

**Universidade de Brasília  
Instituto de Química**

**Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**

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

**Alex Rodrigues Brito de Medeiros**

Orientador: Prof. Dr. Joel Camargo Rubim

**Brasília – DF**

**2009**

À minha esposa, meus pais,  
irmãos e ao meu filho, o qual  
guardo com muito amor.

## Folha de aprovação

**Agradeço a todos que me ajudaram nesta jornada:**

A Deus pelo dom da vida e por me guiar pelos caminhos difíceis.

À minha esposa Elizabette - pelo amor, paciência e compreensão.

A meus pais e irmãos (Antônio, Elizabete, Cristiane e Leonardo) - Por estarem comigo em todos os momentos.

A meus sogros (Paulo e Bernadete) - pela esperança e apoio.

Aos colegas de trabalho - Helenice, Helena, Ednéia e Rossine – Pela amizade, boas idéias e conversas.

Ao Prof. Dr. Joel Camargo Rubim - Pela paciência e pelos ensinamentos ao longo de todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Jez William Batista - pelos ensinamentos e por aceitar o convite de participar dessa banca.

A todos os servidores do IQ que indiretamente fizeram com que esse trabalho se desenvolvesse.

À ANP em especial, a Edmilson Raldenes, Coordenador do VLT, e Helenice Colares, Coordenadora do CCI, pela infraestrutura disponível cedida e pela paciência.

A todos os colegas de Graduação, Pós e professores do IQ que foram essenciais para o conhecimento construído.

À Universidade de Brasília e ao Instituto de Química pela infraestrutura e suporte necessário.

A todos os colegas de trabalho.

## Resumo

A formação de depósitos é um problema muito comum em veículos automotivos devido à formação de goma e borra durante a queima do combustível no interior do motor. Aditivos detergentes/dispersantes foram criados para diminuir a influência desses agentes no funcionamento adequado dos veículos automotivos. Esses componentes, geralmente aminas poliméricas, são adicionados ao combustível ainda na distribuidora de combustíveis na concentração indicada e são comercializados distintamente da gasolina comum pela adição de corante. Neste trabalho, é proposta uma metodologia que se utiliza de espectroscopia vibracional (FTIR e FTNIR) associada a técnicas quimiométricas e pré-concentração dos combustíveis (resíduo de goma e resíduo de destilação) para quantificar três aditivos em gasolina C comum. Foram construídas curvas de calibração multivariada (PLS1). Os resultados foram analisados por comparação através do Teste F dos RMSEP (Root Means Square Error of Prediction), cálculo de capacidade de detecção e erro relativo de previsão (REP). Os resultados mostram que limites inferiores a 200 mg/kg de aditivos podem ser monitorados em gasolina automotiva utilizando espectroscopia vibracional. Em geral, os resultados mostram que os dados de FTIR são mais consistentes que àqueles de FTNIR. Além disso, os resultados mostram que o método de pré-concentração que se utiliza de resíduo de goma não lavada, em geral, possui melhor desempenho que o de resíduo de destilação.

## Abstract

Formation of deposits is a very common problem in vehicles due to the formation of gum and sludge by burning fuel inside the engine. Additives detergent / dispersants are designed to reduce the influence of these agents in the proper functioning of automotive vehicles. These components are polymeric amine matrix added in the fuel distributor at the concentration indicated and are marketed separately from gasoline by the addition of dye. In this work, we propose a methodology applying vibrational spectroscopy (FTIR and FTNIR) combined with chemometric techniques and preconcentration of fuels (unwashed gum and atmospheric distillation) to quantify three additives in gasoline. Curves were built using multivariate calibration (PLS1). The results were analyzed by using F test, detection capability and relative prediction error (REP). The results show that concentrations below than 200 mg/kg can be monitored in gasoline. In general, the results show that the FTIR data are more consistent than those of FTNIR. Also, results show that using unwashed gum for preconcentration yields better performance than atmospheric distillation residue.

## Índice

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b> .....	2
1.1 Motivação .....	3
1.2 Objetivos .....	10
1.3 Fundamentos Teóricos .....	12
1.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho .....	12
1.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	16
1.3.3 Reflexão Total Atenuada - Attenuated Total Reflectance (ATR) .....	19
1.3.4 Quimiometria .....	21
1.3.5. Métodos de Análise Exploratória .....	22
1.3.5.1 PCA (Principal Component Analysis) – Análise de componentes principais .....	22
1.3.6 Calibração multivariada .....	24
1.3.6.1 PLS (Partial Least Squares) – Mínimos quadrados parciais .....	25
1.3.7 Validação e cálculo dos erros .....	26
1.3.7.1 Validação com conjunto de teste ou Validação externa .....	26
1.3.7.2 Validação Cruzada .....	27
1.3.8 Cálculo de erros .....	27
1.3.9 Número de variáveis latentes .....	29
1.3.10 Pré-processamento de dados .....	29
<b>CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	32
2.1 Metodologia .....	33
2.2 ASTM D86 /NBR 9619 – Destilação atmosférica de produtos de petróleo. 37	
2.2.1 Coleta do resíduo de destilação atmosférica .....	38
2.3 ASTM D 381/NBR 14525 – Determinação de goma lavada e não-lavada em gasolina automotiva .....	38
2.3.1 Procedimento para coleta do resíduo do ensaio de goma não lavada	39
2.4 Análises por infravermelho médio e próximo .....	40
2.5 A escolha da faixa espectral no FTIR e FTNIR .....	41
2.6 Teste F .....	42
2.7 REP – Relative Error of Prediction – Erro Relativo de Previsão .....	43
2.8 Capacidade de detecção dos modelos .....	43

2.9 Modelos de Calibração Multivariada .....	44
<b>CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
3.1 Ineficácia da detecção direta de aditivos detergentes em gasolina.....	46
3.2 Ensaio de Destilação Atmosférica .....	46
3.3 Ensaio de goma não lavada .....	47
3.4 A escolha do número de variáveis latentes (VL) .....	48
3.5 Quantificação dos aditivos utilizando o resíduo de destilação atmosférica	51
3.5.1 ATR/FTIR.....	51
3.5.2 FTNIR .....	56
3.5.3 Teste F – Resíduo de destilação .....	57
3.6 Quantificação dos aditivos utilizando o resíduo de goma não – lavada .....	58
3.6.1 ATR/FTIR.....	58
3.6.2 FTNIR .....	60
3.6.3 Teste F – Resíduo de goma não lavada .....	62
3.7 Teste F – Comparação entre os modelos por pré-concentração .....	62
3.8 Comparações entre modelos criados utilizando regiões seleccionadas e espectro inteiro.....	63
3.9 Capacidade de detecção dos modelos .....	65
3.10 Erros relativos de predição (REP) .....	67
<b>CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES</b> .....	71
4. Conclusões.....	72
<b>CAPÍTULO V - BIBLIOGRAFIA</b> .....	74
5 Bibliografia.....	75



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Lista de propriedades físico - químicas e seus respectivos métodos constantes do registro de aditivos para combustível junto à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis .....	4
<b>Tabela 2</b> - Uso de alguns tipos de aditivos para gasolina .....	5
<b>Tabela 3</b> - Gerações de aditivos surfactantes, classificados pelos fabricantes .	8
<b>Tabela 4</b> - Regiões Espectrais do Infravermelho .....	12
<b>Tabela 5</b> - Grupo de 50 amostras de gasolina aditivada com aditivo multifuncional A .....	34
<b>Tabela 6</b> - Grupo de 50 amostras de gasolina aditivada com aditivo multifuncional B .....	35
<b>Tabela 7</b> - Grupo de 50 amostras de gasolina aditivada com aditivo multifuncional C .....	36
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/ATR-FTIR para resíduo de destilação utilizando validação por grupo de teste. ....	54
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros estatísticos para o modelo de calibração PLS/ATR-FTIR para resíduo de destilação utilizando validação por grupo de teste para o aditivo C com outros pré-processamentos. ....	55
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/FTNIR para resíduo de destilação utilizando validação por grupo de teste. ....	57
<b>Tabela 11</b> - Teste F – Comparação dos modelos de calibração multivariada para os dados de resíduo de destilação.....	58
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/ATR-FTIR para resíduo de goma não lavada utilizando validação por grupo de teste e validação cruzada. ....	60
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/FTNIR para resíduo de goma não lavada utilizando validação por grupo de teste e validação cruzada. Entre parênteses após os dados de $R^2$ estão o número de Número de variáveis latentes utilizados. ....	61
<b>Tabela 14</b> - Teste F – Comparação dos modelos de calibração multivariada para os dados de resíduo de goma não lavada. ....	62
<b>Tabela 15</b> - Teste F efetuado para pré- concentração Goma e Destilação utilizando FTIR e FTNIR.....	63
<b>Tabela 16</b> – Cálculo de $R^2$ e RMSEP dos modelos levando em consideração as regiões selecionadas e o espectro inteiro. ....	64
<b>Tabela 17</b> - Teste F para uso de regiões selecionadas versus espectro inteiro. ....	65
<b>Tabela 18</b> – Capacidade de detecção para os modelos de calibração multivariada construídos por PLS. ....	66
<b>Tabela 19</b> – Erro relativo de predição para os modelos de calibração PLS.....	67

