
Figura 24 – Curva de Calibração CG-FID para o Etanol.	46
Figura 25 - Curva de Calibração CG-FID para o Metanol.	46
Figura 26 – Curva de Validação do CG para o Etanol.	47
Figura 27 – Curva de Validação do CG para o Metanol.	47

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 Introdução

A principal fonte energética mundial atualmente é o petróleo. Porém, esse produto de origem fóssil apresenta diversos inconvenientes como, por exemplo, o fato de não ser renovável e estar fadado a se esgotar no futuro. Mas esse é apenas um aspecto da questão. Um outro problema está intimamente relacionado com a instabilidade política dos principais países produtores de petróleo no mundo. Cabe também lembrar a questão ambiental. O uso de combustíveis de origem fóssil só vem contribuir para que o efeito estufa ^[1] se agrave mais a cada dia, aumentando a poluição urbana e causando problemas de saúde ^[2] na população.

Apesar de ter sido alardeada a auto-suficiência do Brasil na produção de petróleo para consumo nacional, alguns aspectos dessa auto-suficiência ainda causam insegurança pois é sabido que o Brasil produz petróleo capaz de abastecer o País em quantidade, mas não em qualidade ^[3], o que nos obriga a continuar dependendo de petróleo estrangeiro para o abastecimento nacional.

Como forma de contornar essas questões e tornar o Brasil menos dependente econômica e politicamente do petróleo, foi lançado em 1975 o Programa Nacional do Álcool, o Proálcool, a fim de incentivar, o uso do etanol, um combustível renovável e menos poluente.

Desde então, o papel do etanol na matriz energética brasileira vem crescendo a passos largos, e se torna cada vez mais importante o controle de qualidade deste insumo, a fim de proteger o consumidor e criar credibilidade no mercado estrangeiro que já mostra sinais de interesse no etanol brasileiro.

1.1 A questão ambiental

O efeito estufa é um fenômeno natural extremamente importante à vida no planeta, pois mantém a terra aquecida devido à presença de uma camada de gases que aprisionam a luz solar na superfície da Terra ^[4]. No entanto, esse efeito tem se intensificado além do desejável, causando o aquecimento global e uma série de fenômenos meteorológicos danosos ao meio ambiente, como o derretimento das calotas polares.

Um dos principais causadores do aumento do efeito estufa é o gás carbônico proveniente da queima de combustíveis fósseis ^[5].

O protocolo de Kyoto é um acordo de cooperação no qual diversos países no mundo se comprometem a diminuir as emissões dos gases do efeito estufa (GEE). Um dos meios de ocasionar essa diminuição é a utilização da biomassa, como, por exemplo, a produção de etanol a partir de cana de açúcar ^[4].

Segundo dados do sítio eletrônico Etanol Verde ^[6], a queima do etanol emite até 90% menos GEE's quando comparado com a gasolina. Ainda de acordo com a mesma fonte, graças aos 25 % de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) contidos na gasolina C, um carro que consome 100 L do combustível por mês deixa de emitir 55 Kg de CO₂. O mesmo carro movido a AEHC deixaria de emitir 220 Kg mensais do gás.

1.2 A questão política

A dependência do petróleo estrangeiro causa grande preocupação nos governos de todo o mundo, uma vez que as maiores reservas de petróleo mundiais estão localizadas em áreas de grande instabilidade política.

Como forma de coibir as atitudes neocolonialistas israelenses, em outubro de 1973, os países da coligação árabe, que representavam a maioria do colegiado na OPEP, anunciaram um embargo à exportação de petróleo ^[7] aos países colaboradores de Israel, ao mesmo tempo em que subiram significativamente o preço dos barris de petróleo para o resto do mundo, gerando caos econômico e prejudicando significativamente os países em desenvolvimento que necessitavam do óleo para continuar se expandindo. Esse fato, que ficou conhecido como o 1° choque do petróleo, impulsionou o Brasil a buscar fontes alternativas de energia para garantir o consumo de energia interno.

O 2° choque do petróleo, ocorrido em 1979, foi conseqüência de uma disputa entre os dois principais fornecedores mundiais de petróleo, o Irã e o Iraque. Novamente o conflito teve razões territorialistas e o mundo se viu surpreendido

com espantosos aumentos nos barris de petróleo e embargos aos inimigos políticos^[7].

1.3 Histórico no Brasil – O Proálcool

O Proálcool foi um programa criado pelo governo brasileiro em 1975 como resposta ao o 1° choque do petróleo. O álcool, que era utilizado apenas como regulador do mercado do açúcar passava a ser visto como uma alternativa energética ao petróleo.

O programa teve um forte caráter intervencionista na economia e editou uma série de medidas de incentivo ao uso e produção do álcool combustível. Dentre essas medidas, pode-se citar: subsídios para a instalação de destilarias anexas às usinas de açúcar, obrigatoriedade da adição de álcool à gasolina, incentivos à produção de carros a álcool, medidas protecionistas em relação ao álcool importado, controle dos preços e incentivos fiscais, e à pesquisa e desenvolvimento nos campos de produção e uso de álcool combustível^[8].

1.4 Situação atual

O uso de etanol como combustível no mundo está ganhando mais força a cada dia. A Suécia já utiliza um combustível chamado E85, composto por 85 % de etanol anidro e 15 % de gasolina. O percentual de gasolina visa facilitar a partida, uma vez que o clima da região é muito frio. Além disso, o país já adotou a adição de etanol à gasolina na proporção de 5 % e disponibiliza uma série de incentivos para a compra de carros a etanol, tais como abatimentos nos impostos e permissão para estacionar em locais proibidos para os demais carros. Várias cidades suecas também estão convertendo a frota de ônibus para etanol. Esses ônibus estão sendo denominados ônibus verdes^[9].

Segundo a agência de notícias BBC Brasil, o *premiê* sueco Reinfeldt anunciou, ao lado do presidente Luís Inácio Lula da Silva, que iria defender a eliminação das restrições européias ao etanol brasileiro. Segundo o mesmo, a

Suécia deve eliminar a sobretaxa sobre o etanol estrangeiro até janeiro de 2009 [10].

Procurando fornecer ainda mais credibilidade internacionalmente ao etanol brasileiro internacionalmente, o Brasil promoveu uma conferência com deputados do parlamento europeu e com representantes da sociedade civil evento na Europa em outubro de 2007. A conferência aconteceu em Bruxelas e teve como objetivo acabar com as desconfianças de que o cultivo do etanol estaria promovendo o desmatamento da Amazônia e de áreas de floresta. Também foi anunciado na ocasião que a União Européia e o Brasil pretendem lançar um certificado para identificar a produção sustentável do etanol.

O projeto de certificação compulsória de biocombustíveis é um projeto financiado pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), no qual a ANP deve estabelecer padrões mínimos de qualidade para biocombustíveis, entre eles o AEHC e o AEAC, através da fixação de parâmetros químicos e físico-químicos para os mesmos.

Nesse projeto está prevista a criação de um selo compulsório a ser atribuído aos biocombustíveis que atendam aos parâmetros exigidos.

Dados do sítio eletrônico da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos automotores (ANFAVEA), até julho de 2008, o número de vendas por atacado no mercado interno de carros Flex foi quase 11 vezes maior que o de carros à gasolina.

Estão mostrados nos gráficos cedidos pela ANP, apresentados na Figura 1 e na Figura 2, o volume de AEAC e AEHC comercializado [11] no Brasil entre 2006 e 2008 (até junho).

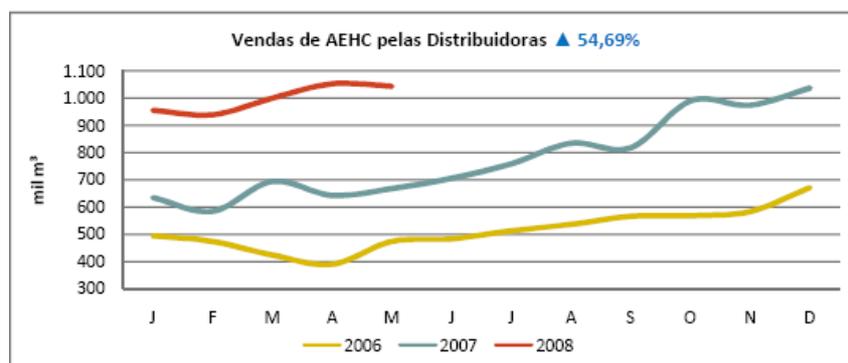


Figura 1 – Volume de AEHC comercializado pelas distribuidoras no Brasil entre 2006 e 2008 (até junho).

* adaptado da referência 11.

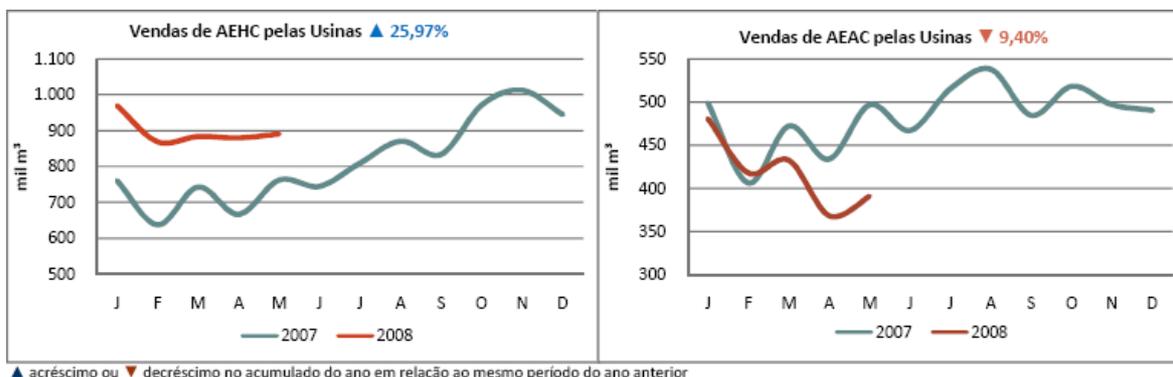


Figura 2 – Volume de AEHC e AEAC comercializado pelas usinas no Brasil entre 2007 e 2008 (até junho).

* adaptado da referência 11.

Pode-se notar claramente, que no primeiro semestre de 2008, o volume comercializado de AEHC, tanto pelas usinas como pelas distribuidoras, sofreu aumento (54,69 e 25,97 % respectivamente) em relação ao mesmo período de 2007, corroborando ainda mais a crescente importância deste produto no Brasil. Similarmente, a queda no volume de AEAC comercializado pelas usinas (9,40 %) pode ser atribuída à diminuição no consumo da Gasolina C, conforme mostrado no gráfico da Figura 3 ^[11], uma vez que este produto é utilizado exclusivamente para a formulação da mesma.

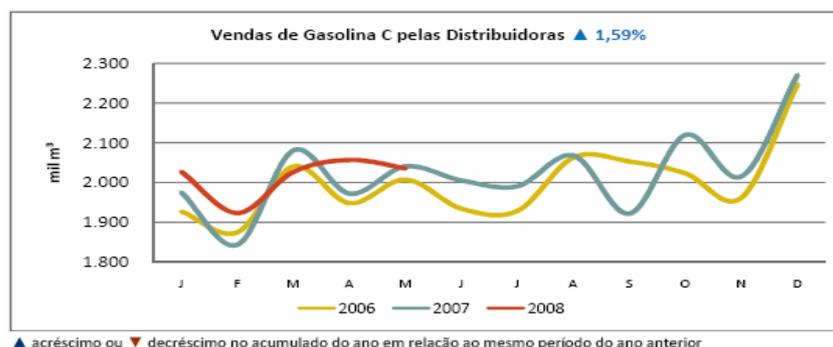


Figura 3 - Volume de Gasolina C comercializado pelas distribuidoras no Brasil entre 2007 e 2008 (até junho).

* adaptado da referência 11.

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética ^[12] (EPE), órgão vinculado ao Ministério das Minas e Energia, dados preliminares do Balanço Energético Nacional (BEN) mostram que os produtos da cana de açúcar atingiram um patamar histórico na matriz energética brasileira em 2007, representando 16% das fontes primárias de energia utilizadas no Brasil, perdendo apenas para o petróleo e derivados, com 36,7%. Na Tabela 1 é ilustrada a composição da matriz energética brasileira em 2006 e 2007.

Tabela 1 – Matriz energética brasileira em 2006 e 2007.

	%	
	2007	2006
Energia Não Renovável	53,6	55,1
Petróleo e Derivados	36,7	37,8
Gás Natural	9,3	9,6
Carvão Mineral e Derivados	6,2	6,0
Urânio (U ₃ O ₈) e Derivados	1,4	1,6
Energia Renovável	46,4	44,9
Energia Hidráulica e Eletricidade	14,7	14,8
Lenha e Carvão Vegetal	12,5	12,7
Produtos da Cana-de-açúcar	16,0	14,5
Outras Renováveis	3,1	2,9

* adaptado da referência 12.

No Brasil, a participação das fontes renováveis na matriz energética é muito superior ^[12] à média mundial e à média dos países membros da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) conforme Figura 4. Essa situação é muito privilegiada nas atuais conjunturas mundiais e demonstra a enorme importância dessas fontes de energia para o Brasil e, conseqüentemente, a extrema atenção que deve ser dada às mesmas.