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -- Composição de patentes de aditivos para combustíveis de 1981-2005. ....	8
<b>Figura 2</b> - Estrutura típica de monômeros de compostos usualmente utilizados como aditivos detergentes/dispersantes para combustível. ....	9
<b>Figura 3</b> - Esquema com principais vibrações moleculares no infravermelho. ....	13
<b>Figura 4</b> – Princípio do interferômetro de Michaelson. ....	18
<b>Figura 5</b> - Feixe incidente (I) e feixe refletido (R) na técnica de ATR. ....	20
<b>Figura 6</b> - Matriz de dados a partir de espectro. ....	22
<b>Figura 7</b> - Princípios de PCA. ....	24
<b>Figura 8</b> – Correção de espalhamento multiplicativo ....	31
<b>Figura 9</b> – Analisador de gomas para combustíveis ....	39
<b>Figura 10</b> – Distribuição espectral de $s_c/c$ e do desvio padrão relativo de absorvância( $s_a$ ) de amostras de etanol combustível ....	42
<b>Figura 11</b> – Ineficácia da análise direta dos aditivos em gasolina. ....	46
<b>Figura 12</b> – Curva de destilação da amostra 2A22V. ....	47
<b>Figura 13</b> - Relação linear da massa coletada de resíduo de goma não-lavada em função da concentração do aditivo nas amostras de gasolinas dopadas com aditivo C. ....	48
<b>Figura 14</b> – Número de Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/ATR/FTIR – Resíduo de Destilação. ....	49
<b>Figura 15</b> – Número de Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/FTNIR – Resíduo de Destilação.....	49
<b>Figura 16</b> – Número de Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/ATR/FTIR – Resíduo de Goma Não Lavada.....	50
<b>Figura 17</b> – Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/FTNIR – Resíduo de Goma Não Lavada.....	51
<b>Figura 18</b> – Espectros do ATR/FTIR do resíduo de destilação de gasolina dopada com os aditivos A (amostra A21C), aditivo B (1A23C) e aditivo C (2A23C). ....	52
<b>Figura 19</b> - Espectros de ATR-FTIR de 50 amostras resíduo de destilação de gasolina C comum dopada com aditivo 0 em até 3000mg/kg ....	52
<b>Figura 20</b> – Espectros de ATR-FTIR de quatro amostras de resíduo de destilação de gasolina C comum dopadas com: A) Nenhum aditivo, B) 2991 mg/kg do aditivo A, C)3425 mg/kg do aditivo B e d) 5083 mg/kg do aditivo C..	53
<b>Figura 21</b> – Aditivo B. Cálculo do desvio padrão relativo de absorvância, $s_c/C$ e do desvio padrão da absorvância, $S_a$ .....	54
<b>Figura 22</b> – Espectros de FTNIR do resíduo de destilação de gasolina sem aditivo (branco) e dopada com os aditivos A (amostra A20C), aditivo B (1A21V) e aditivo C(2A19C). ....	56
<b>Figura 23</b> – Espectros do ATR/FTIR do clorofórmio puro. e.do resíduo de goma não lavada em clorofórmio de gasolina sem aditivo e gasolinas dopadas com os aditivos A (amostra A20V), aditivo B (1A25C) e aditivo C(2A25C),.....	59
<b>Figura 24</b> – Espectros de FTNIR do resíduo de goma não lavada em clorofórmio de gasolina dopada com os aditivos A (amostra A25C), aditivo B (1A21C) e aditivo C(2A21V). ....	61

<b>Figura 25</b> – Concentração do aditivo C na matriz gasolina utilizando resíduo de goma não-lavada e FTIR.....	69
<b>Figura 26</b> – Concentração do aditivo A na matriz gasolina utilizando resíduo de destilação e FTNIR.....	69
<b>Figura 27</b> – Concentração do aditivo B na matriz gasolina utilizando resíduo de goma não-lavada e FTNIR .....	70

## **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO**

## 1.1 Motivação

A gasolina é o produto manufaturado mais importante em uma refinaria de petróleo. É um produto extremamente complexo, não simplesmente uma fração de petróleo. A composição e as propriedades da gasolina são críticas para o desempenho de motores e a quantidade de poluentes gerados por esse combustível.<sup>1</sup>

Os motores dos veículos automotivos estão cada dia mais exigentes frente aos avanços de engenharia que os colocam cada vez mais em condições extremas. Ao mesmo tempo, há uma tendência de se obter petróleo de lugares menos acessíveis, com menor disponibilidade e muitas vezes com qualidade imprópria para a produção de combustíveis de forma econômica. As refinarias também avançam tecnologicamente, mas ainda assim, o combustível é produzido com propriedades que, em longo prazo, podem comprometer o funcionamento dos motores.

Neste contexto, os aditivos para combustíveis têm ganhado cada vez mais espaço, a fim de evitar que essas propriedades indesejadas dos combustíveis causem problemas no funcionamento dos motores.

A vantagem dos aditivos químicos para melhorar o desempenho dos combustíveis é reconhecida, uma vez que agrega inúmeros benefícios sem o custo requerido de uma nova formulação através da produção.<sup>2</sup>

Aditivos para combustíveis são produtos constituídos por um ou mais componentes ativos com ou sem diluente, que agregam características benéficas ao combustível automotivo.<sup>3</sup>

O componente ativo de um aditivo é o constituinte que melhora as propriedades do combustível automotivo e o diluente é o constituinte que adicionado ao componente ativo facilita a sua solubilidade no combustível automotivo.

Diversos compostos químicos tais como agentes antioxidantes, melhoradores de octanagem e detergentes/dispersantes são adicionados aos combustíveis para cumprir as especificações exigidas.

Os benefícios de desempenhos providos pelo uso destes compostos incluem acréscimo na octanagem e número de cetano, redução das emissões, aumento da lubricidade, estabilidade na armazenagem, e proteção contra

depósitos nos injetores de combustíveis, válvulas de admissão e câmaras de combustão. As refinarias de petróleo e distribuidoras de combustíveis usam aditivos para combustíveis para ajudar a obedecer as políticas regulatórias cada vez mais restritas e atender aos órgãos ambientais de modo a incluir os requisitos de redução de emissões veiculares. <sup>4</sup>

Muitos países regulamentam a utilização desses produtos químicos e alguns até adotam o uso compulsório. Como exemplo pode-se citar os Estados Unidos da América (EUA), México e a Índia, no caso de detergentes/dispersantes em gasolina comercial. No Brasil, a Portaria ANP nº41/1999 regulamenta o registro e comercialização de aditivos para combustíveis automotivos. O uso destes produtos é opcional. Para o registro são necessários testes comprobatórios da propriedade de redução de depósitos ou obstrução de bicos injetores de acordo com normas internacionalmente reconhecidas. A dosagem máxima permitida é de 5000 ppm (mg/kg). Além disso, a Portaria nº 41/1999 exige a realização de uma série de testes de caracterização do aditivo puro com seis características físico-químicas, as quais são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Lista de propriedades físico - químicas e seus respectivos métodos constantes do registro de aditivos para combustível junto à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (adaptado ref.3)

<b>Característica</b>	<b>Métodos</b>
<b>01- Viscosidade, cSt, a 40° C</b>	ASTM D445 <sup>5</sup>
<b>02- Ponto de Fulgor, °C</b>	ADTM D 93 <sup>6</sup> /ASTM D56 <sup>7</sup>
<b>03- Ponto de Fluidez, °C</b>	ASTM D97 <sup>8</sup>
<b>04- Número de neutralização, mg KOH/g</b>	ASTM D2896 <sup>9</sup> /ASTM D4739 <sup>10</sup>
<b>05- Cor ASTM</b>	ASTM D1500 <sup>11</sup>
<b>06- Densidade, 20°C/ 4°C</b>	NBR 14065 <sup>12</sup>

Existem inúmeros benefícios decorrentes do uso de aditivos desde a limpeza dos sistemas de combustível até diminuição da velocidade de degradação de gasolinas, conforme podemos observar na Tabela 2.

**Tabela 2** - Uso de alguns tipos de aditivos para gasolina (adaptado da referência 13)

Aditivo	Função
<b>Detergentes/Dispersantes</b>	Eliminar ou remover depósitos do sistema de combustível
<b>Inibidores de corrosão</b>	Minimizar a corrosão no sistema de combustível
<b>Antioxidantes</b>	Minimizar a formação de goma de gasolinas armazenadas
<b>Desativadores metálicos</b>	Para desativar o efeito de compostos metálicos que podem estar presentes na gasolina e causar reações que aceleram a degradação.

O crescimento do uso de aditivos para combustíveis reflete o desenvolvimento no desenho de motores e inovações nas operações de refino de petróleo.<sup>13</sup>

Os aditivos tiveram o seu uso iniciado no começo do século 20, quando engenheiros automotivos descobriram que motores sem *knocks* (detonação antecipada do combustível na câmara de combustão causada pela falta de resistência deste à detonação) operam com mais eficiência e menos desgaste. Em 1916, Thomas Midgely descobriu que a adição de iodo à gasolina reduzia substancialmente *knocks*, tendo sido o pioneiro em estabelecer tal característica com a má qualidade do combustível. Essa propriedade foi chamada posteriormente de octanagem.<sup>14</sup>

Outros melhoradores de octanagem (capacidade de o combustível resistir à detonação) foram criados no começo da década de 30 para prover a octanagem necessária para aumentar a taxa de compressão dos motores em níveis que garantissem sua eficiência e desempenho.

Em seguida, foram criados os antioxidantes para combater a tendência dos componentes da mistura combustível de oxidarem e formarem gomas

(produtos da oxidação do combustível automotivo) e depósitos (resíduos gerados pós-combustão que podem ou não incluir as gomas).

Os antioxidantes se tornaram ainda mais importantes na década de 70, período no qual se aumentou significativamente o uso do craqueamento catalítico para aumentar a produção de gasolina e óleo diesel em refinarias de petróleo, o que elevou as taxas de compostos olefínicos instáveis presentes nesses combustíveis.<sup>4</sup>

Com o passar dos anos inúmeros aditivos foram incorporados em combustíveis automotivos e, no quarto final do século XX, houve um súbito acréscimo no consumo de aditivos detergentes/dispersantes em combustíveis.