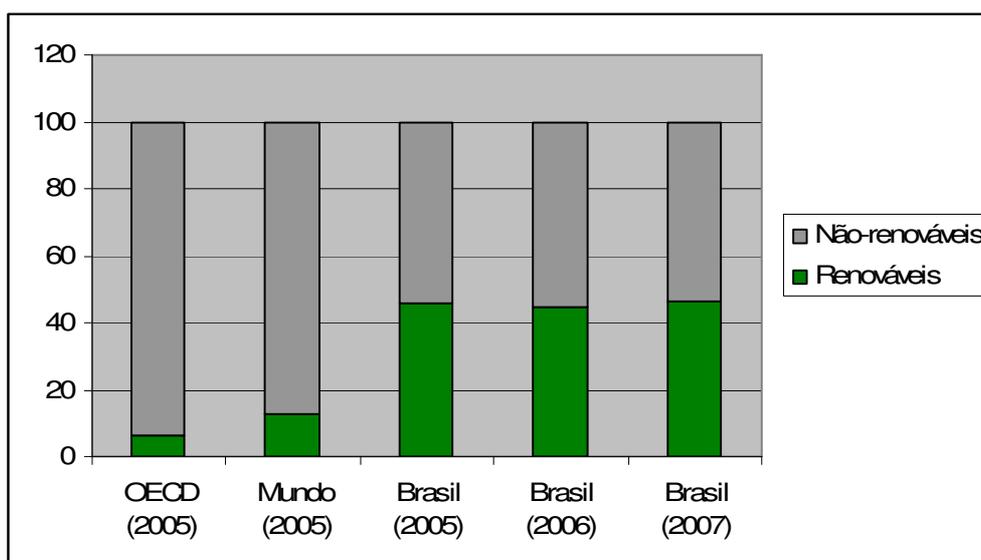


Figura 4 – Participação das fontes de energia renováveis na matriz energética do Brasil, do mundo e dos países integrantes de OECD.

* adaptado das referências 12 e 13.

1.5 Motivação

Em 2006, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, apreendeu amostras de AEHC contaminadas com metanol (MeOH).

O etanol e o metanol são dois álcoois com características físico-químicas ^[14] bastante similares. Ambos são solúveis em água, incolores e suas densidades são praticamente idênticas, 0,7937 (EtOH) e 0,7965 g mL⁻¹ (MeOH). Essas similaridades e os baixos preços ^[15] do metanol em relação ao etanol são as principais causas da adulteração do AEHC com metanol no Brasil.

Porém, o metanol não pode ser usado como combustível no Brasil. Além do fato dessa prática se constituir em uma fraude fiscal, o metanol é altamente tóxico, podendo causar desde lesão temporária ou permanente na córnea ^[16] e nos rins ^[17] até a morte ^[18]. Portanto, é desejável que existam métodos analíticos rápidos e precisos de detecção de adulteração por metanol em amostras de AEHC.

O uso da espectroscopia vibracional (FT-MIR, FT-NIR e FT-Raman) combinada com a análise multivariada tem se mostrado um método eficiente no controle da qualidade de combustíveis fósseis ^[19, 20, 21, 22, 23] e biocombustíveis ^[24, 25, 26, 27, 28] e na análise de etanol e metanol em bebidas ^[29, 30, 31]. Apesar do fato de a espectroscopia vibracional já ter sido usada na determinação de metanol em bebidas, esse método ainda não foi aplicado na detecção de metanol em AEHC ou mesmo em álcool anidro.

1.6 Objetivos

O objetivo desse trabalho foi construir modelos de calibração baseados em análise multivariada pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) combinada com espectroscopia vibracional na região do infravermelho próximo e médio (FT-MIR e FT-NIR) a fim de quantificar simultaneamente etanol, metanol e água em amostras de AEHC. As respectivas exatidões dos modelos PLS serão avaliadas com base num método de referência, a cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG-FID), para estabelecer qual método espectroscópico apresenta a melhor exatidão.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Radiação Infravermelha

A porção do espectro eletromagnético compreendida entre a região do visível e do microondas, é chamada de radiação infravermelha [32]. Esta região possui comprimentos de onda mais longos que o vermelho, variando entre $7,8 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ m ou, em número de onda, 12800 a 10 cm^{-1} [33]. O espectro eletromagnético dividido em regiões, dentre as quais se pode visualizar a região correspondente à radiação infravermelha pode ser visualizado na Figura 5

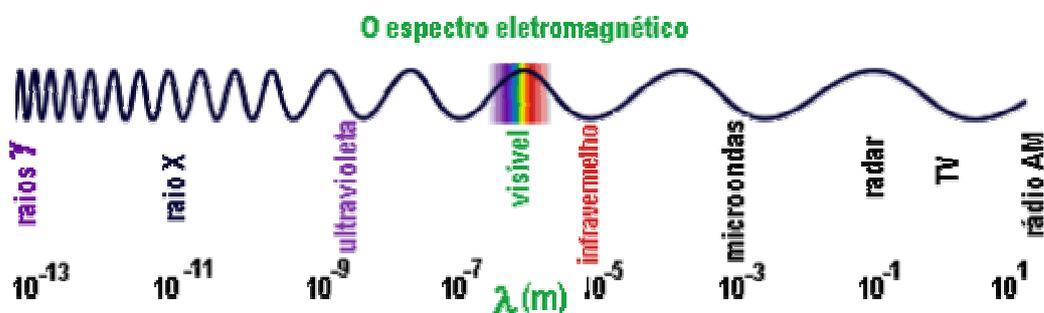


Figura 5 – Espectro eletromagnético.

* adaptado da referência [34].

Quando se trata de instrumentação e de aplicação, divide-se a radiação infravermelha em 3 regiões: infravermelho próximo (NIR): 12800 a 4000 cm^{-1} , infravermelho médio (MIR): 4000 a 200 cm^{-1} e infravermelho distante: 200 a 10 cm^{-1} [33].

A absorção de radiação infravermelha pelas moléculas ocorre quando existe uma variação no momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento rotacional ou vibracional.

A espectrometria de infravermelho é, após a espectrometria de massa, o procedimento de maior especificidade molecular em análises. Exceto no caso de dois enantiômeros, dois compostos químicos diferentes não podem ter o mesmo espectro [35].

2.2 Espectrometria no Infravermelho

A absorção de radiação infravermelha ocorre em moléculas com pequena diferença energética entre estados vibracionais e rotacionais.

Como consequência de seus movimentos vibracionais e rotacionais, ocorrem variações no momento de dipolo das moléculas. Essas variações permitem que hajam interações entre o campo elétrico variável da radiação infravermelha e as moléculas, causando modificações na amplitude de seus movimentos ^[33].

Considere uma molécula polar simples. A distribuição de carga ao redor dessa molécula não é simétrica, estando mais concentrada nos átomos mais polares. O momento dipolar é definido como a diferença da carga distribuída entre os átomos e a distância entre eles.

Ao vibrar, as moléculas geram uma variação regular no seu momento dipolar, o que ocasiona o surgimento de um campo elétrico alternado que interage com o campo elétrico oscilante associado à radiação infravermelha ^[32].

Caso a frequência da radiação infravermelha tenha a mesma magnitude da frequência vibracional da molécula, ocorre uma variação na amplitude da vibração molecular e consequente absorção da radiação ^[32, 33].

Similarmente, a rotação de moléculas assimétricas ao redor de seus centros de massa gera uma variação regular no seu momento de dipolo, o que possibilita a absorção da radiação infravermelha.

2.3 Transições Rotacionais e Vibracionais

A energia rotacional de uma molécula, em geral, é pequena, correspondendo a aproximadamente à radiação de 100 cm^{-1} . A absorção de radiação nessa região ocorre principalmente nos gases e é caracterizada por linhas discretas e bem definidas. Nos sólidos e líquidos, em geral, a capacidade rotacional é bem diminuída, sendo os seus espectros definidos por picos vibracionais alargados, resultantes de absorções na região do infravermelho médio ^[33].

2.4 Modos Vibracionais

As ligações entre dois átomos vibram constantemente afastando e aproximando os mesmos. Esse tipo de vibração é conhecido como deformação axial ou estiramento [32, 33]. Moléculas com mais de dois átomos também podem vibrar mudando o ângulo de ligação entre os átomos. Neste caso chamamos a vibração de deformação angular ou dobramento [32, 33].

As vibrações moleculares também podem ser classificadas como simétricas ou assimétricas e ainda, no caso da deformação angular, no plano ou fora do plano [36].

Na Figura 6 são mostrados os modos vibracionais possíveis para moléculas diatômicas e triatômicas.

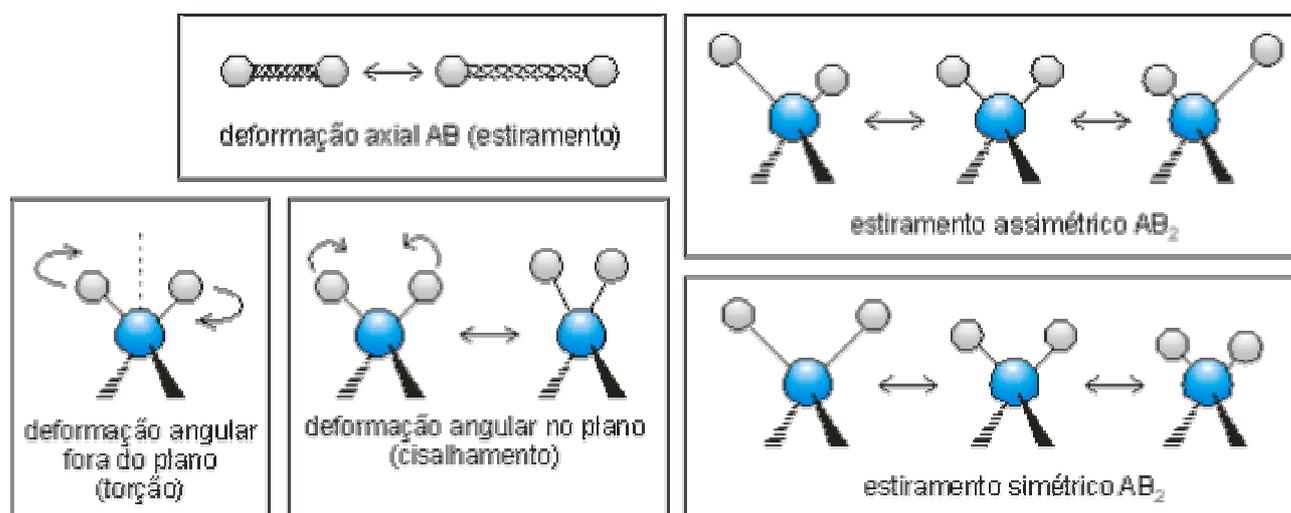


Figura 6 – Modos vibracionais possíveis para moléculas diatômicas e triatômicas.

* adaptado da referência [37].

2.5 Freqüências Estimadas das Vibrações

Uma vibração de estiramento de uma molécula diatômica possui características semelhantes às de um oscilador harmônico ou sistema massa mola, que tem a sua força descrita pela Lei de Hooke, conforme a Equação 1 [33].

$$F = -ky,$$

(Equação 1)

Onde k é a constante de força da mola e y é o deslocamento da massa devido ao estiramento, ou movimento harmônico simples no caso do sistema massa-mola.

A energia potencial E desse sistema é dada pela força multiplicada pela distância dada da posição de equilíbrio ^[33]. Em termos infinitesimais:

$$dE = -Fdy \quad (\text{Equação 2})$$

Substituindo F por $-ky$, e integrando temos:

$$E = \frac{1}{2} ky^2 \quad (\text{Equação 3})$$

A curva de energia potencial da equação acima é uma parábola, que têm seu máximo quando a mola está esticada ou comprimida ao máximo e seu mínimo em zero, quando a mola encontra-se na posição de equilíbrio. Considerando-se que uma molécula diatômica se comporta segundo esse sistema, tem-se o gráfico mostrado na Figura 7 ^[33].

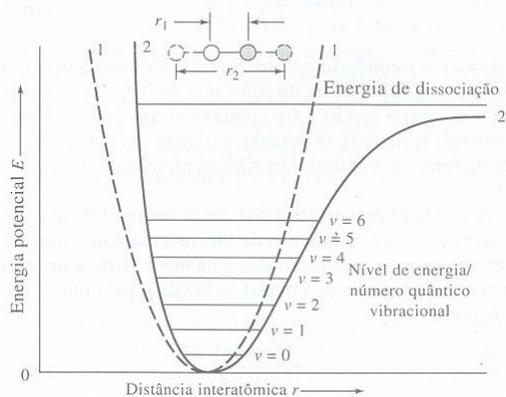


Figura 7 – Energia potencial *versus* distância interatômica de uma molécula diatômica

* adaptado da referência 33

Desenvolvendo a segunda lei de Newton, $F=ma$, com as condições adequadas a uma molécula diatômica e combinando-a com a equação 3, tem-se que a frequência (ν_m) natural da oscilação é ^[33]:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Equação 4}),$$

onde μ é a massa reduzida do sistema, ou seja, o produto das massas dividido pela sua soma.

Até agora foram usadas as equações da mecânica clássica para descrever o oscilador harmônico. No entanto, a mecânica quântica pode descrever melhor o comportamento dos átomos. As soluções para a energia potencial de um oscilador harmônico segundo a mecânica quântica têm a seguinte forma ^[33]:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Equação 5}),$$

onde h é a constante de Planck e ν é o número quântico vibracional, que pode assumir apenas valores inteiros e positivos

Combinando as Equações 4 e 5, temos que:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h \nu_m \quad (\text{Equação 6})$$

Rearranjando e substituindo ν por $\bar{\nu}/k$, vem que ^[33]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde $\bar{\nu}$ é o número de onda de um pico de absorção em cm^{-1} , k é a constante de força e c é a velocidade da luz.