A formação e acúmulo de depósitos em válvulas de admissão durante a operação de um motor de combustão interna é um problema comum que resulta na diminuição da eficiência do motor uma vez que esses depósitos restringem o fluxo de ar-combustível na câmara de combustão.<sup>4</sup>

Detergentes para combustível são substâncias com superfície ativa, que geralmente contém nitrogênio, que são solúveis em combustíveis fósseis e mantêm o sistema injetor de combustível dos veículos automotores limpo.<sup>15</sup>

Nos motores do ciclo Otto movidos à gasolina, detergentes/dispersantes têm sido utilizados amplamente para reduzir a formação de depósitos dentro do sistema de admissão do motor e para eliminar os problemas de desempenho potenciais e os problemas de emissões que tais depósitos podem causar.<sup>3</sup>

Os detergentes agem através de grupos terminais polares que aderem às superfícies metálicas, formando filmes protetores que previnem a formação de resíduos à base de carbono ou cristais de gelo (em locais onde as temperaturas ficam abaixo de 0 °C) nas superfícies internas do sistema de injeção de combustível. Os dispersantes contribuem para a dispersão de partículas que entram no motor via ar, combustível ou lubrificante, prevenindo assim a formação de depósitos<sup>15</sup>.

O mecanismo de detergência desses compostos ainda não é bem compreendido, mas está claro que a polaridade da molécula é um pré-requisito essencial. O filme de hidrocarbonetos, molhando ou sendo arrastado junto com o detergente pela superfície do metal previne a formação de depósitos de contaminantes e isso pode ser considerado como um efeito *keep clean*, do inglês “manter limpo”.<sup>4,16</sup>



Esse efeito (*keep clean*) é capaz de manter limpo o sistema de injeção para veículos novos, mas é insuficiente para remoção de depósitos em curto espaço de tempo pra veículos usados. Geralmente, a concentração desses aditivos em combustível situa-se abaixo de 1200 mg/kg.<sup>17</sup>

Um segundo modo de operação é a remoção direta de depósitos ou *clean-up* (do inglês limpeza).<sup>8</sup> O Modo *clean-up* está relacionado com a solvência do aditivo. Geralmente os aditivos *keep clean* também são utilizados como *clean-up*, no entanto, a faixa de concentração varia de 1500 a 5000 mg/kg.<sup>17</sup>

Desde 1995 a EPA, a agência ambiental norte-americana (Environmental Protection Agency), obriga a utilização de detergentes na gasolina comercializada nos EUA. Além disso, quase 20.000 toneladas de aditivos detergentes/dispersantes vêm sendo consumidos anualmente somente na Europa.<sup>15</sup>

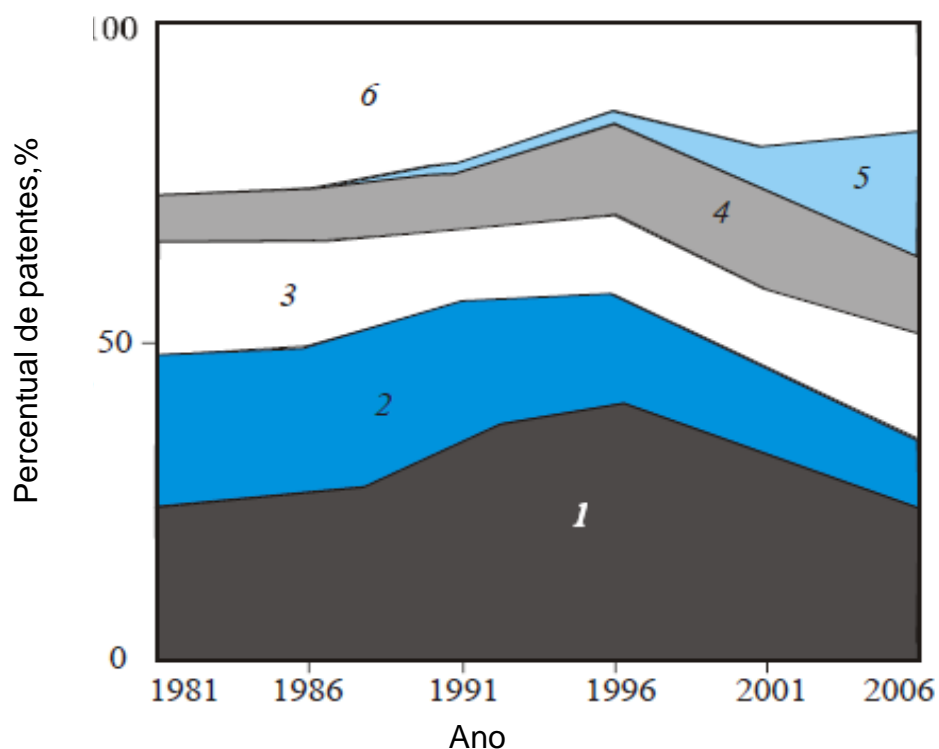
Os aditivos detergentes/dispersantes são adicionados através das distribuidoras de combustíveis antes da comercialização final no posto revendedor de combustíveis. Geralmente, para diferenciar o combustível aditivado do produto comum, ainda na distribuidora, adiciona-se um corante, para identificação visual da presença do produto. Cabe ressaltar que o corante não tem nenhuma relação com o princípio ativo do aditivo, apenas possui função de alertar o consumidor sobre a adição de componente químico no combustível consumido que lhe garante propriedades de qualidade superiores com relação à proteção contra formação de depósitos, entupimento de bicos injetores e/ou limpeza de todo o sistema de injeção do motor. No entanto, é fácil observar que nem sempre a adição do corante, é garantia de adição do aditivo com propriedades detergentes/dispersantes.

Desde a década de 50, os aditivos detergentes/dispersantes têm sofrido modificações de composição e evolução dos princípios ativos com foco na eficiência da ação desses compostos. Essa evolução pode ser visualizada na Tabela 3.

**Tabela 3** - Gerações de aditivos surfactantes, classificados pelos fabricantes (Adaptado Ref. 17)

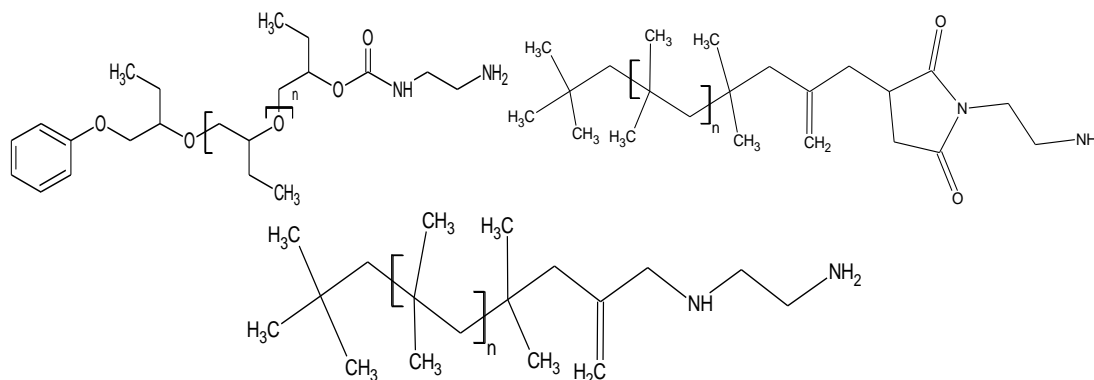
Geração	Tipo de Aditivo	Componente Ativo
I(Anos 50/60)	Detergente para carburador	Aminas de ácidos graxos, poliaminas, succinamidas
II(Anos 60/70)	Detergente e Dispersante	Polioléfina succinamidas
III(Anos 70/80)	Controlador de depósitos	Polioléfina aminas, polibuteno aminas
IV(Anos 80/90)	Controlador de depósitos avançado	Poliéter aminas e novas gerações de aminas com <i>transportadores</i> sintéticos

Os aditivos detergentes/dispersantes são a classe de aditivos para combustíveis que possuem o maior número de patentes registradas nas últimas décadas, atingindo quase 40% do total de patentes de aditivos para combustíveis no ano de 1997, conforme mostrado na Figura 1.



**Figura 1**-- Composição de patentes de aditivos para combustíveis de 1981-2005. 1 – Detergentes. 2. Depressores-dispersantes.3. Modificadores de ignição. 4. Modificadores de Combustão 5. Antidesgaste. 6. Outros. (Adaptado da ref.16)

Algumas estruturas correspondentes a alguns dos aditivos descritos na Tabela 3 são apresentadas na Figura 2.



**Figura 2-** Estrutura típica de monômeros de compostos usualmente utilizados como aditivos detergentes/dispersantes para combustível. No sentido horário: Poliéter amina, Poliisobutileno succinamida, Poliisobutileno amina. (Adaptado da ref. 18)

O comércio de aditivos para combustíveis movimenta anualmente milhões de dólares e, no Brasil, tem mercado cativo nos postos revendedores de combustíveis do país.

Existem inúmeros pacotes de aditivos disponíveis no mercado, o principal problema é que não existem metodologias eficientes e rápidas para se verificar qual aditivo e em que quantidade este foi adicionado à gasolina em sua comercialização final.