2.6 Quimiometria

O primeiro artigo contendo a palavra quimiometria no título foi publicado em 1975 por *Kowalski* [38].

O autor afirma no citado artigo que ele próprio e outros cientistas chamavam genericamente de quimiometria todo e qualquer método que pudesse ser utilizado para extrair informação útil de dados crus.

O surgimento da quimiometria se deu com a evolução dos equipamentos de análise e com a maior facilidade de aquisição de computadores, o que possibilitou o acesso dos cientistas a uma grande quantidade de dados, e tornou necessário o desenvolvimento de um método que possibilitasse, se não ao todo, pelo menos em parte, a análise desses dados, a fim de extrair deles a maior quantidade de informação relevante.

A quimiometria consiste basicamente no uso de métodos matemáticos, estatísticos e gráficos que, combinados com técnicas químicas, gerem algoritmos capazes de predizer certas características de interesse ou simplesmente modelos de calibração [39].

O número de publicações a respeito desse tema tem crescido ao longo dos anos. De acordo com a base de dados *Web of Science*, o número de artigos publicados relacionados a quimiometria, PCA (principal component analysis) ou PLS (partial least squares), duas importantes e conhecidas ferramentas quimométricas que serão discutidas mais adiante, cresceu enormemente desde o seu surgimento até os dias atuais, e mostra tendências crescentes. Em setembro de 2008, o número de publicações, 2298, estava praticamente igualado ao total de publicações no ano de 2007, quando foram publicados 2399 artigos. Essa informação é ilustrada na Figura 8.

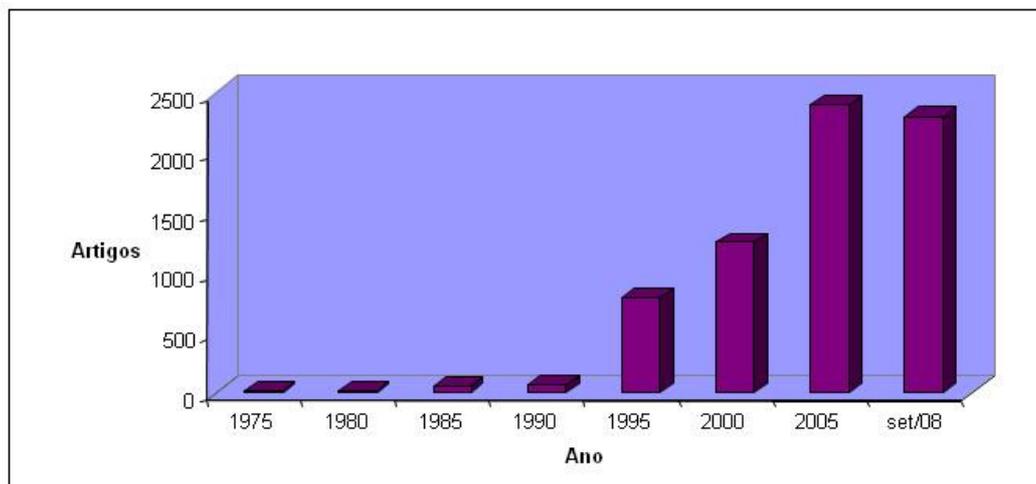


Figura 8 – Artigos publicados na *Web of science* relacionados às palavras PCA, PLS ou chemometrics.

A quimiometria tem sido amplamente usada e representa uma importante ferramenta de trabalho para os químicos atualmente.

As mais variadas características, como pH, espectros de MIR, espectros de NIR, cromatogramas, *etc.*, podem ser aliadas a métodos quimiométricos para a construção de modelos que estimam o valor de propriedades de interesse em amostras desconhecidas.

Quando aliada à espectroscopia, a quimiometria é uma poderosa ferramenta na análise de dados, e apresenta diversas vantagens como rapidez de análise após a construção do modelo, não-destruição da amostra, baixo custo e precisão.

Análises na região do ultravioleta combinadas com PLS resultaram na construção de modelos capazes de prever a concentração de paracetamol e ibuprofeno em formulações farmacêuticas com erros da ordem de 0,12 e 0,17 $\mu\text{g mL}^{-1}$ respectivamente [40].

Modelos baseados em PLS aliados com espectroscopia na região do NIR foram desenvolvidos por Morgano [41] e colaboradores em 2007, para a determinação de açúcar total em café cru, tendo se mostrado um método fácil e rápido para este fim.

A aplicação de modelos matemáticos na área dos combustíveis também tem se mostrado bastante expressiva. Diversos trabalhos têm sido realizados em gasolina, diesel, biodiesel, etanol e outros combustíveis utilizando-se técnicas quimiométricas.

Em 2007, Barbeira e colaboradores publicaram um estudo ^[42] utilizando ferramentas de análise multivariada, entre elas o PCA, combinado com características físico-químicas como densidade, perfil de destilação, teor de olefinas, saturados e aromáticos e dados de octanagem no qual foi feita a identificação da origem de gasolinas desconhecidas.

No mesmo ano foi caracterizada a adulteração ^[24] de misturas de diesel/biodiesel por óleo vegetal através de modelos matemáticos baseados em PLS e PCR (Principal Component Regression) aliados à características espectroscópicas e espectrométricas.

Um trabalho ^[43] visando a determinação do teor de água em etanol industrial por meio de um sistema NIR miniaturizado que utiliza espectrometria bi-dimensional e algoritmo PLS foi desenvolvido em 2005 por Cho e colaboradores e demonstrou a aplicabilidade deste sistema em diversos campos e a viabilidade econômica relacionada à ele. Ainda no campo do etanol, um artigo de Mendes ^[30] e colaboradores descreve a construção de dois modelos quimiométricos baseados em PLS aliados à espectros de NIR e de Raman para determinar o teor de etanol em amostras de álcool combustível com limites de detecção da ordem de 0,05 e 0,2% (%m/m), respectivamente.

Na Tabela 2 aparece um resumo com alguns trabalhos publicados e seu enfoque.

Tabela 2 – Exemplos de alguns trabalhos publicados utilizando quimiometria e seu enfoque

Enfoque	Referência
Gasolina	[19, 42, 44]
Diesel	[21, 24]
Biodiesel	[24, 27]
Bebidas	[29, 30, 31]
Álcool combustível	[30]
Formulações farmacêuticas	[40]
Café	[41]
Etanol industrial	[43]

2.7 Construção dos modelos de calibração

Usualmente para a construção desses modelos de calibração, os dados são organizados em duas matrizes, a saber: a matriz das variáveis dependentes (**Y**) e a matriz das variáveis independentes (**X**). Essas duas matrizes compõem o conjunto de dados ^[45].

Ao conjunto de dados contendo medidas de amostras com valores conhecidos é dado o nome de conjunto de calibração, e às amostras conhecidas o nome de amostras de calibração. Esse conjunto é utilizado para a construção dos modelos de calibração ^[45].

O conjunto de calibração deve conter amostras estatisticamente representativas da população, que compreendam todos os valores a serem preditos pela calibração. Ou seja, deve ^[45]:

- 1) Conter todos os componentes esperados;
- 2) Cobrir toda a faixa de interesse da propriedade a ser predita;
- 3) Abranger as condições de interesse;
- 4) Conter amostras mutuamente independentes.

As três primeiras condições são óbvias para qualquer tipo de calibração. A razão da quarta condição segue exemplificada:

Ao utilizar amostras dependentes entre si, por exemplo, amostras diluídas a partir de uma amostra matriz na preparação das amostras de calibração, ocorre que as concentrações relativas dos vários componentes das amostras não iriam variar. Além disso, os erros relativos das concentrações dos vários componentes também seriam constantes e as únicas fontes variáveis de erro seriam o ruído instrumental e o erro da diluição, o que fatalmente levará à introdução de uma tendência no modelo de calibração ^[45].

Um conjunto de calibração preparado de tal maneira não irá gerar um modelo de calibração robusto uma vez que as amostras de calibração não seriam representativas de amostras reais, não podendo, portanto, representá-las ^[45].

O máximo cuidado deve ser tomado nessa etapa, quando as condições experimentadas por todas as amostras devem ser iguais. Além disso, as condições utilizadas na calibração também devem ser repetidas em qualquer análise posterior.

2.8 Validação dos modelos

Após a construção do modelo de calibração é necessária a verificação do seu desempenho. Essa verificação pode ser efetuada de duas maneiras:

1) validação por grupo de teste

Nesse tipo de validação o modelo de calibração é testado por um grupo de amostras independentes, que compõem um outro tipo de conjunto de dados, o conjunto de validação. O conjunto de validação contém amostras com concentração conhecida e que não são utilizadas na construção do modelo de calibração.

Nesse caso ambos os conjuntos devem conter aproximadamente o mesmo número de amostras e abranger toda a faixa de interesse da propriedade a ser predita.

Esse tipo de validação é mais rápido em termos de cálculo e fornece uma estimativa não tendenciosa do erro associado ao modelo ^[46].

2) validação cruzada

Nesse tipo de validação apenas um conjunto de amostras é usado para construir o modelo de calibração e validar o sistema. A validação ocorre em várias rodadas. Em cada rodada uma amostra ou um conjunto de amostras são excluídas do conjunto de calibração e usadas para testar o modelo. A validação é completada quando todas as amostras são testadas.

A principal vantagem desse tipo de validação é o menor número de amostras necessário, sendo muito utilizado quando se tem um número de amostras limitado ^[46].

A etapa de validação é extremamente importante e, se efetuada de maneira correta pode evitar o uso de modelos baseados em dados não desejáveis, ou seja, que não reproduzem a característica desejada de maneira consistente.

2.9 Pré-processamentos

O uso da quimiometria pode ser aliado a diversas técnicas tais como FT-IR, FT-NIR, FT-Raman e cromatografia dentre outras. Uma vez que neste trabalho as ferramentas quimiométricas somente foram combinadas com espectroscopia, daqui para frente, será descrito esse tipo aplicação.

É usual quando se trabalha com espectros que sejam obtidos várias replicatas (no mínimo 3) da mesma amostra para se garantir a reprodutibilidade. Quando esses espectros não são idênticos, pode-se recorrer ao que é chamado de pré-processamento dos dados para torná-los o mais similar possível ^[46].

Alguns exemplos ^[46] de pré-processamento de dados em espectroscopia são:

- **Normalização vetorial:** É geralmente usada quando a espessura das amostras é variável.
- **Correção de espalhamento multiplicativo:** Recomendável quando os espectros são obtidos por reflexão total atenuada.
- **Subtração de linha reta:** Corrige inclinações nos espectros
- **Primeira derivada:** Realça sinais de baixa intensidade, mas também amplifica o ruído.

- **Segunda derivada:** Mesmo objetivo da primeira derivada, porém é mais poderosa.

Não é estritamente necessário que se faça um pré-processamento dos dados. O ideal é que se compare diversos tipos de pré-processamentos e que se decida pela opção que apresentar o menor erro associado ^[46].

2.10 Ferramentas quimiométricas

De acordo com *Geladi* ^[47], a essência da quimiometria consiste em extrair informação útil da matriz de dados.

O autor afirma que a teoria da quimiometria se baseia no fato dos conjuntos de dados possuírem informações redundantes e ruído. Essas informações podem ser decompostas em termos reduzidos e residuais. Os termos reduzidos contêm dados mais fáceis de entender e com maior estabilidade e os termos residuais concentram o ruído ou a informação menos importante. Na Figura 9 está ilustrado como a decomposição da matriz de dados (X) é realizada.

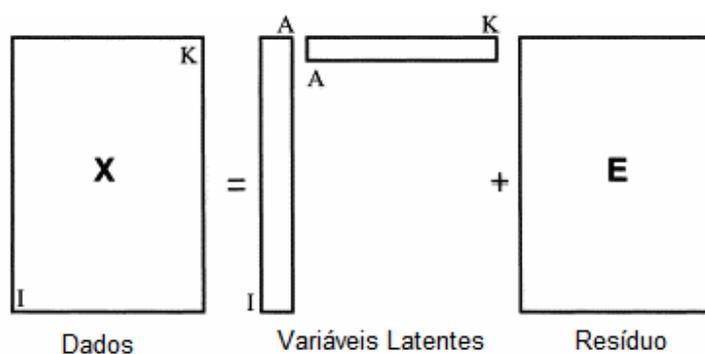


Figura 9 – Decomposição dos dados

* adaptado da referência ^[47]

As matrizes $A \times I$ e $A \times K$ contêm toda a informação relevante organizada de maneira que facilite a sua interpretação e são denominadas genericamente de variáveis latentes. Na matriz E estão reunidos o ruído e outras perturbações.

Existem atualmente inúmeras técnicas quimiométricas. Duas delas, amplamente utilizadas são a PCA (análise por componentes principais) e a PLS (regressão por mínimos quadrados parciais).

O PCA é uma ferramenta quimiométrica que tem por objetivo facilitar a análise por meio da redução dos dados [47,39]

A redução dos dados é realizada através da criação de um novo sistema de eixos que represente os dados de maneira mais convenientes à sua análise. Os eixos são denominados componentes principais e possibilitam a visualização dos dados em um número menor de coordenadas que as utilizadas originalmente [47,39].