Uma pesquisa bibliográfica revela que existem poucos trabalhos dedicados à identificação de aditivos em gasolinas. Por exemplo, a espectrometria de massas com ionização por “electronspray” foi utilizada para detecção de detergentes em gasolinas do Chile, Uruguai, Áustria e Hungria.<sup>19</sup>

Aditivos anticongelantes (glicóis, glicóis-éteres e alcoóis) foram identificados e quantificados através de espectrometria de infravermelho e extração aquosa pelo monitoramento da banda de deformação angular OH e de suas ligações intramoleculares.<sup>20</sup>

As espectroscopias por transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) e no infravermelho próximo (FTNIR) aliadas ao uso de modelos matemáticos como mínimos quadrados parciais (PLS) são ferramentas poderosas na avaliação da qualidade de combustíveis.<sup>21-23</sup>

A calibração multivariada foi empregada em espectros FTNIR e Raman de amostras de gasolina para obter modelos de calibração que fossem

capazes de prever a fração de massa de aditivos oxigenados. Os resultados mostram limites de detecção de até 0,1% em massa.<sup>23</sup> No entanto, até onde foi possível, não se encontrou na literatura nenhum trabalho em que a espectroscopia vibracional tivesse sido utilizada na quantificação de aditivos detergentes/dispersantes em combustíveis.

A espectroscopia vibracional apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos de análise. Elas não são destrutivas, utilizam um pequeno volume de amostra, além de serem rápidas, precisas e apresentarem boa exatidão.<sup>24,25</sup>

## 1.2 Objetivos

Com o número crescente de distribuidoras de combustíveis e com o evidente custo gerado pela adição de substâncias à gasolina a fim de conferir propriedades desejadas, torna-se importante ter uma metodologia analítica rápida e de baixo custo para identificar e quantificar os aditivos na gasolina e regular a adição de aditivos em combustíveis.

Este trabalho tem por objetivo desenvolver um método quantitativo para análise de aditivos para combustíveis utilizando espectroscopia vibracional para fins regulatórios.

Tendo em vista o desenvolvimento de uma metodologia rápida para quantificação de aditivos para gasolinas automotivas, neste trabalho adotar-se-á a estratégia de desenvolver modelos de calibração baseados em medidas espectroscópicas (FTIR e FTNIR) associados a técnicas quimiométricas para quantificar aditivos de três classes de detergentes/dispersantes através de análise de resíduo de destilação atmosférica conforme norma (ASTM D86<sup>26</sup>/NBR 9619<sup>27</sup>) e do resíduo gerado pelo ensaio de goma não lavada (ASTM D381<sup>28</sup>/NBR14525<sup>29</sup>). Cabe ressaltar que a espectroscopia de infravermelho, muitas vezes, não é adequada para análise de concentrações na ordem de mg/kg, por esse motivo as amostras serão pré-concentradas para evidenciar o analito de maneira adequada.

Várias desvantagens acompanham a aplicação dos métodos no infravermelho para análise quantitativa. Dentre elas estão a freqüente não-obe-diência à lei de Beer e a complexidade dos espectros; esta última aumenta

a probabilidade de superposição das bandas de absorção. A pequena largura das bandas, efeitos de radiação espúria tornam as medidas de absorvância dependentes da largura da fenda e do ajuste do comprimento de onda. Finalmente, as células utilizadas podem ser inconvenientes e levar a incertezas analíticas significativas. Por essas razões, frequentemente os erros associados a uma análise no infravermelho não podem ser reduzidos ao nível associados aos métodos no ultravioleta e visível mesmo com cuidado e esforço consideráveis.<sup>25</sup>

Diferentemente da espectroscopia no infravermelho médio, os espectros de absorção no infravermelho próximo são mais úteis para análise quantitativa, de modo que serão utilizados neste trabalho com objetivo de comparar ambas as espectroscopias.<sup>25</sup>

Apesar dos problemas aqui apresentados com relação à técnica para análise quantitativa, a espectroscopia no infravermelho permanece como instrumentação de fácil acesso uma vez que boa parte dos laboratórios químicos no país a possui, especialmente interferômetros de infravermelho médio (uma vez que seria bastante apropriada instrumentação capaz de formar rede de laboratórios capacitados a realizar o método analítico proposto). Além disso, inúmeros trabalhos<sup>20, 21-23</sup> se dedicaram a aspectos quantitativos no infravermelho apresentando relativo sucesso, mesmo em quantidades muito pequenas do analito, o que demonstra ser possível contornar boa parte dos problemas aqui apresentados, seja através de extração do analito de interesse, seja através de sua pré-concentração. Outro aspecto importante é que essa técnica é mais rápida e mais econômica que métodos cromatográficos (considerada uma alternativa) considerando o custo médio de cada equipamento e os consumíveis para a manutenção.

O resultado esperado, portanto, é a elaboração de um procedimento técnico simples e eficiente para confirmação da presença de aditivo detergente e sua quantificação para fins regulatórios.

## 1.3 Fundamentos Teóricos

### 1.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A radiação infravermelha (IR) foi descoberta por Herschel em 1800, e por volta de 1900, Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho de grande número de compostos orgânicos em estado sólido, líquido e vapor.<sup>30</sup> O infravermelho corresponde, aproximadamente, à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas.<sup>24</sup>

A frequência observada para as regiões espectrais no infravermelho variam desde 10 até 12800  $\text{cm}^{-1}$ , conforme observado na Tabela 4.

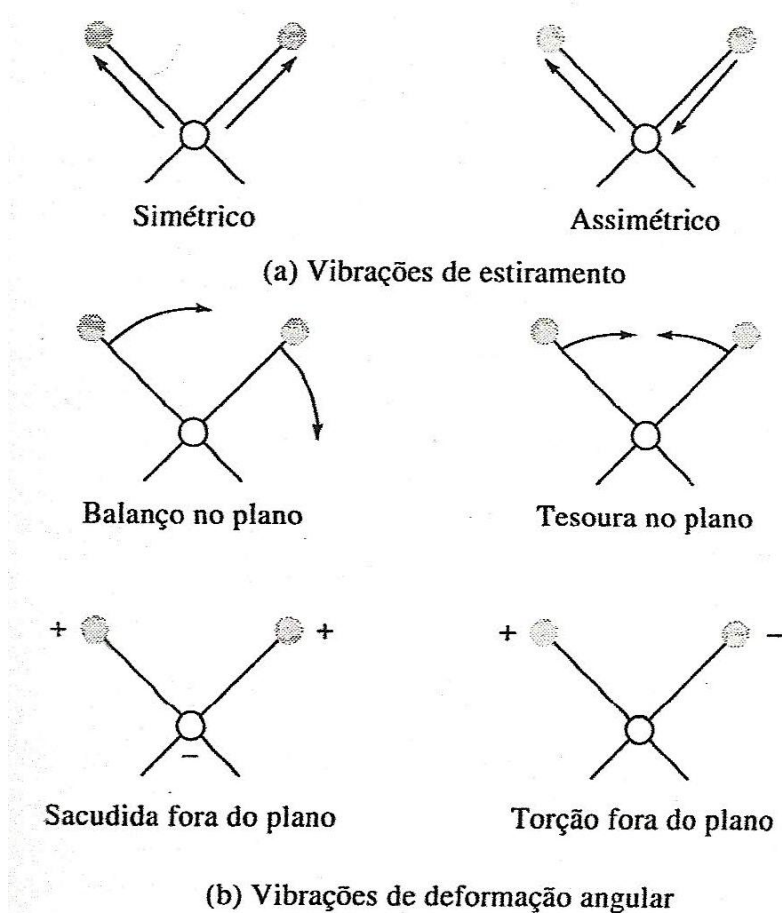
A energia absorvida por uma molécula através da incidência de radiação infravermelha é convertida em energia vibracional, uma vez que não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional.<sup>25</sup>

**Tabela 4-** Regiões Espectrais do Infravermelho.(Fonte ref. 24)

Região	Intervalo de Comprimento de Onda, $\mu\text{m}$	Região de número de onda $\text{cm}^{-1}$	Região de Frequência, Hz
<b>Próximo (Near) - NIR</b>	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
<b>Médio (Medium) - MIR</b>	2,5 a 50	4000 a 200	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
<b>Distante (Far) - FIR</b>	50 a 1000	200 a 10	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
<b>Mais usada</b>	2,5 a 15	4000 a 670	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$

As vibrações moleculares podem ser classificadas em estiramentos e deformações angulares. Um estiramento envolve a variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos e pode ser de dois tipos: simétrico ( $\nu_s$ ) e assimétrico ( $\nu_{as}$ ). As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre as duas ligações. Podem ser simétricas: deformação no plano ( $\rho$ , rocking ou balanço) e fora do

plano ( $\omega$ , wagging ou sacudida) ou assimétricas: torção fora do plano ( $\tau$ , twisting ou torção) e tesoura no plano ( $\delta$ , scissoring ou tesoura)<sup>25</sup>. Todos os movimentos podem ser visualizados na Figura 3.