Na Figura 10 está apresentado um exemplo de componente principal

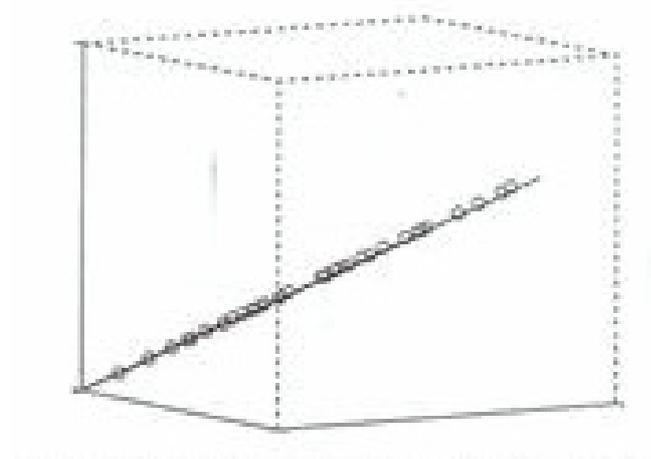


Figura 10 – Redução do número de coordenadas necessárias para descrição de um sistema

O conjunto de dados representado na figura que se encontrava originalmente descrito em um sistema de 3 coordenadas pode ser descrito por uma única componente principal.

Na PCA, cada amostra passa a ser descrita pela sua projeção no novo sistema de eixos (score) e pelos cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e os eixos das variáveis (pesos) [47,39], conforme a Figura 11.

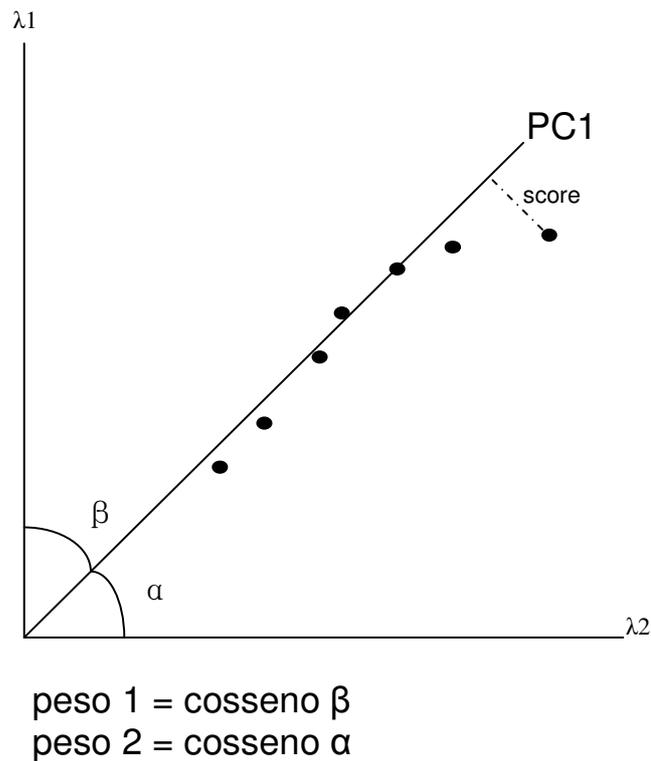


Figura 11 – Nova descrição das variáveis em função das componentes principais

Uma das vantagens da PCA é a detecção de amostras anômalas, ou seja, amostras que não respondem bem ao modelo de calibração e podem prejudicar o seu desempenho^[48]

O PLS utiliza a PCA para atribuir escores e pesos às amostras, porém leva em consideração as suas concentrações e atribui peso maior para espectros com concentrações de analitos mais elevadas. Além disso, no caso do PLS tanto a matriz de espectros – X, quanto a matriz de concentrações – Y são decompostas, gerando dois conjuntos de *scores* e pesos.^[47, 39, 49]

O PLS é considerado um método robusto, isto é, os modelos construídos com base nesse método não sofrem grandes alterações em seus parâmetros com a inclusão de novas amostras no conjunto de calibração.

2.11 Parâmetros de avaliação dos modelos

O RMSEE (*Root Mean Square Error of Estimation*) e o RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) são os erros associados à calibração e à predição dos modelos (no caso de se ter utilizado validação por grupo de teste), respectivamente. Eles são dados pelas Equações 8 e 9 [46]:

$$\text{RMSEE} = \left(\frac{1}{(M - R - 1)} \sum_{i=1}^M [Y_{\text{referência}} - Y_{\text{obtido}}]^2 \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 8})$$

$$\text{RMSEP} = \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M [Y_{\text{referência}} - Y_{\text{predito}}]^2 \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde M = número de amostras, R = número de variáveis latentes (ou componentes principais no caso do PLS) utilizadas no modelo, $Y_{\text{referência}}$ é o valor de referência da concentração da amostra i (no caso de RMSEE, Y representa uma amostra de calibração, e no caso do RMSEP uma amostra do grupo de teste), Y_{obtido} é o valor de Y determinado na calibração do modelo e Y_{predito} é o valor de Y predito pelo modelo.

Um outro sentido dado ao RMSEE e ao RMSEP é que os mesmos são os desvios padrões das curvas de calibração e validação, respectivamente.

Outro parâmetro importante é o coeficiente de determinação, ou R^2 . Ele indica o grau de concordância entre $Y_{\text{referência}}$ e Y_{obtido} (no caso da calibração) e Y_{predito} (no caso da validação). O valor de R^2 para a calibração e para a predição é dado pelas equações 9 e 10, respectivamente.

$$R^2(\text{calibração}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^M [Y_{\text{referência}} - Y_{\text{obtido}}]^2}{\sum_{i=1}^M [Y_{\text{referência}} - Y_{\text{médio}}]^2} \quad (\text{Equação 10})$$

$$R^2(\text{predição}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^M [Y_{\text{referência}} - Y_{\text{predito}}]^2}{\sum_{i=1}^M [Y_{\text{referência}} - Y_{\text{médio}}]^2} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde M = número de amostras, $Y_{\text{referência}}$ é o valor de referência da concentração da amostra i (no caso da calibração, Y representa uma amostra de calibração, e no caso da predição uma amostra do grupo de teste), Y_{obtido} é o valor de Y determinado na calibração do modelo e Y_{predito} é o valor de Y predito pelo modelo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3 Metodologia

3.1 Reagentes utilizados

O etanol anidro e o metanol, ambos com 99,8% de pureza, foram obtidos de fontes comerciais, Vetec e CRQ, respectivamente, e utilizados como recebidos.

3.2 Preparo das amostras para análise no infravermelho

De acordo com a ANP, o AEHC deve conter entre 5,3 a 7,4% (m/m) de água.

Para simular o AEHC adulterado com metanol, foram preparadas 80 amostras contendo água, etanol e metanol, em diferentes proporções, com o auxílio de uma balança analítica Mettler de resolução 0,0001 g. Cada amostra continha uma massa final de 25 g.

As concentrações, em porcentagem m/m, dos componentes variaram aleatoriamente dentro dos seguintes intervalos: água – 0 a 20, etanol – 0 a 100 e metanol – 0 a 100. A faixa de concentração de água nas amostras dos modelos foi alargada em relação ao AEHC especificado pela ANP pois a adição de água ao AEAC para a formação de AEHC é uma prática conhecida de adulteração e era desejável que o modelo estivesse apto a analisar amostras nessas condições.

Das 80 amostras citadas acima, 60 foram separadas para a construção dos modelos e 20 para as validações dos mesmos através do grupo de teste.

A determinação das concentrações relativas de cada componente nas amostras foi realizada utilizando-se uma planilha do Excel® com o intuito de garantir a aleatoriedade das mesmas. O procedimento adotado para tanto foi o seguinte:

- ✓ a concentração de água e metanol foi obtida através da função aleatório®;
- ✓ as concentrações de água acima de 20 % foram descartadas;
- ✓ a concentração de etanol foi obtida subtraindo-se a soma das concentrações de metanol e água de 100 %;
- ✓ Foram selecionadas as 76 primeiras amostras contendo uma concentração de etanol maior ou igual a zero.

Além disso, foram inseridas no modelo 4 amostras, a saber: 1) etanol puro, 2) metanol puro, 3) etanol e água e 4) metanol e água.

As amostras foram armazenadas tampadas na geladeira a 4 °C, e a sua homogeneização foi realizada invertendo o frasco por aproximadamente 5 vezes.

As concentrações das amostras utilizadas nesse trabalho estão apresentadas na Tabela 3 e na Tabela 4.

Tabela 3 – Concentrações das amostras utilizadas na construção do modelo.

Amostras da Calibração				
Amostra	Água^a	Etanol^a	Metanol^a	Total^a
1	0	100	0	100
2	0	0	100	100
3	1,6	98,4	0	100
4	1,9	0	98,1	100
5	2	18,3	79,7	100
6	2,4	6,5	91,2	100
7	2,8	92,5	4,7	100
8	3,6	95	1,4	100
9	3,6	66,3	30,1	100
10	3,6	51,7	44,7	100
11	3,7	57,4	38,9	100
12	4,4	54,3	41,3	100
13	4,9	48,6	46,5	100
14	5	4,4	90,6	100
15	5,2	28,4	66,4	100
16	6	53,5	40,5	100
17	6,7	29,8	63,5	100
18	6,7	26,5	66,8	100
19	6,9	22,7	70,4	100
20	7	86,4	6,6	100
21	7,3	60,5	32,2	100
22	7,4	55	37,6	100
23	7,4	69,3	23,2	100
24	7,7	23,4	68,9	100
25	8,4	12	79,6	100

Tabela 3 – Concentrações das amostras utilizadas na construção do modelo. *Continuação.*

Amostra	Água^a	Etanol^a	Metanol^a	Total^a
26	8,9	52,6	38,5	100
27	9,5	17,1	73,4	100
28	9,7	42,2	48,1	100
29	9,8	24,3	66	100
30	9,8	51	39,2	100
31	10,1	29	60,9	100
32	10,2	32,9	56,9	100
33	10,4	65,8	23,8	100
34	10,7	9,4	79,8	100
35	10,9	80	9,1	100
36	11	2	86,9	100
37	11,8	42,7	45,6	100
38	12	69,7	18,3	100
39	12,1	75,6	12,3	100
40	12,3	55,6	32,1	100
41	12,4	18,5	69,1	100
42	12,4	86,4	1,2	100
43	12,4	49,3	38,4	100
44	12,9	60,7	26,4	100
45	13,2	52,2	34,5	100
46	13,6	65,5	20,9	100
47	14,2	61,7	24	100
48	14,4	47,8	37,8	100
49	15,4	77,3	7,4	100
50	15,9	79,6	4,5	100
51	16,8	56,1	27,1	100
52	16,8	42,9	40,3	100
53	17,4	24,8	57,8	100
54	17,9	45,1	37,1	100
55	18,4	57,3	24,3	100
56	19,1	67,6	13,3	100
57	19,4	65,4	15,3	100
58	19,7	55,3	25	100
59	19,9	76,1	4	100
60	20	38	42	100

^a os valores estão expressos em % m/m

Tabela 4 – Concentrações das amostras utilizadas na validação do modelo.

Amostras do Grupo de Teste				
Amostra	Água ^b	Etanol ^b	Metanol ^b	Total ^b
1	2,6	77,2	20,1	100
2	5,6	19,2	75,2	100
3	5,8	32,9	61,3	100
4	6,4	51,2	42,4	100
5	6,5	11,7	81,8	100
6	7,9	20,5	71,6	100
7	8,7	57,5	33,8	100
8	9,7	8,8	81,5	100
9	10,4	34,6	55,1	100
10	11,7	66,2	22,1	100
11	11,9	17,6	70,5	100
12	12,4	67,6	20	100
13	12,4	52,1	35,5	100
14	12,8	32,7	54,5	100
15	12,9	50,5	36,5	100
16	13,1	32,1	54,8	100
17	14,6	23,3	62,2	100
18	16,2	2,7	81,1	100
19	17,7	37,8	44,5	100
20	18,3	34,8	46,9	100

^b os valores estão expressos em % m/m

3.3 Preparo das amostras para análise no CG-FID

Com o objetivo de comparar a eficácia do método proposto com um método bem estabelecido, as 20 amostras do grupo de teste também foram analisadas no CG-FID. Para isso foram utilizadas curvas de calibração obtidas a partir de 5 amostras com as concentrações listadas na Tabela 5. A massa final das amostras foi 1 g.

Para análise das amostras do grupo de teste no CG-FID foi separado 1 g de amostra em um vial, ao qual foi adicionado 100 µL de *tert*-butanol como padrão interno.

Tabela 5 – Concentrações das amostras utilizadas na curva de calibração do CG-FID.

Amostra	Água ^c	Etanol ^c	% Metanol ^c	t-butanol ^{c,d}	Total ^c
1	0	89,7	0	10,3	100
2	7,5	60,2	21,8	10,4	100
3	6,6	37,4	44,5	11,5	100
4	6,4	18,5	64,5	10,5	100
5	0	0	91,4	8,6	100

^c os valores estão expressos em % m/m ^d padrão interno

3.4 Obtenção dos Espectros FT-MIR

Os espectros FT-IR foram obtidos em triplicata em um interferômetro Equinox 55 da Bruker usando uma célula horizontal de ATR de 7 cm de comprimento e 10 reflexões da *Pike Technologies*, capaz de cobrir a região de 650 a 4000 cm^{-1} e utilizando um detector DTGS. Os parâmetros de obtenção dos espectros foram: 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de trabalho de 650 a 4000 cm^{-1} .