**Figura 3** - Esquema com principais vibrações moleculares no infravermelho. O sinal positivo indica movimento na direção do leitor e sinal negativo indica sentido contrário (Ref.25)

No caso de moléculas diatômicas simples, é possível calcular inclusive as frequências vibracionais tratando a molécula como um oscilador harmônico típico de um sistema massa - mola. A frequência da vibração para um sistema típico de duas massas  $m_1$  e  $m_2$  ligadas por uma mola (representando a ligação entre dois átomos) é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\kappa}{\mu} \right)^{1/2} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde  $\nu$  é a frequência (oscilações por segundo),  $\kappa$  é a constante de força ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ), e  $\mu$  é a massa reduzida, definida pela equação:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde  $m_1$  e  $m_2$  são as massas dos átomos em questão.<sup>31</sup>

As equações da mecânica clássica, no entanto, não descrevem completamente o comportamento de partículas de dimensões atômicas. Pode-se utilizar o conceito de oscilador harmônico para desenvolver equações de onda da mecânica quântica. As soluções da equação para energia potencial neste caso seriam:

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é o número quântico vibracional que pode tomar apenas valores positivos e inteiros (incluindo zero). Assim, em contraste com a mecânica clássica, na qual os osciladores podem ter qualquer energia potencial, os osciladores mecânico-quânticos podem ter apenas determinadas energias discretas.<sup>25</sup>

Para que um modo de vibração de uma determinada molécula apareça no espectro de absorção no infravermelho, isto é, que absorva radiação infravermelha, durante a vibração (e ou rotação), o momento de dipolo molecular deve sofrer variação. Apenas nestas circunstâncias haverá interação entre a molécula e campo elétrico da radiação incidente. Como moléculas diatômicas homonucleares não apresentam momento de dipolo, estas não absorvem na região do infravermelho.<sup>30,31</sup>



O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação. No caso de moléculas diatômicas a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação,  $q$ . O momento de dipolo em série de Taylor da coordenada  $q$ , para cada uma das componentes,  $\mu_x$ ,  $\mu_u$  e  $\mu_z$  é:

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{\Delta\mu}{\Delta q} \right)_0 q + \dots \quad \text{(Equação 4)}$$

$\mu_0$  é o vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio.<sup>30</sup>

Para haver absorção no infravermelho, é necessário que  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right) \neq 0$ , pelo menos para uma das componentes  $\mu_x$ ,  $\mu_u$  ou  $\mu_z$ .

Pela mecânica quântica, uma transição entre dois estados descritos pelas funções de onda  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$  tem o momento de transição de dipolo caracterizado pela seguinte expressão matemática:

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m |\mu| \Psi_n d\tau \quad \text{(Equação 5)}$$

Para uma transição fundamental ocorrer por absorção de radiação infravermelha eletromagnética, uma das três integrais abaixo que expressam as componentes do momento de dipolo deve ser diferente de zero:

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{mn} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m |\mu|_x \Psi_n d\tau \\ (\mu_y)_{mn} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m |\mu|_y \Psi_n d\tau \\ (\mu_z)_{mn} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m |\mu|_z \Psi_n d\tau \end{aligned}$$

**(Equação 6)**

Substituindo a Eq.4 na Eq. 5, tem-se:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m \psi_n d\tau + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m q \psi_n d\tau \quad \text{(Equação 7)}$$

A primeira integral do segundo membro é igual a zero, pela ortogonalidade das funções de onda (a não ser quando  $m = n$ , caso onde não ocorre transição e  $\mu_{mn}$  é o valor do dipolo permanente e não mais do momento de transição). Para o segundo termo ser diferente de zero é necessário que sejam satisfeitas as seguintes condições:

- 1)  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right) \neq 0$ , ou seja haja variação no momento de dipolo com a pequena variação na posição de equilíbrio.
- 2)  $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$ . Para esta integral ser diferente de zero, o produto da integral deve ser par. Como  $q$  é função ímpar, implica que o produto  $\psi_m \psi_n$  deve ser função ímpar também. A regra de seleção para o oscilador harmônico é  $\Delta v = \pm 1$ , onde o sinal “+” vale para absorção e o sinal “-” para emissão.<sup>30</sup>

Como consequência da primeira condição, uma molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no infravermelho, pois seu momento de dipolo continua sendo nulo durante a vibração.<sup>30</sup>

Para a região de NIR (infravermelho próximo), os sinais consistem basicamente de harmônicos (sobretons) e bandas de combinação de estiramento e deformações das vibrações fundamentais da região do MIR (infravermelho médio). As transições envolvendo bandas harmônicas são “proibidas”, mas elas são observadas devido à anarmonicidade dos osciladores reais. As chamadas bandas proibidas são 10 a 1000 vezes mais fracas do que as bandas fundamentais.<sup>31</sup>

### 1.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Até a década de 70, os equipamentos para espectroscopia de absorção no infravermelho eram do tipo dispersivo. Os espectros eram obtidos com auxílio de um feixe de infravermelho passado através da amostra e a radiação

transmitida por dispersão em uma rede de difração<sup>25</sup>. Hoje a maior parte destes instrumentos foi substituída por espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR) devido à sua velocidade, confiabilidade e conveniência. Esses equipamentos são baseados no interferômetro de Michelson, cujo princípio é mostrado na Figura 3.

Em um equipamento FTIR, o feixe colimado proveniente de uma fonte é separado em um divisor de feixes (beamsplitter), uma parte do feixe vai para um espelho fixo e a outra para um espelho móvel. Após reflexão, os dois feixes se encontram e sofrem uma interferência após terem percorrido distâncias diferentes devido ao percurso do espelho móvel.

A diferença no caminho percorrido pelos dois feixes é chamado de atraso ( $\delta$ ) e o gráfico da intensidade da radiação em função do atraso é chamado de interferograma. Considerando a radiação como uma função cosenoidal de intensidade  $I$  e frequência  $\nu$  e considerando ainda uma relação cosenoidal da função que descreve o interferograma em função do atraso  $I(\delta)$  versus o espectro de infravermelho em função da frequência  $B(\nu)$  temos que:

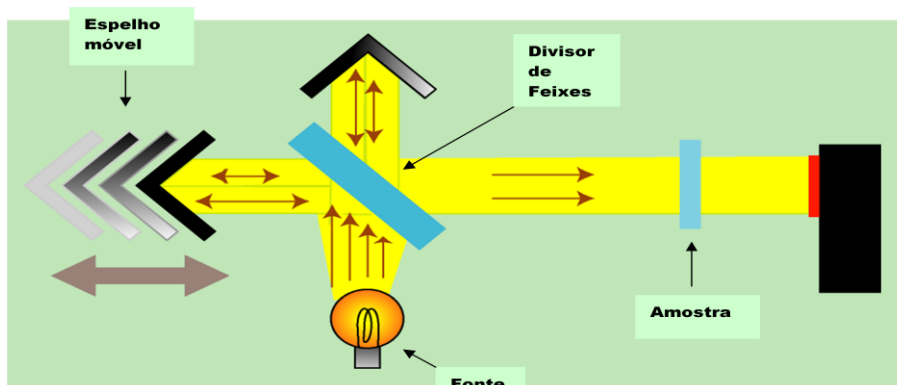
$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) d\nu \quad \text{(Equação 08)}$$

Uma transformada de Fourier caracteriza-se exatamente pela conversão da equação acima, que se encontra em função do atraso, em função da frequência, de modo a obter um espectro de frequências:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad \text{(Equação 09)}$$

As equações acima são chamadas de pares de Fourier e são a base de toda espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.<sup>32</sup>

Em toda a região espectral do infravermelho médio os instrumentos com transformada de Fourier parecem ter melhor relação sinal - ruído que os equipamentos dispersivos.



**Figura 4**– Princípio do interferômetro de Michaelson. (Fonte ref . 33)

Existem várias vantagens no uso de instrumentos com transformada de Fourier com relação aos equipamentos dispersivos. A primeira é a eficiência de luminosidade ou vantagem de *Jaquinot* que é obtida porque os instrumentos com transformada de Fourier possuem poucos elementos óticos e nenhuma fenda para atenuar a radiação. A segunda é o alto poder de resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda. Uma terceira vantagem vem do fato de que todos os elementos (frequências) atingem o detector simultaneamente.

25

A espectroscopia infravermelha moderna é uma ferramenta versátil que é aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos.

Os espectros gerados pela espectroscopia de infravermelho podem ser obtidos de três modos: transmissão/absorção, reflexão e emissão.

No modo de transmissão/absorção, a radiação atravessa a amostra, sendo parte absorvida e parte transmitida. No modo de reflexão, o feixe incidente penetra na superfície da amostra interagindo com a matriz e retornando à superfície da mesma após absorção parcial de radiação.

Um modo de uso mais raro é o de emissão que consiste no aquecimento da amostra para que as moléculas que a constituem possam emitir comprimentos de onda característicos.<sup>25</sup>

Para os fins desse trabalho, serão utilizados os modos de absorção/transmissão em FT-NIR e a técnica de ATR (Reflexão Total

Atenuada) que será utilizada para as medições de FTIR. A seguir, segue uma descrição mais detalhada da técnica de ATR.

### **1.3.3 Reflexão Total Atenuada - Attenuated Total Reflectance (ATR)**

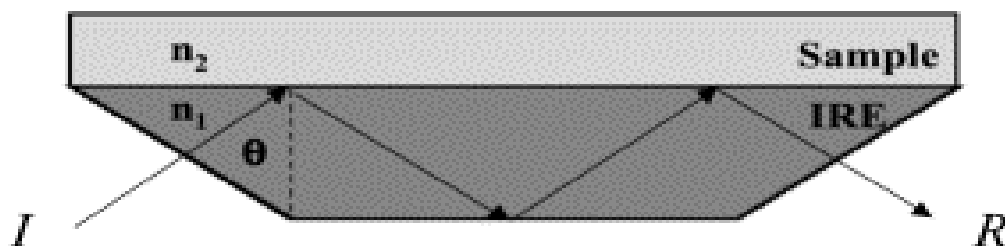
A técnica de reflexão total atenuada foi desenvolvida simultaneamente e independentemente por N.J. Harrick e Jacques Fahrenfort. Caracteriza-se basicamente de uma espectroscopia de reflexão interna na qual a amostra é colocada em contato com um elemento de reflexão interna de alto índice de refração. A radiação atravessa o elemento de reflexão e finalmente é refletida e direcionada para um detector conveniente.<sup>34</sup>

O uso de ATR geralmente está relacionado com a obtenção de espectros de amostras de difícil manuseio. No entanto, seu uso vem se disseminando, pois os espectros gerados por esta técnica são obtidos rapidamente em uma grande gama de amostras sem o mínimo de preparação. Os espectros de ATR são semelhantes, mas não são iguais aos espectros comuns de absorção. Em geral, enquanto os mesmos picos são observados, suas intensidades relativas diferem.<sup>25,31</sup>

Observa-se usualmente uma interferência menos intensa do solvente no espectro de infravermelho como um todo, o que permite sua fácil subtração do espectro da amostra.