3.5 Obtenção dos Espectros FT-NIR

Os espectros FT-NIR foram obtidos em triplicata em um interferômetro Equinox 55 da Bruker, usando uma sonda acoplada de imersão com 1 mm de caminho óptico com um detector de Ge. O ar foi utilizado como referência. Os parâmetros de obtenção dos espectros foram: 16 varreduras com resolução de 8 cm^{-1} na faixa de trabalho de 4000 a 15000 cm^{-1} .

3.6 Seleção da Faixa Espectral para Construção dos Modelos

Para a escolha das regiões espectrais utilizadas na construção dos modelos foi calculada a distribuição espectral do desvio padrão relativo (σ_A/A) na absorvância de um conjunto de 20 espectros de uma amostra representativa. Foram selecionadas as regiões com menor σ_A/A , ou seja, com melhor relação sinal-ruído [22, 50]. Em seguida, foi calculada a distribuição espectral do desvio padrão para o conjunto das 80 amostras (σ^*_A) [21] para determinar as regiões

espectrais com maior variabilidade entre amostras, ou seja, com maior informação e utilidade para a construção dos modelos. Foram então selecionadas, dentro das regiões com menor σ_A/A , as regiões com maiores σ^*_A , combinando as regiões com menor relação sinal-ruído com as regiões com maior variabilidade.

3.7 Construção dos Modelos

Com o objetivo de determinar se a seleção das regiões espectrais foi relevante na construção dos modelos PLS, foi construído para cada técnica espectroscópica, além do modelo PLS baseado nas regiões selecionadas, um modelo PLS baseado em todo o espectro.

Foi realizada a correção da linha base em todos os espectros do FT-MIR a fim de minimizar distorções no sinal previamente à construção dos modelos.

Os modelos foram construídos pelo método *Quant2*, incluído no *software* OPUS.

No caso dos modelos PLS/FT-MIR foi utilizado como pré-processamento dos dados a primeira derivada e a correção de espalhamento multiplicativo, uma vez que tal procedimento acarretou em uma melhora nos parâmetros estatísticos desses modelos.

O número de componentes principais foi determinado como sendo o que correspondia ao menor valor do RMSEP em todos os modelos construídos.

3.8 Obtenção dos Cromatogramas

Os cromatogramas foram obtidos a partir de uma injeção em um cromatógrafo gasoso (CG) Shimadzu GC-17A com detector por ionização de chama (FID) equipado com uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042) de 50 m, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,2 μm .

A temperatura inicial da análise foi 60 °C e a final 110 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . O tempo de permanência na temperatura inicial e na temperatura final foi de 5 min, cada. A temperatura do injetor e do detector foi 250 °C. O tempo total de corrida foi de 25 min.

CAPÍTULO 4

Resultados

4 Resultados e Discussão

4.9.1 Espectros no Infravermelho

Na Figura 12 estão apresentados os espectros FT-MIR de cinco amostras utilizadas neste trabalho.

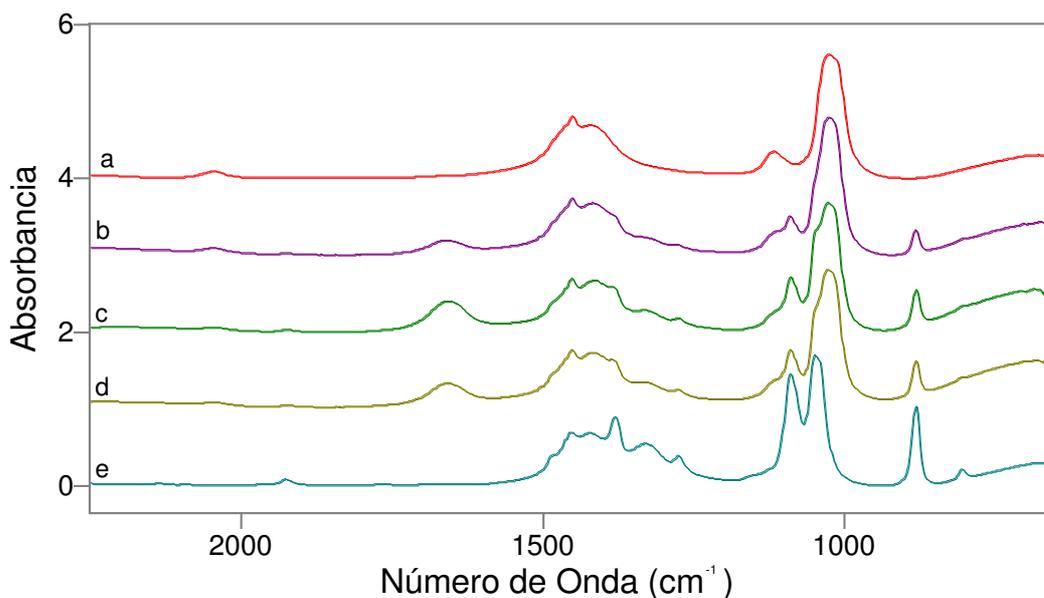


Figura 12 - Espectros FT-MIR de cinco amostras representativas: (a) MeOH 100 %; (b) MeOH 81.5 %, EtOH 8.8 %; (c) MeOH 46.9 %, EtOH 34.8 %; (d) MeOH 22.10 %, EtOH 66.20 %; and (e) EtOH 100 %.

Os espectros acima estão representados em ordem crescente de concentração de etanol, sendo que o espectro A representa o metanol puro, e o espectro E representa o etanol puro. Nota-se o surgimento de um pico de absorção em aproximadamente 850 cm^{-1} que apresenta aumento de intensidade conforme o incremento na concentração de etanol.

Na Figura 13 estão apresentados os espectros FT-NIR de cinco amostras utilizadas neste trabalho

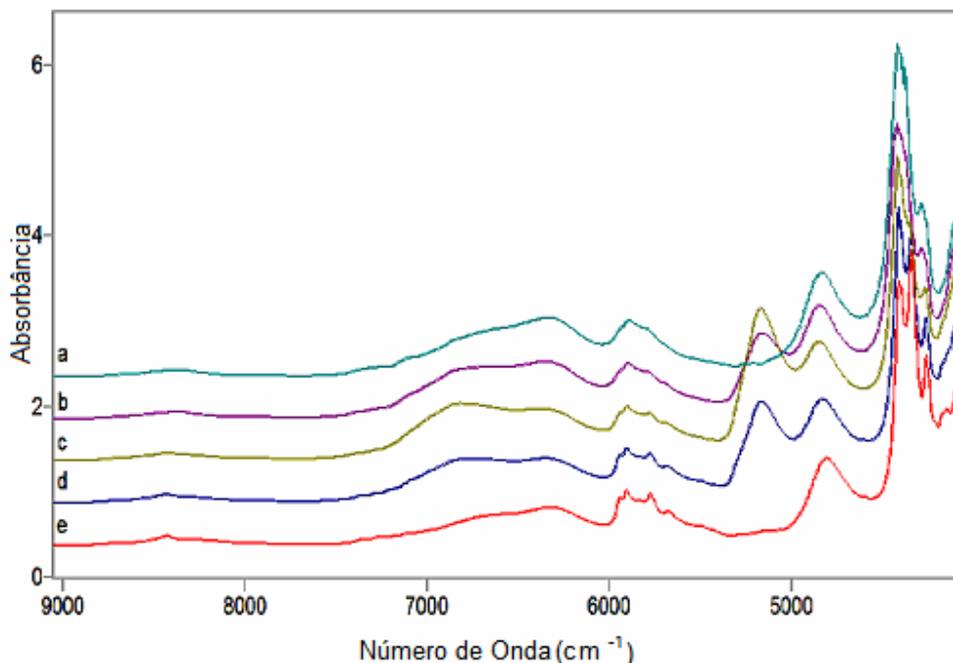


Figura 13 - Espectros FT-NIR de cinco amostras representativas: (a) MeOH 100 %; (b) MeOH 81.5 %, EtOH 8.8 %; (c) MeOH 46.9 %, EtOH 34.8 %; (d) MeOH 22.10 %, EtOH 66.20 %; and (e) EtOH 100 %.

Os espectros acima estão representados em ordem crescente de concentração de etanol, sendo que o espectro A representa o metanol puro, e o espectro E representa o etanol puro. Observa-se que, conforme o crescimento da concentração de etanol, é evidenciado um aumento nos picos de absorção em aproximadamente 5800 cm^{-1} .

4.9.3 Regiões espectrais selecionadas

As regiões espectrais selecionadas conforme descrito na metodologia e as suas atribuições vibracionais foram:

- (i) FT-MIR: $840\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ cobrindo os modos de estiramento C-O e C-C-O; $1200\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ cobrindo os modos de deformação CH_2 , CH_3 , C-OH, e HOH;
- (ii) FT-NIR: $4444\text{-}7460\text{ cm}^{-1}$ cobrindo a combinação do modo de deformação e estiramento OH, os primeiros sobretons dos modos de estiramento CH

e OH, e 7935-8525 cm^{-1} cobrindo o segundo sobreton do modo de estiramento CH.

As regiões selecionadas para o FT-MIR e FT-NIR estão marcadas com retângulos na Figura 14 e na Figura 15, respectivamente

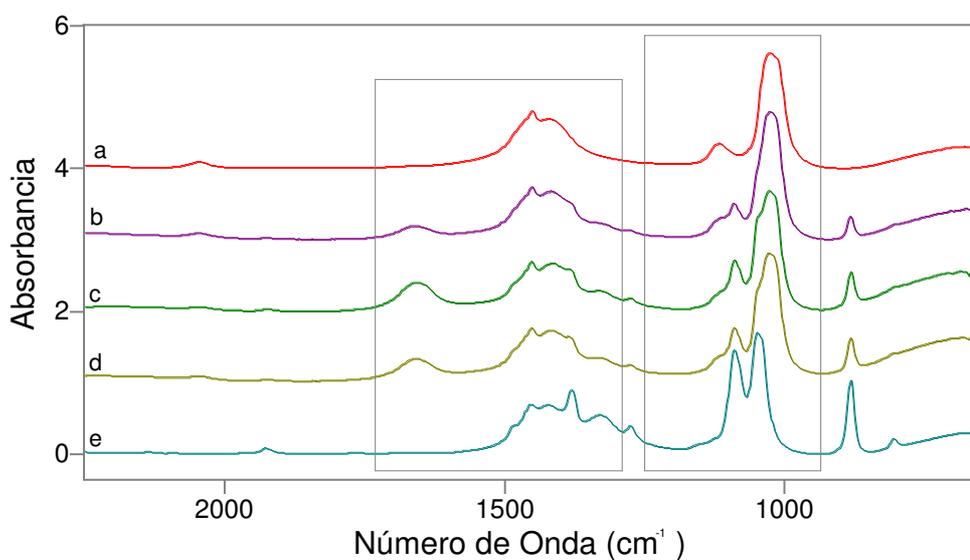


Figura 14 – Regiões selecionadas para construção do modelo de calibração baseado no FT-MIR

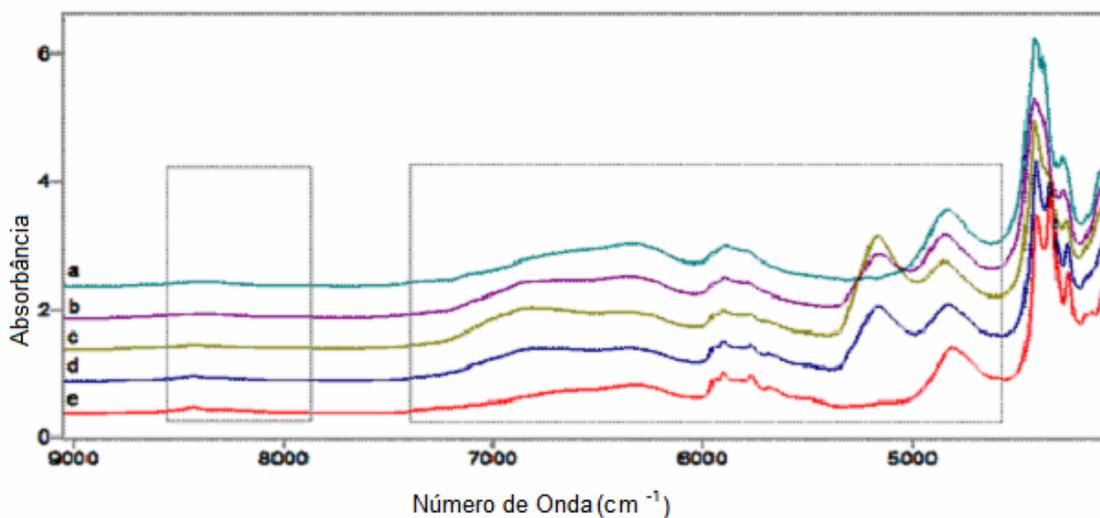


Figura 15 - Regiões selecionadas para construção do modelo de calibração baseado no FT-NIR

4.9.4 Parâmetros Estatísticos dos Modelos Construídos

Os parâmetros estatísticos para a água, etanol e metanol dos modelos PLS/FT-MIR e PLS FT-NIR baseados em todo o espectro e dos modelos PLS/FT-MIR e PLS FT-NIR baseados nas regiões selecionadas estão listados na Tabela 6 e na Tabela 7, respectivamente. Os números mostrados entre parênteses se referem à quantidade de componentes principais utilizadas nos modelos.

Tabela 6 – Parâmetros estatísticos para os modelos PLS baseados em toda a região espectral.