Os elementos de reflexão interna são cristais feitos de materiais que têm baixa solubilidade em água e altos índices de refração. Eles incluem o seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge), iodeto de tálio (KRS-5) e diamante.<sup>31</sup>

Embora a reflexão interna total ocorra na interface amostra/elemento de reflexão, a radiação, também chamada de onda evanescente, efetivamente penetra a amostra até uma curta distância (a distância depende do comprimento de onda,  $\lambda$ , da luz incidente) onde é então absorvida. Um espectro de absorção da amostra em contato com o elemento de reflexão pode ser obtido e vai variar conforme os seguintes parâmetros: ângulo de incidência ( $\theta$ ), índice de refração dos materiais do elemento de reflexão interna ( $n_1$ ), e da amostra ( $n_2$ ) (Figura 5).



**Figura 5** - Feixe incidente (I) e feixe refletido (R) na técnica de ATR. A faixa cinza claro representa a amostra e o cristal é representado pela faixa cinza escura.(extraído da ref. 34)

Acima do ângulo crítico  $\theta_c$  o qual depende o índice de refração do elemento de reflexão interna,  $n_1$  e o meio externo  $n_2$ , o feixe de luz é completamente refletido quando atinge a superfície do elemento de reflexão interna.

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} n_{21} \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde  $n_{21}$  é a razão entre  $n_2$  e  $n_1$ . Reflexões internas totais ocorrem uma série de vezes até o fim do trajeto do feixe. Uma onda evanescente é gerada pela interação entre o feixe refletido e incidente. A amplitude desse feixe caracteriza-se por cair exponencialmente com a distância da interface de acordo com a equação: <sup>35</sup>

$$E = E_0 e^{-z/d_p} \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde  $E_0$  é a intensidade do campo elétrico na interface,  $E$  é a intensidade do campo a uma distância  $Z$  da interface do meio mais rarefeito e  $d_p$  é a distância de penetração do campo evanescente.

A distância de penetração é definida como a distância requerida para a amplitude do campo elétrico cair  $e^{-1}$  de seu valor na superfície <sup>34</sup>

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\text{sen}^2 \theta - (n_2 / n_1)^2}}$$

(Equação 13)

Quando a amostra interage com a radiação a onda propagada se torna atenuada. A refletância da onda atenuada pode ser expressa como:

$$R = 1 - \alpha d_e$$

(Equação 14)

Onde  $d_e$  é a densidade da camada e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção (ou absorvidade) da camada. A energia perdida é chamada refletância total atenuada. Para múltiplas reflexões (N) a refletância total é expressa como  $R^N$ .<sup>34</sup>

$$R^N = (1 - \alpha d_e)^N$$

(Equação 15)

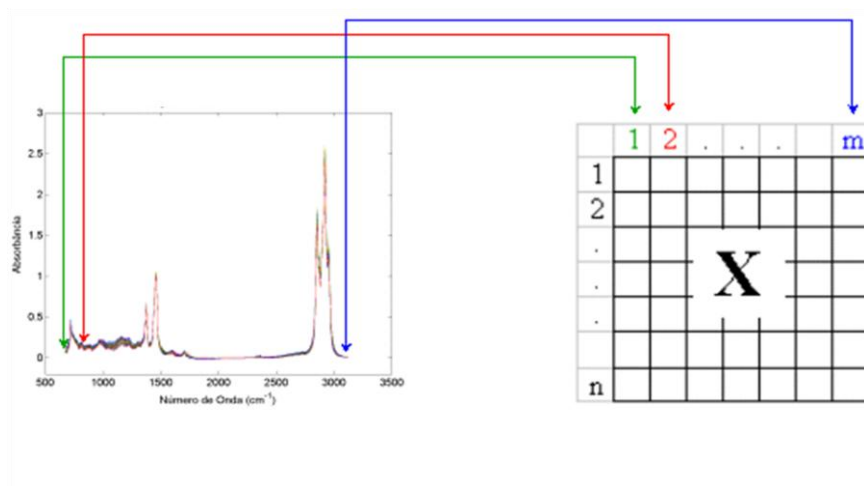
### 1.3.4 Quimiometria

Uma das características mais interessantes dos modernos instrumentos é o número das variáveis que podem ser medidas em uma única amostra. Um exemplo notável é a intensidade de absorção em mil ou mais comprimentos de onda que é rotineiramente registrada em um único espectro.<sup>36</sup>

A quimiometria é uma área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para projetar, selecionar e aperfeiçoar procedimentos de medidas e experimentos e obter máxima informação sobre o sistema.<sup>36</sup>

Como dados espectrais consistem basicamente, de informação relevante relacionada à estrutura química dos analitos e informação não relevante (ruído), as técnicas quimiométricas têm por objetivo extrair o máximo de informação relevante a partir de um determinado conjunto de dados utilizando estatística multivariada. Nessa análise, os dados ou as informações obtidas experimentalmente são organizadas em uma matriz dados conforme pode-se observar na Figura 6.

Existem diversos métodos de estatística multivariada com as mais variadas aplicações. Sendo duas das principais áreas de atuação os métodos de análise exploratória e os métodos de calibração multivariada.



**Figura 6** - Matriz de dados a partir de espectro. As informações espectrais são organizadas em matrizes de dados.

### 1.3.5. Métodos de Análise Exploratória

Existem diversas metodologias de análise exploratória, tais como: Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) e Análise por Discriminantes Lineares (LDA). Aqui, será dado enfoque à técnica de Análise de Componentes Principais (PCA).

#### 1.3.5.1 PCA (Principal Component Analysis) – Análise de componentes principais

Esta técnica tem por objetivo a redução da dimensão dos dados originais facilitando a visualização das informações mais importantes

Constrói-se um novo sistema de eixos (denominados rotineiramente fatores, componentes principais, variáveis latentes ou ainda autovetores) para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões.<sup>36</sup>

O primeiro passo para a análise de componentes principais é a formação de uma matriz de variância/covariância (**Z**) dos dados (**X**) que irá isolar a fonte



de variação dos dados. A matriz  $\mathbf{Z}$  deve ser diagonalizável, devendo, portanto ser simétrica, ou seja,  $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^T$ . Como qualquer matriz simétrica é ortogonalmente diagonalizável, então por uma transformação unitária tem-se:

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{Z}\mathbf{P} = \mathbf{P}^T\mathbf{Z}\mathbf{P} \quad \text{(Equação 16)}$$

em que  $\mathbf{\Lambda}$  é uma matriz diagonal cujos elementos são os autovalores de  $\mathbf{Z}$  e  $\mathbf{P}$  é a matriz de autovetores, denominada *loadings* (pesos). Os autovetores devem ser ortogonais entre si.<sup>37</sup>

Basicamente, os *loadings* formam uma nova base ortonormal que explica os dados de  $\mathbf{X}$  sendo que a projeção dos dados nessa base é denominada *scores* (escores), ( $\mathbf{T}$ ). Desse modo, os dados são decompostos por um conjunto de vetores pesos e escores denominados componentes principais (PC) ou variáveis latentes(VL):

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T \quad \text{(Equação 17)}$$

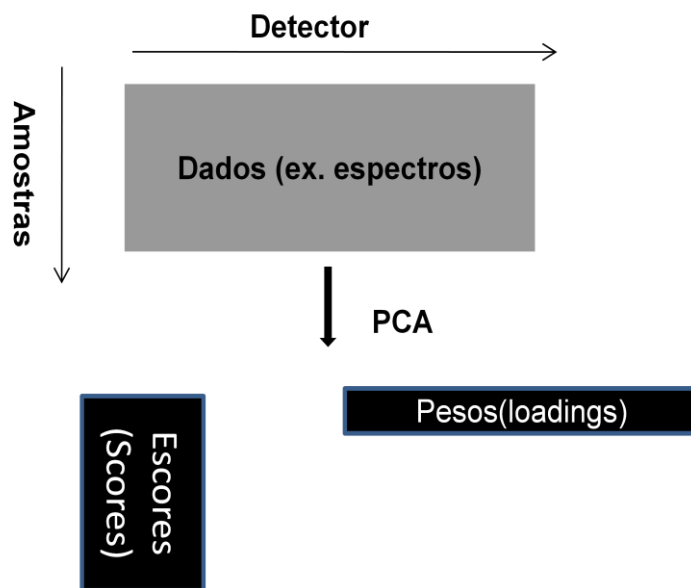
Como a matriz  $\mathbf{P}^T$  é ortonormal,  $\mathbf{P}^T\mathbf{P} = \mathbf{I}$  (matriz identidade), portanto:

$$\mathbf{P}\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T\mathbf{P} \quad \text{(Equação 18)}$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{X}\mathbf{P} \quad \text{(Equação 19)}$$

Em outros termos, com uma mudança de coordenadas, a PCA tenta explicar a variação dos dados originais (Fig.7).<sup>37</sup>

Os eixos de componentes principais são os autovalores da matriz de covariância da matriz de dados observados e seus correspondentes autovalores indicam a proporção de variabilidade nas informações que cada autovalor leva em consideração. No PCA, a diagonalização da matriz de covariância resulta na decorrelação dos dados. Uma representação de dados de menor dimensão pode ser obtida selecionando um subconjunto de componentes principais com os maiores autovalores, para que em um dado número de dimensões, a representação através de PCA minimize o erro quadrático médio.



**Figura 7 - Princípios de PCA.** PCA decompõe os dados espectrais em escores e pesos, formando o eixo de componentes principais que explica os dados originais. (Adaptado da Ref.38)

### 1.3.6 Calibração multivariada

A calibração é uma operação que relaciona uma grandeza de saída com uma grandeza de entrada para um sistema de medição sob determinadas condições. No processo de medições químicas, as grandezas de entrada são dadas pelas grandezas analíticas caracterizando certos tipos de analitos,  $q$  (espécies químicas e suas concentrações,  $x$ ). Grandezas de entrada geralmente são cromatogramas ou espectros caracterizados por uma função  $y = g(z)$  e grandezas de saída são as concentrações e quantidades dos analitos que são representados por uma dada função  $x=f(q)$ . Podemos definir portanto calibração como sendo a operação que determina a relação entre valores medidos (intensidade de sinal  $y$  em certas posições de sinais  $z$  e quantidades analíticas caracterizando tipos de analitos  $q$  e suas quantidades (teor, concentração)  $x$ ). A calibração engloba a seleção do modelo (sua forma funcional), a estimativa dos parâmetros do modelo bem como os erros e sua validação<sup>39</sup>

A calibração univariada tem sido utilizada com frequência e sucesso em situações onde a lei de Beer pode ser aplicada, que não haja presença de interferentes e especificamente em situações onde a resposta do instrumento depende somente da concentração do analito.

Com a calibração multivariada, os parâmetros podem ser estimados onde as respostas dependem do analito além de outras variáveis físico-químicas e, portanto a calibração multivariada considera esses efeitos de interferência.<sup>40</sup>

No caso de espectros complexos, há a necessidade de diminuir a quantidade de ruído (interferência) na resposta dos instrumentos de modo a minimizar o erro de previsão de um modelo de calibração.

Nestas situações, a calibração multivariada tem obtido um grande sucesso.

Aqui será apresentada a técnica de PLS (Partial Least Squares) que é utilizada com sucesso em muitas aplicações de regressão multivariada na indústria do petróleo.<sup>41</sup>

### **1.3.6.1 PLS (Partial Least Squares) – Mínimos quadrados parciais**

A técnica de PLS (Partial Least Squares) é a técnica quimiométrica de regressão mais utilizada internacionalmente. PLS é uma ferramenta extremamente útil porque os fatores que causam sobreposição em dados experimentais, não influenciam de forma contundente os modelos de calibração. Em espectroscopia ou cromatografia, espera-se um comportamento linear nos quais métodos de calibração mais simples podem ser utilizados, no entanto, fatores como ruídos e interferentes podem reduzir as informações disponíveis tornando a calibração com PLS uma ferramenta bastante adequada<sup>37</sup>

Uma característica importante do PLS é que ele leva em consideração os erros da estimativa da concentração e do espectro. Outros métodos assumem que a concentração estimada está livre de erros. As calibrações inversas e clássicas forçam o usuário a definir quais variáveis possuem erro

associado, enquanto que no PLS, assume-se que o erro está igualmente distribuído.<sup>40</sup>

O procedimento consiste na modelagem que estima simultaneamente os fatores de sobreposição em ambas as matrizes (espectros e concentrações). Esses fatores são usados para definir um subespaço na matriz de espectros que melhor se correlacione com a matriz concentração. O método utilizado pelo PLS é muito similar ao PCA, exceto que os fatores são escolhidos para descrever as variáveis na matriz C (Concentração) e na matriz X (espectros). Isso é realizado utilizando as colunas da matriz C para estimar fatores para X. Ao mesmo tempo as colunas da matriz X são usadas para estimar fatores para C. Os modelos resultantes são:

$$X = T P + E \quad \text{(Equação 20)}$$

$$C = U Q + F \quad \text{(Equação 21)}$$

Onde os elementos de T e U são chamados de escores de X e C, respectivamente e os elementos de P e Q são chamados de *loadings*, isto é pesos. As matrizes E e F são os erros associados com a modelagem de R e C de acordo com o modelo PLS.<sup>41</sup>

### 1.3.7 Validação e cálculo dos erros

Após a elaboração do modelo, é necessário validar o modelo proposto comparando os valores obtidos experimentalmente com os valores previstos. Para estes fins, comumente usa-se a validação com conjunto de teste ou a validação cruzada.

#### 1.3.7.1 Validação com conjunto de teste ou Validação externa

Neste caso, um grupo de amostras de propriedades conhecidas (conjunto de validação) é separado do restante do grupo e o modelo é construído com as amostras restantes (conjunto de modelagem). As propriedades previstas são então comparadas com as propriedades obtidas

experimentalmente e o erro de previsão é calculado. Os dados da validação externa são os melhores indicadores para avaliar a qualidade de um modelo de calibração.

### 1.3.7.2 Validação Cruzada

Este método é muito similar ao método de validação externo. Primeiramente se retira uma ou mais amostras do modelo de calibração, constrói-se o modelo com as amostras restantes e faz-se a previsão para estas amostras. A seguir estas amostras são incluídas novamente no conjunto de modelagem<sup>21</sup>.

Os dados obtidos servem de parâmetro para descrever a qualidade do modelo.

A vantagem da validação cruzada é o menor número de amostras que esse método utiliza. Especialmente, se o número de amostras disponível é limitado, esse método deve ser utilizado preferencialmente em detrimento da validação externa<sup>42</sup>.

### 1.3.8 Cálculo de erros

A eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada pelo cálculo dos valores de erro quadrático médio (RMSE – do inglês, root mean square error). RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration) ou RMSEE (Root Mean Square Error of Estimation) é o RMSE calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida do erro na modelagem. O RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation) é uma medida realizada a partir das amostras da validação cruzada e RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) das amostras do conjunto de previsão ou validação externa. Esses valores expressam o erro médio do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor calculado pelo modelo ( $y_{prev}$ ) e o valor verdadeiro ou obtido por um método de referência ( $y_{referência}$ ). Os RMSE são definidos como:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{prev} - y_{referência})^2}{N}}$$

**(Equação 22)**

em que N é o número de amostras. No caso do RMSEE, N é substituído por N-K, onde K é o número de variáveis latentes do modelo.

$$RMSEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{prev} - y_{referência})^2}{N - k}}$$

**(Equação 23)**

Outro parâmetro que é avaliado é o valor de PRESS – Soma dos erros quadráticos de previsão.

$$PRESS = \sum_i (y_{prev} - y_{referência})^2$$

**(Equação 24)**

Para avaliação dos modelos de calibração e análise da validação efetuada é necessário calcular o valor de  $R^2$ . O  $R^2$  é o coeficiente de correlação de Pearson quadrático para o modelo de calibração e informa o percentual de variância presente nos valores dos componentes verdadeiros, os quais são reproduzidos na previsão do modelo de calibração. O valor de  $R^2$  se aproxima de 100 à medida que os valores previstos no modelo se aproximam do valor verdadeiro.<sup>42</sup>

$R^2$  (de calibração e de previsão) pode ser medido através da seguinte equação:

$$R^2 = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{prev} - y_{referência})^2}{\sum y_{referência} - y_m}} \times 100$$

**(Equação 25)**

Em que  $y_m$  é o valor médio encontrado para o  $y_{referência}$ . A validação do modelo é uma forma de testar o modelo de previsão. Quando um modelo é validado adequadamente, torna-se possível usá-lo em previsões de amostras desconhecidas.

### 1.3.9 Número de variáveis latentes

O processo de cálculo de erros é realizado para uma, duas variáveis latentes (e assim por diante). Para cada sistema em estudo, o número mais adequado de variáveis latentes,  $k$ , será o correspondente ao menor valor de PRESS.<sup>36</sup>

No entanto, de acordo com *Ferreira et al* (1999)<sup>36</sup> uma das técnicas mais apropriadas de se calcular o número de variáveis latentes de um modelo de calibração multivariado é obtê-lo através da técnica de validação cruzada.

Para descobrir o número de *variáveis latentes* ( $k$ ) que devem ser utilizados para construção de um modelo de calibração, deve-se obter o número de fatores que geram os menores RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation). Esse valor ( $k$ ) deve ser utilizado para a realização de qualquer validação externa, uma vez que usar um número de variáveis latentes diferente pode resultar em sobre ajuste dos modelos.

No aplicativo Quant 2 utilizado nesse trabalho, há uma indicação direta do número de variáveis latentes a ser utilizados com base, especialmente, no menor RMSEE obtido, o que pode levar a sobre-ajustes nos modelos. Em muitos casos, a escolha do número de componentes está vinculada à adequação do número de variáveis latentes frente ao RMSECV obtido. Se os dados de RMSECV para um dado número de variáveis latentes inferior não tiverem diferença estatística significativa com relação aos dados de um número de variáveis latentes (VL) superior mesmo que com erros menores, o menor número de variáveis latentes deve ser escolhido.