Modelo		Espectro Completo			
		Calibração		Validação	
		R ²	RMSEE	R ²	RMSEP
FT-MIR ^a	Água	99,90 (9)	0,18	99,30 (9)	0,35
	Etanol	99,95 (6)	0,31	99,86 (6)	0,77
	Metanol	99,87 (4)	0,98	99,71 (4)	1,09
FT-NIR ^b	Água	99,97 (2)	0,09	99,98 (2)	0,07
	Etanol	99,99 (10)	0,31	99,98 (10)	0,28
	Metanol	99,99 (10)	0,31	99,98 (10)	0,31

* os valores de RMSEE e RMSEP estão expressos em % m/m.

Tabela 7 – Parâmetros estatísticos para os modelos PLS baseados nas regiões selecionadas.

Modelo		Regiões Selecionadas			
		Calibração		Validação	
		R ²	RMSEE	R ²	RMSEP
FT-MIR ^a	Água	99,99 (9)	0,17	99,44 (9)	0,31
	Etanol	99,98 (10)	0,33	99,95 (10)	0,42
	Metanol	99,98 (10)	0,37	99,93 (10)	0,52
FT-NIR ^b	Água	99,99 (7)	0,05	99,98 (7)	0,06
	Etanol	99,99 (8)	0,25	100 (8)	0,13
	Metanol	99,99 (8)	0,24	99,99 (8)	0,15

* os valores de RMSEE e RMSEP estão expressos dados em % m/m.

Comparando-se o valor do erro associado à predição dos modelos PLS, RMSEP, pode-se constatar que o mesmo foi menor no caso das regiões selecionadas para os 3 componentes analisados tanto para os modelos PLS/FT-MIR quanto PLS/FT-NIR. O mesmo pode ser observado com relação ao erro

associado à calibração, RMSEE, com uma exceção para a água nos modelos PLS/FT-MIR, onde o RMSEE foi praticamente o mesmo.

O valor do coeficiente de correlação, R^2 , em geral foi maior no caso dos modelos PLS baseados nas regiões escolhidas, indicando uma maior dependência da absorvância com a concentração dos componentes nesses modelos.

4.9.5 Validação dos Modelos

As curvas de validação dos modelos baseados na região completa e baseados nas regiões selecionadas estão apresentadas nas Figura 16 (PLS/FT-MIR - Água), Figura 17 (PLS/FT-MIR - Etanol), Figura 18 (PLS/FT-MIR - Metanol), Figura 19 (PLS/FT-NIR - Água), Figura 20 (PLS/FT-NIR - Etanol) e Figura 21 (PLS/FT-NIR - Metanol).

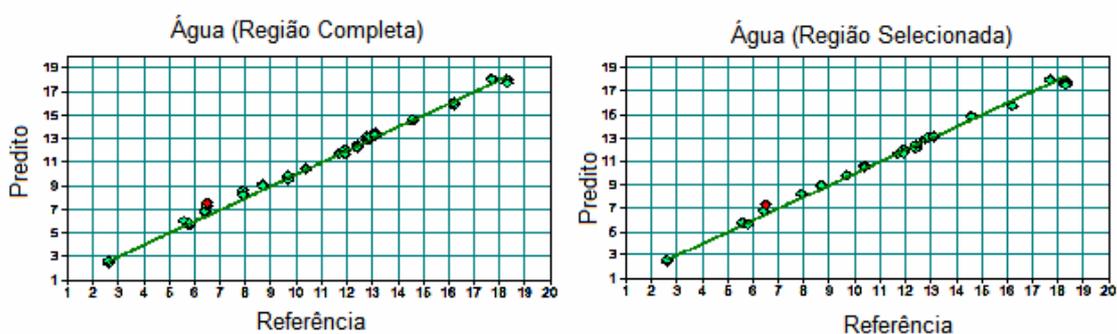


Figura 16 - Curvas de validação do modelo PLS/FT-MIR baseado na região completa e na região selecionada para a água.

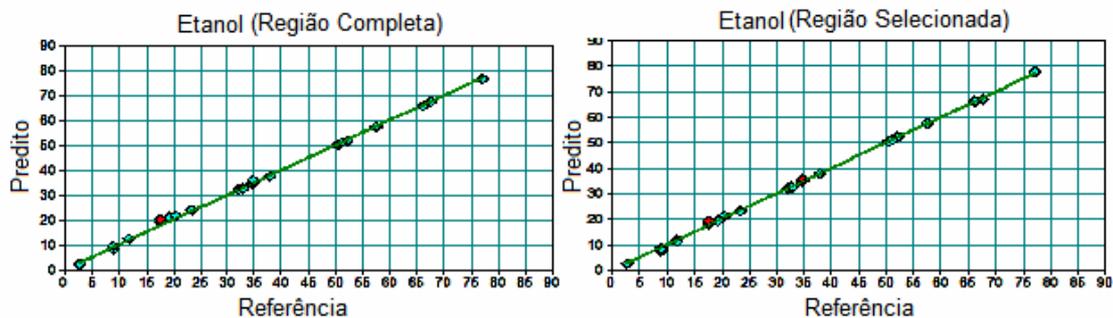


Figura 17 - Curva de validação do modelo PLS/FT-MIR baseado na região completa e na região selecionada para o etanol.

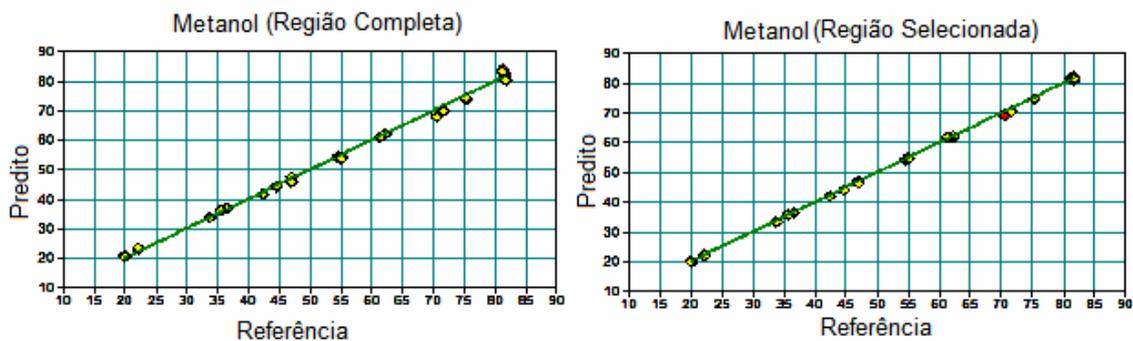


Figura 18 - Curva de validação do modelo PLS/FT-MIR baseado na região completa e na região selecionada para o metanol.

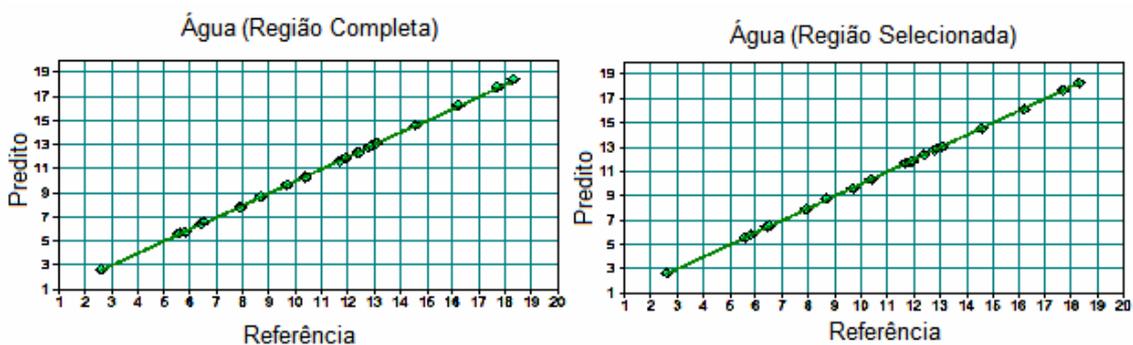


Figura 19 - Curva de validação do modelo PLS/FT-NIR baseado na região completa e na região selecionada para a água.

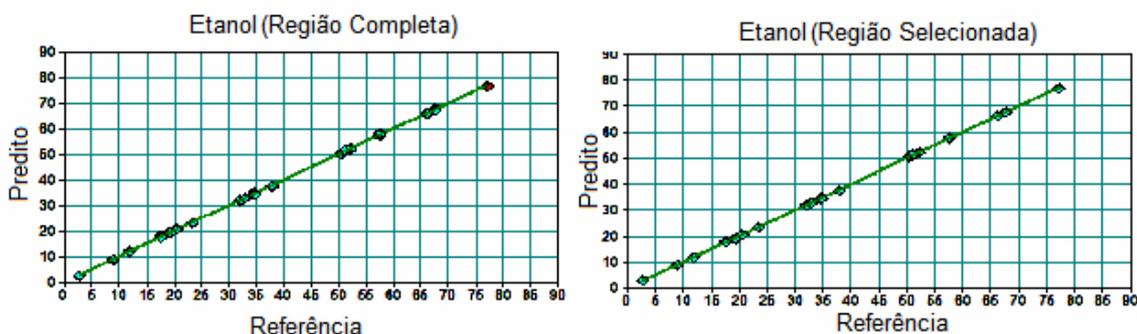


Figura 20 - Curva de validação do modelo PLS/FT-NIR baseado na região completa para o etanol.

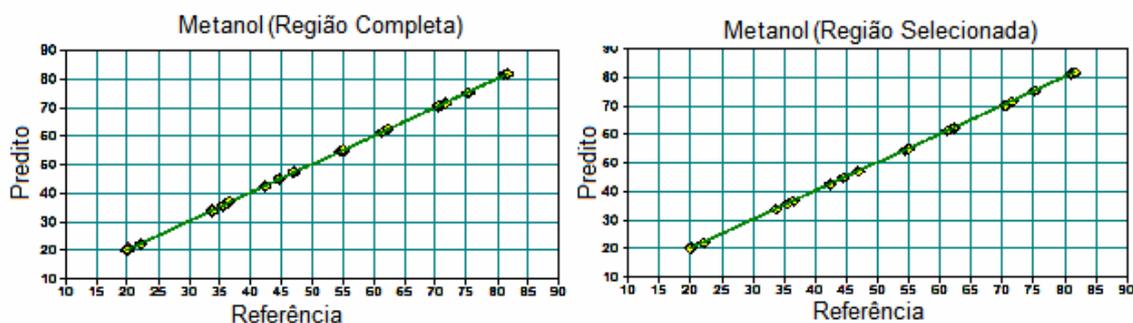


Figura 21 - Curva de validação do modelo PLS/FT-NIR baseado na região completa e na região selecionada para o metanol.

Nota-se que em geral as curvas de validação para os modelos construídos com base em toda a região espectral os pontos se encontram mais dispersos, e também que a quantidade de pontos em vermelho, que representam amostras anômalas é menor nos modelos construídos com base nas regiões espectrais selecionadas. Essas observações já sugerem que a escolha das regiões espectrais resultou em uma melhora nos modelos. Para determinar matematicamente a validade do procedimento de escolha das regiões, foi realizado um teste estatístico (teste F), o qual está descrito no item 4.9.5.

4.9.6 Comparação entre os Modelos Construídos de Acordo com a Região Espectral

Para determinar se a diferença entre os RMSEP's dos dois tipos de modelos PLS construídos é significativa estatisticamente foi aplicado o teste $F^{[51]}$, conforme a Equação 12.

$$F = \frac{RMSEP_1^2}{RMSEP_2^2} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde $RMSEP_1^2$ e $RMSEP_2^2$ são as variâncias dos modelos PLS sendo comparados e $RMSEP_1^2$ é maior que $RMSEP_2^2$.

Se o valor de F calculado for maior que o valor de F teórico, significa que a diferença entre as variâncias comparadas é estatisticamente significativa.

Os resultados do teste F para os 3 componentes seguem listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Teste F entre os modelos PLS baseados em toda a região espectral e nas regiões selecionadas.

Modelo PLS		Teste F
FT-MIR ^a	Água	1,23
	Etanol	2,85
	Metanol	4,04
FT-NIR ^b	Água	1,34
	Etanol	4,70
	Metanol	3,97

No caso da validação foram utilizadas 20 amostras, o que significa que o número de graus de liberdade (GL) para o teste F deve ser 19. O valor teórico de F para esse caso é 2,17.

Os resultados da Tabela 8 mostram que para ambos os modelos PLS/FT-MIR e PLS/FT-NIR, as diferenças entre os valores de RMSEP obtidos para todo o espectro e para as regiões selecionadas não são estatisticamente significativas para a água. No entanto, para o etanol e para o metanol essas diferenças são estatisticamente significativas, mostrando que os modelos PLS baseados nas regiões selecionadas são mais indicados para serem usados na detecção de

adulteração de AEHC por metanol e por isso todos os estudos daqui em diante tratarão dos mesmos.

4.9.7 Limites de Detecção dos Modelos

Ortiz e colaboradores ^[52] ampliaram a aplicação da norma ISO 11843-2 ^[53] para calcular o limite de detecção, y_d , em métodos de calibração multivariada como o PLS. De acordo com os mesmos, y_d é dado pela Equação 13.

$$y_d = \delta_{\alpha,\beta,v} \frac{s}{b} \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{\sum_{i=1}^L (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde s é o RMSEE de uma curva de calibração (na qual a concentração estimada deve ter uma dependência linear com a concentração de referência), com coeficiente angular b ; L é o número de amostras, n é o número de replicatas; \bar{y} é a concentração média das amostras; y_i é a concentração da amostra i ; e $\delta_{\alpha,\beta,v}$ é o parâmetro de não-centralidade da distribuição não-central t com probabilidades α e β e graus de liberdade $v = L-2$.

O valor de $\delta_{\alpha,\beta,v}$ utilizado para α e β iguais a 0,05 (95% de confiança) utilizado foi 3,32759, conforme obtido da referência 54.

Os valores de b estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Coeficientes Angulares das Curvas de Calibração dos Modelos

	PLS/FT-MIR			PLS/FT-NIR		
	Água	Etanol	Metanol	Água	Etanol	Metanol
b	1,0039	0,9998	0,9998	0,9992	0,9993	0,9992

Os valores obtidos de y_d estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 – Limites de Detecção para os modelos PLS/FT-MIR e PLS/FT-NIR

Modelo PLS		y_d^*
FT-MIR ^a	Água	0,37
	Etanol	0,71
	Metanol	0,77
FT-NIR ^b	Água	0,10
	Etanol	0,53
	Metanol	0,50

* os valores estão expressos em % m/m

O limite de detecção de metanol em etanol combustível para ambos os modelos espectroscópicos foi de menos de 1 % m/m. No caso do modelo FT-MIR o limite de detecção foi de 0,77% m/m e no caso do modelo FT-NIR foi de 0,50% m/m, mostrando um excelente desempenho desses modelos para o objetivo proposto nesse trabalho

4.9.8 Cromatografia Gasosa

Os cromatogramas de uma amostra da curva de calibração e de uma amostra do grupo de teste estão mostrados nas Figura 22 e Figura 23, respectivamente

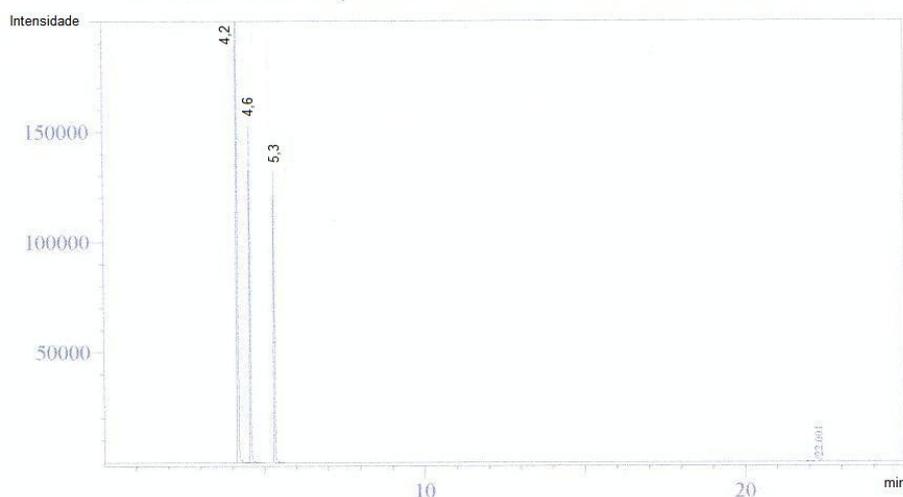


Figura 22 – Cromatograma da amostra número 5 da curva de calibração do CG-FID.

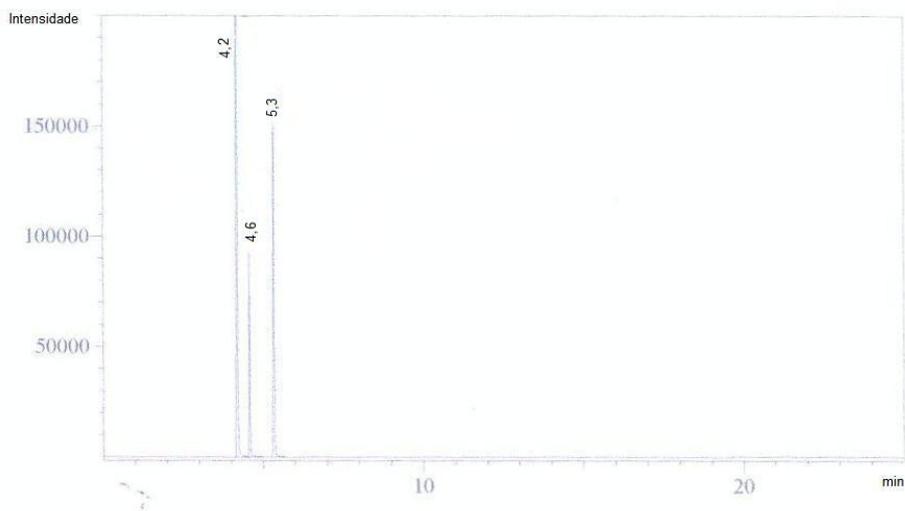


Figura 23 – Cromatograma da amostra número 9 do grupo de teste acrescida de 100 μ l de *t*-butanol

Pode-se inferir da Figura 22 e da Figura 23 que resolução dos picos foi boa, uma vez que os mesmos encontram-se claramente separados. O tempo de eluição do metanol foi de 4,2 min, do etanol de 4,6 min e do *t*-butanol de 5,3 min, respectivamente

Para determinar as concentrações de etanol e metanol das 20 amostras do grupo de teste por CG, foram construídas duas curvas de calibração, uma para cada componente. A água não foi analisada nesse caso por não poder ser detectada pelo FID.

As curvas de calibração do etanol ($R^2 = 1$) e do metanol ($R^2 = 0,9999$) estão ilustradas na Figura 24 e na Figura 25, respectivamente.

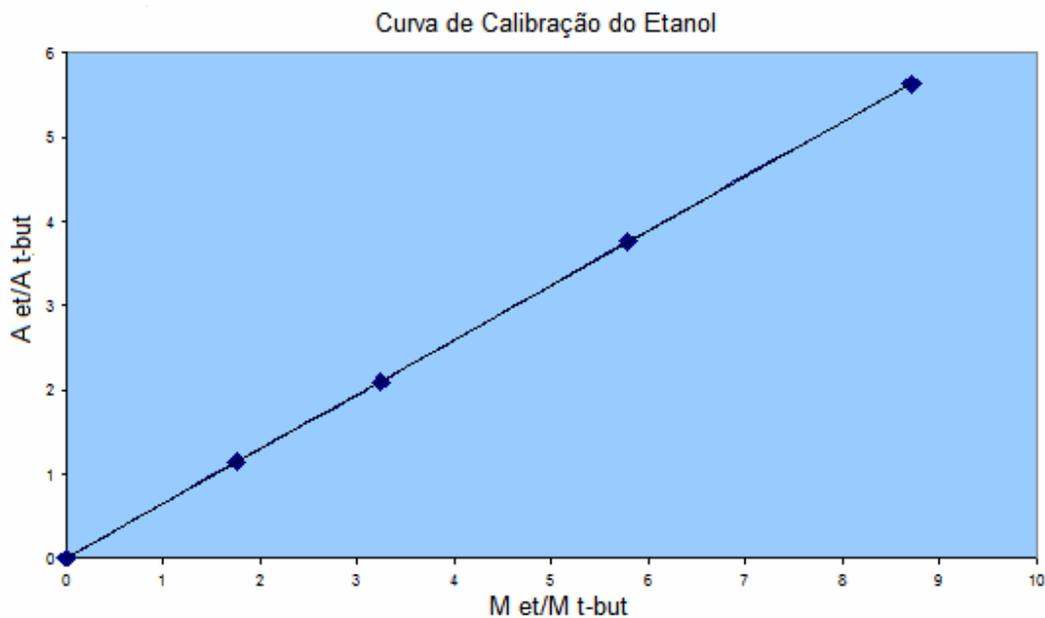


Figura 24 – Curva de Calibração CG-FID para o Etanol.

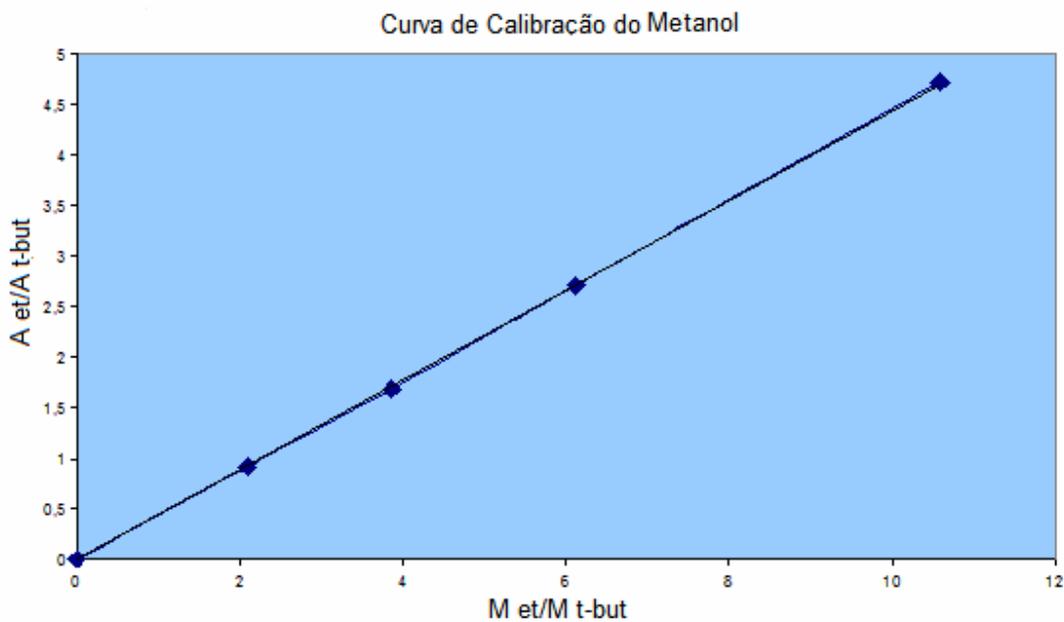


Figura 25 - Curva de Calibração CG-FID para o Metanol.

As concentrações de etanol e metanol das 20 amostras da validação foram determinadas usando as curvas de calibração. As concentrações preditas por CG versus concentração de referência, tanto para o etanol quanto para o metanol, podem ser visualizadas na Figura 26 e na Figura 27, respectivamente.

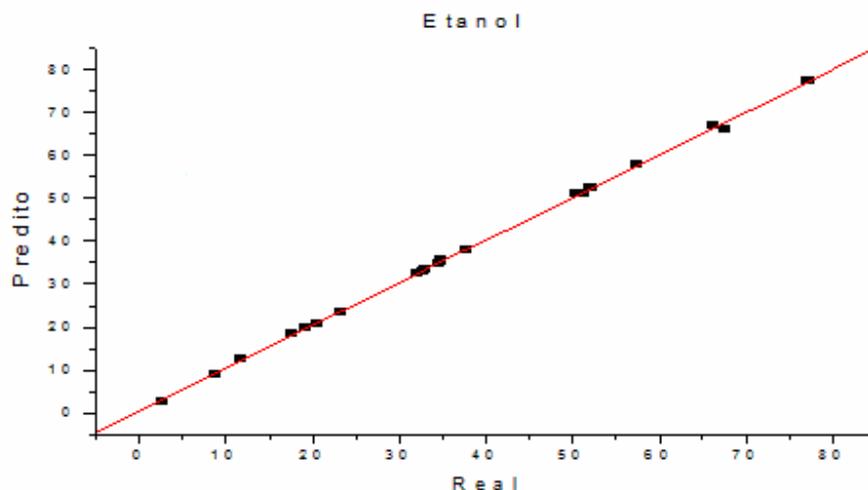


Figura 26 – Curva de Validação do CG para o Etanol.

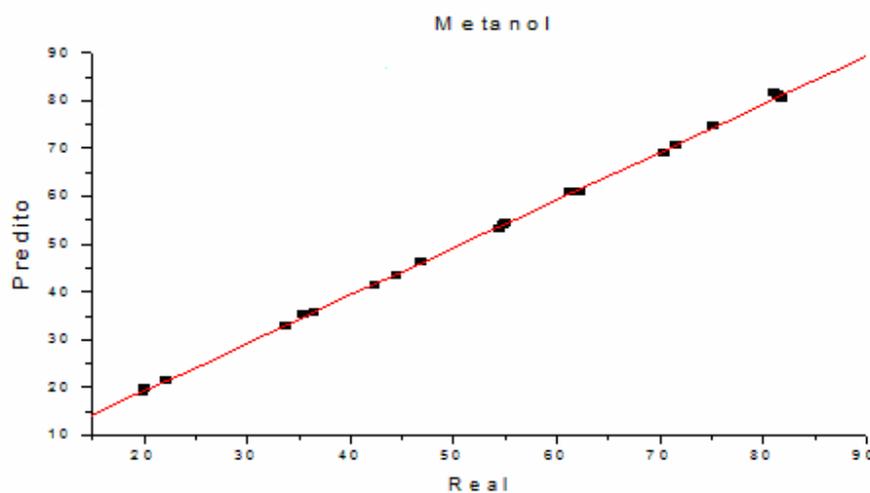


Figura 27 – Curva de Validação do CG para o Metanol.

Observa-se que os valores preditos pelo CG-FID tanto pelo etanol quanto para o metanol apresentam grande linearidade com os valores de referência, evidenciando a grande precisão e exatidão desse método na análise dos componentes em estudo. Os erros padrão de predição da cromatografia gasosa (SEP/CG) para o etanol e o metanol calculados a partir das curvas de validação foram 0,45 (% m/m) e 0,52 (% m/m) respectivamente. Esses valores foram utilizados para a realização do teste F com os modelos PLS/FT-MIR e PLS/FT-NIR.

4.9.9 Comparação Entre os Modelos e a Cromatografia Gasosa

Os valores de referência e preditos da água, etanol e metanol em % m/m obtidos pelos modelos PLS-FT-MIR e PLS-FT-NIR e por CG estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 –Concentrações de referência e preditas em % m/m de água, etanol e metanol de acordo com PLS/FT-MIR, PLS/FT-NIR e CG-FID.

Amostra	Referência			PLS/FT-MIR			PLS/FT-NIR			CG-FID	
	Água	Etanol	Metanol	Água	Etanol	Metanol	Água	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol
1	10,4	34,6	55,1	10,6	34,7	54,7	10,3	34,6	55	34,9	54,3
2	8,7	57,5	33,8	9	57,7	33,4	8,7	57,6	33,6	57,8	32,9
3	5,8	32,9	61,3	5,7	32,6	61,8	5,8	32,8	61,3	33,3	61
4	12,4	67,6	20	12,4	67,3	20,3	12,4	67,6	20	66,2	19,1
5	6,4	51,2	42,4	6,8	51,1	42,2	6,4	51,2	42,3	51,3	41,1
6	16,2	2,7	81,1	15,7	2,6	81,6	16,1	2,8	81	2,3	81,6
7	17,7	37,8	44,5	18	37,9	44,1	17,7	37,7	44,6	38,1	43,3
8	7,9	20,5	71,6	8,2	21,1	70,6	7,9	20,5	71,5	20,9	70,6
9	6,5	11,7	81,8	7,3	11,7	81	6,6	11,7	81,6	12,3	80,3
10	12,8	32,7	54,5	12,9	32,8	54,2	12,7	32,7	54,5	32,9	53
11	5,6	19,2	75,2	5,8	19,4	74,7	5,6	19,1	75,2	19,9	74,8
12	14,6	23,3	62,2	14,9	23,2	61,9	14,5	23,3	62,1	23,6	60,7
13	12,9	50,5	36,5	13,1	50,5	36,4	12,9	50,5	36,6	50,9	35,8
14	11,7	66,2	22,1	11,6	66,3	22,1	11,7	66,3	22	66,8	21,5
15	9,7	8,8	81,5	9,8	8,2	81,9	9,6	8,9	81,4	9,1	81,1
16	13,1	32,1	54,8	13,2	32,1	54,7	13,1	32,1	54,8	32,6	53,9
17	12,4	52,1	35,5	12,2	52,2	35,6	12,4	52	35,6	52,4	35,1
18	2,6	77,2	20,1	2,5	77,9	19,7	2,6	77	20,3	77,3	19,7
19	11,9	17,6	70,5	11,9	18,6	69,3	11,8	18	70,1	18,2	69,1
20	18,3	34,8	46,9	17,8	35,4	46,7	18,3	34,9	46,9	35,4	46,1

Pode ser observado em análise da Tabela 11 que todos os métodos estudados apresentam uma boa capacidade de quantificação de água, etanol e metanol. Além disso também pode ser destacado aqui o fato de não terem sido detectados erros sistemáticos nos métodos espectroscópicos.

Para determinar qual o método mais adequado entre PLS/FT-MIR, PLS/FT-NIR e CG-FID para a determinação de etanol e metanol em amostras de AEHC adulterado, foi realizado um teste $F^{[51]}$. O teste não pode ser realizado para a água no caso do CG-FID pois a mesma não pode ser determinada por esse método.

Tabela 12 – Teste F entre PLS/FT-MIR, PLS/FT-NIR e CG-FID.

Componente	Valores do teste F		
	FT-MIR vs FT-NIR	FT-MIR vs GC	FT-NIR vs GC
Água	30,62	-	-
Etanol	12,011	1,056	11,80
Metanol	12,55	0,642	7,536

Os valores das variâncias utilizadas no teste F foram o valor de RMSEP quadrático no caso dos modelos PLS/FT-MIR e PLS/FT-NIR e o valor de SEP quadrático no caso do CG-FID.

Os resultados da comparação entre os modelos FT-MIR e FT-NIR mostraram que os dois modelos apresentam diferenças no RMSEP estatisticamente significativas para todos os componentes analisados e que o modelo PLS/FT-NIR é mais adequado que o modelo PLS/FT-MIR para a análise dos 3 componentes, uma vez que possui menor RMSEP nos 3 casos.

No caso da comparação entre os modelos espectroscópicos e o CG-FID, as diferenças entre os valores de RMSEP e SEP são estatisticamente significativas para o caso dos modelos PLS/FT-NIR, mas não para o caso dos modelos PLS/FT-MIR. Isso significa que os modelos PLS/FT-NIR são mais recomendáveis que o CG-FID para a detecção de adulteração de AEHC por metanol, uma vez que apresentam um erro associado menor.

5 Conclusões

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem concluir:

- (i) Tanto a espectroscopia FT-MIR quanto FT-NIR podem ser utilizadas para determinar a adulteração de AEHC com metanol. A exatidão do modelo PLS obtido depende da técnica espectroscópica usada. A partir de uma escolha apropriada da região espectral, o modelo PLS/FT-NIR é capaz de determinar a adulteração de AEHC por metanol com exatidão de aproximadamente 0,16 % m/m, e no modelo PLS/FT-MIR essa exatidão é de aproximadamente 0,55 % m/m. Esses resultados mostram o grande potencial das técnicas quimiométricas combinadas com espectroscopia na análise da qualidade de etanol combustível;
- (ii) O limite de detecção para a água, etanol e metanol a partir de modelos PLS foi abaixo de 1 % m/m para ambas as técnicas espectroscópicas, mostrando que os métodos desenvolvidos apresentam uma alta sensibilidade, sendo capazes de detectar baixíssimos níveis de adulteração por metanol em álcool combustível;
- (iii) Os modelos PLS/FT-NIR apresentam melhor exatidão que o método de referência CG-FID. Portanto, devido a sua resposta mais rápida, boa precisão e capacidade de detecção remota, esse método deve ser utilizado preferencialmente no processo de monitoramento de adulteração de AEHC por metanol.

6 Bibliografia

- ¹ <http://www.semarh.rn.gov.br/detalhe.asp?IdPublicacao=7453> – acessado em 15/05/2008.
- ² http://paginas.agr.unicamp.br/energia/Ener20/pdf/papers/paper_Saldiva.pdf – acessado em 15/05/2008.
- ³ Goldemberg, J., Lucon, O.; *Estud. Av.* **2007**, 21, 59.
- ⁴ Meneguello, M., Castro, M. C. A. A., *Revista Internacional de Desenvolvimento Local.* **2007**, 8, 33.
- ⁵ <http://www.ieav.cta.br/enu/yuji/home.php> – acessado em 15/05/2008.
- ⁶ <http://www.etanolverde.com.br> – acessado em 22/09/2008.
- ⁷ Netto, J. N.; *A Saga do Álcool*, 1th ed., Novo Século: São Paulo, **2007**.
- ⁸ <http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2004/Fscommand/PDF/Agrener/Trabalho%20110.pdf> – acessado em 15/05/2008.
- ⁹ <http://www.ag.dupont.com.br/detNews.php?codnoticia=476> – acessado em 22/09/2008.
- ¹⁰ http://www.bbc.co.uk/portuguese/reporterbbc/story/2007/09/printable/070911_suecia_etanol_dg.shtml - acessado em 22/09/2008.
- ¹¹ *Abastecimento em Números*, ANP: Superintendência de Abastecimento, ano 3, n°17, 2008.
- ¹² http://epe.gov.br/PressRelease/20080508_1.pdf acessado em 22/09/2008.
- ¹³ <http://mme.gov.br> acessado em 02/12/2008.
- ¹⁴ Cheremisinoff, N. P. *Industrial Solvents Handbook*; 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc: New York, 2003.
- ¹⁵ <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/metanol.pdf> – acessado em 15/05/2008.
- ¹⁶ Ari, S.; Caca, I.; Kayabasi, H. *Annals of Ophthalmology* **2007**, 39, 249-252.
- ¹⁷ Kaphalia, B. S.; Carr, J. B.; Ansari, G. A. S. *Fundamental and Applied Toxicology* **1995**, 28, 264-273.
- ¹⁸ Megarbane, B.; Borron, S. W.; Baud, F. J. *Intensive Care Medicine* **2005**, 31, 189-195.
- ¹⁹ Pereira, R. C. C.; Skrobot, V. L.; Castro, E. V. R.; Fortes, I. C. P.; Pasa, V. M. D. *Energy & Fuels* **2006**, 20, 1097-1102.
- ²⁰ Johnson, K. J.; Morris, R. E.; Rose-Pehrsson, S. L. *Energy & Fuels* **2006**, 20, 727-733.
- ²¹ Santos, V. O.; Oliveira, F. C. C.; Lima, D. G.; Petry, A. C.; Garcia, E.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Analytica Chimica Acta* **2005**, 547, 188-196.
- ²² Oliveira, F. C. C.; de Souza, A.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Rubim, J. C. *Quimica Nova* **2004**, 27, 218-225.
- ²³ Job, A.; Buenafe, R.; Abbas, N. M. *Fuel* **1998**, 77, 1861-1864.
- ²⁴ Oliveira, F. C. C.; Brandao, C. R. R.; Ramalho, H. F.; da Costa, L. A. F.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 587, 194-199.
- ²⁵ Felizardo, P.; Baptista, P.; Uva, M. S.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **2007**, 15, 97-105.
- ²⁶ Felizardo, P.; Baptista, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 595, 107-113.

-
- ²⁷ Oliveira, J. S.; Montalvao, R.; Daher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Talanta* **2006**, 69, 1278-1284.
- ²⁸ Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Braga, V. S.; de Souza, A.; Parente, V. C. I.; Figueredo, E. S.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2006**, 83, 597-601.
- ²⁹ Lachenmeier, D. W. *Food Chemistry* **2007**, 101, 825-832.
- ³⁰ Mendes, L. S.; Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 493, 219-231.
- ³¹ Perez-Ponce, A.; Rambla, F. J.; Garrigues, J. M.; Garrigues, S.; de la Guardia, M. *Analyst* **1998**, 123, 1253-1258.
- ³² Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6th ed., LTC: Rio de Janeiro, **2000**.
- ³³ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5th ed., Bookman: Porto Alegre, **2002**.
- ³⁴ <http://www.cdcc.sc.usp.br/cda/producao/2007-com-ciencia/galeria-de-imagens.html> em 26/08/2008.
- ³⁵ Beyermann, K. *Organic Trace Analysis*. Ellis Horwood. Chichester, **1984**. p.224.
- ³⁶ http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/4432_4.PDF?NrOcoSis=10584&CdLinPrg=pt – acessado em 19/8/2008.
- ³⁷ <http://www.geocities.com/vienna/choir/9201/espectrometria2.htm> em 21/08/2008.
- ³⁸ Kowalsky, B. R.; *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1975**, 15, 201.
- ³⁹ Ferreira, M. C.M.; Antunes, M. A.; Melgo, M. S.; Volpe, P.L.O.; *Química Nova*. **1999**, 22, 724
- ⁴⁰ Sena, M. M.; Freitas, C. B.; Silva, L. C.; Pérez, C. N.; de Paula, Y. O.; *Química Nova* **2007**, 30, (1) 75.
- ⁴¹ Morgano, M. A.; Faria, C. G.; Ferrão, M. F.; Ferreira, M. M. C.; *Química Nova* **2007**, 30, (2) 346.
- ⁴² Barbeira, P. J. S.; Pereira, R. C. C.; Corgozinho, C. N. C.; *Energy & Fuels* **2007**, 21, 2212.
- ⁴³ Cho, S.; Chung, H.; Woo, Y.; Kim, H.; *Bull Korean Chemistry*. **2005**, 26, 115.
- ⁴⁴ Skrobot, V. L.; Castro, E. V. R.; Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D.; Fortes, I. C. P.; *Energy and Fuels* **2005**, 19, 2350.
- ⁴⁵ Kramer, R; *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis*, Marcel Dekker: Massachusetts, **1998**.
- ⁴⁶ Bruker Optic GmbH; Quant 2 OPUS-NT Spectroscopic Software, **2000**.
- ⁴⁷ Geladi, P.; *Spectrochimica Acta Part B* **2003**, 58, 767.
- ⁴⁸ Wold, S.; *Chem. and Intel. Lab. Systems*, **1987**, 2, 37.
- ⁴⁹ Geladi, P.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 185, 1.
- ⁵⁰ Mendes, L. S.; Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 493, 219–231.
- ⁵¹ Cienfuegos, F.; *Estatística Aplicada ao Laboratório*, 1et., Interciência: Rio de Janeiro, 2005.
- ⁵² Ortiz, M. C.; Sarabia, L. A.; Herrero, A.; Sánchez, M. S.; Sanz, M. B.; Rueda, M. E.; Giménez, D.; Meléndez, M. E. *Chemom. Intell. Lab.Syst.* **2003**, 69, 21.

⁵³ *ISO 11843-2; Capability of detection*; International Standards Organization: Geneva, Switzerland; **2000**.

⁵⁴ Clayton, C. A.; Hines, J. W.; Elkins, P. D. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2506.