### 1.3.10 Pré-processamento de dados

Antes de iniciar qualquer espécie de análise multivariada, muitas vezes é necessária a realização de uma transformação ou pré-processamento prévio do conjunto de dados. Na análise quantitativa, assume-se que a espessura da camada (isto é, o caminho ótico efetivo de radiação infravermelha na amostra) é a mesma em todas as medidas, a falta de reprodutibilidade na preparação da amostra pode causar facilmente variações na espessura da camada do analito analisada. Por muitas vezes, portanto, as variáveis irão possuir diferentes dimensões e amplitudes e é necessário um tratamento para expressar cada

observação em dimensões e amplitudes equivalentes, sem perda de informação.

O pré-processamento dos dados obtidos tem a finalidade de garantir uma boa correlação entre as informações espectrais e os valores de concentração.<sup>42</sup>

Os pré-tratamentos espectrais mais comuns estão descritos abaixo:<sup>33</sup>

**Dados centrados na média:** É uma das técnicas de pré-processamento mais simples. Corresponde à subtração dos dados pela média de todas as bandas do grupo ponto a ponto.

**Escalamento pela variância:** Cada elemento do grupo é dividido pelo seu desvio padrão. É útil especialmente quando o sinal ou a relação sinal-ruído varia muito de variável para variável.

**Correção da linha base:** Utilizado em espectroscopia quando há presença de tendência no espectro causado por desvios de diversas fontes.

**Alisamento:** É possível melhorar a relação sinal-ruído, o alisamento se dá pelo cálculo de polinômio que se ajuste adequadamente ao espectro obtido.

**Primeira e segunda derivadas** – Também se utiliza de polinômio ajustados para calcular os parâmetros e ajustar tendências. Enfatiza extremidades íngremes de bandas. Este método é usado para evidenciar características pronunciadas, mas pequenas de determinadas bandas. O ruído espectral também é amplificado.<sup>42</sup>

**Normalização** – A normalização é realizada através do cálculo do valor médio de intensidade dos espectros seguida pela subtração desse valor de cada espectro. Em seguida, a soma quadrática das intensidades é calculada e o espectro é dividido pela raiz quadrada dessa soma. Esse método é usado para amostras com espessura variável.<sup>42</sup>

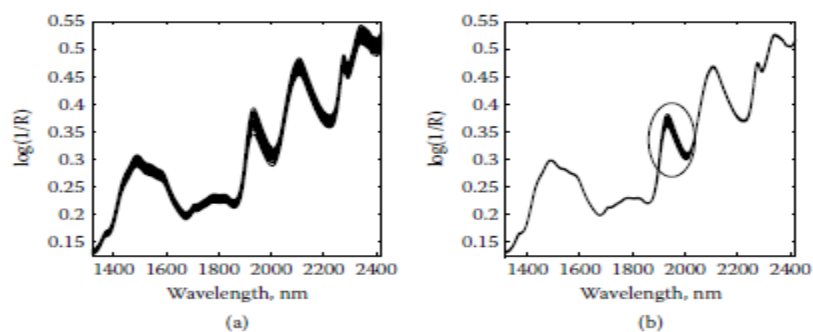
**Correção de espalhamento multiplicativo** - É utilizado para corrigir desvio da linha base causados pelo empacotamento de partículas presentes na amostra em espectros de refletância.<sup>43</sup>

**Eliminação de constante de desvio ou constant offset elimination** - desloca o espectro de maneira que o ponto com menor absorvância ( menor valor de eixo y) seja o zero de absorvância. De acordo com Moros et al, o algoritmo de Constant offset elimination parece ser um dos melhores pré-processamentos quando se trabalha com espectros de ATR.



**Subtração de linha reta** – O espectro inteiro é subtraído de uma linha reta. Se houver alguma inclinação ou tendência nos espectros, esta será corrigida através desse procedimento.<sup>42</sup>

A Figura 8 ilustra esse pré-processamento.



**Figura 8** – Correção de espalhamento multiplicativo – a) Espectros de refletância em FTNIR de 20 amostras sólidas de celulose microcristalina. b) Os mesmos espectros com correção de espalhamento multiplicativo evidenciando diferenças no teor de umidade das amostras. (Adaptado da ref. 43)

Apesar do relativo sucesso com determinada técnica ou grupo de amostras, não é possível recomendar determinado pré-processamento para um conjunto de dados específico. A melhor maneira de verificar sua aplicação é comparar os vários pré-processamentos empiricamente para obter o melhor resultado possível.<sup>42</sup>

## **CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL**

## 2.1 Metodologia

Para a realização do trabalho, utilizou-se gasolina C comum comercial sem presença de quaisquer aditivos detergente-dispersante, gentilmente fornecido pela Petrobras Distribuidora.

Foram preparadas 150 amostras de combustível aditivado em diversas concentrações com três aditivos comercialmente disponíveis. As amostras padrão foram preparadas por pesagem (Precisa,  $\pm 0,0001\text{g}$ ).

Foram utilizados três aditivos comercializados tanto no uso massivo (adição de aditivo no combustível pela distribuidora) como também para uso *aftermarket* (adicionado pelo próprio consumidor). Os aditivos foram fornecidos por dois fabricantes (Afton Corporation e Chevron Oronite) e encontravam-se em seu estado puro tal como são produzidos sem diluições secundárias.

Por razões de sigilo e confidencialidade, as empresas fornecedoras não podem revelar a composição dos produtos. Sabe-se apenas que se tratam de aminas poliméricas diferentes entre si em todos eles.

Para fins desse trabalho chamaremos os aditivos de A (HITEC 6541), B (OGA7215NM) e C(OGA 72004).

O código utilizado para as amostras neste trabalho é proveniente dos três grupos de amostras 0(A), 1(B) e 2(C), do número da amostra (1 a 25) e sua finalidade: C(Calibração) ou V (Validação). Cada grupo de 50 amostras, portanto foi subdividida em 25 amostras de calibração e 25 de validação conforme indicado nas tabelas 5 a 07. O número 2A19C, por exemplo, significa que amostra é a 19ª amostra do grupo C e foi utilizada no grupo de calibração.

Mediu-se a massa específica a 20° C em triplicata do combustível e dos aditivos puros a serem utilizados de acordo com metodologia ASTM D4052<sup>51</sup> para obter e avaliar as concentrações em mg/kg de combustível.

Utilizou-se balão volumétrico para medir o volume de 250 mL de combustível e fazer a aditivação final.

A gasolina aditivada foi guardada em frasco de vidro âmbar com frasco e batoque sob refrigeração (temperatura inferior a 10°C)

Abaixo seguem as tabelas 5, 6 e 7 que mostram a concentração dos aditivos nas 150 amostras de gasolina preparadas. A faixa de concentração

escolhida foi selecionada aliando a faixa de trabalho do aditivo e o máximo permitido pela legislação em vigor. <sup>3</sup>

**Tabela 5-** Grupo de 50 amostras de gasolina aditivada com aditivo multifuncional A

Aditivo A			
Código	Calibração	Código	Validação
	Concentrações mg/kg		Concentrações mg/kg
A1C	166	A1V	140
A2C	219	A2V	211
A3C	348	A3V	273
A4C	422	A4V	363
A5C	493	A5V	467
A6C	561	A6V	578
A7C	695	A7V	620
A8C	822	A8V	750
A9C	936	A9V	834
A10C	1083	A10V	936
A11C	1259	A11V	1023
A12C	1471	A12V	1105
A13C	1575	A13V	1258
A14C	1762	A14V	1381
A15C	1884	A15V	1516
A16C	2054	A16V	1691
A17C	2229	A17V	1888
A18C	2353	A18V	2063
A19C	2381	A19V	2209
A20C	2491	A20V	2370
A21C	2617	A21V	2523
A22C	2682	A22V	2651
A23C	2780	A23V	2791
A24C	2925	A24V	2914
A25C	2991	A25V	3007

**Tabela 6** - Grupo de 50 amostras de gasolina aditivada com aditivo multifuncional B

Aditivo B				
Código	Calibração		Validação	
	Código	Concentração mg/kg	Código	Concentração mg/kg
1A1C		295	1A1V	216
1A2C		371	1A2V	324
1A3C		435	1A3V	381
1A4C		535	1A4V	387
1A5C		445	1A5V	466
1A6C		577	1A6V	551
1A7C		618	1A7V	555
1A8C		649	1A8V	580
1A9C		675	1A9V	636
1A10C		821	1A10V	624
1A11C		885	1A11V	695
1A12C		941	1A12V	741
1A13C		966	1A13V	761
1A14C		1198	1A14V	881
1A15C		1410	1A15C	936
1A16C		1547	1A16V	1038
1A17C		1864	1A17V	1069
1A18C		2066	1A18V	1111
1A19C		2309	1A19V	1432
1A20C		2847	1A20V	1968
1A21C		2959	1A21V	2410
1A22C		3046	1A22V	2709
1A23C		3187	1A23V	3173
1A24C		3222	1A24V	3269
1A25C		3425	1A25V	3639

**Tabela 7-** Grupo de 50 amostras de gasolina aditivada com aditivo multifuncional C

Aditivo C			
Código	Calibração	Código	Validação
	Concentrações mg/kg		Concentrações mg/kg
2A1C	216	2A1V	267
2A2C	277	2A2V	340
2A3C	385	2A3V	379
2A4C	344	2A4V	403
2A5C	482	2A5V	459
2A6C	537	2A6V	489
2A7C	565	2A7V	518
2A8C	634	2A8V	592
2A9C	669	2A9V	711
2A10C	749	2A10V	795
2A11C	819	2A11V	832
2A12C	885	2A12V	977
2A13C	970	2A13V	1011
2A14C	1251	2A14V	1045
2A15C	1362	2A15V	1132
2A16C	1606	2A16V	1333
2A17C	1837	2A17V	1639
2A18C	2181	2A18V	1874
2A19C	2479	2A19V	2209
2A20C	2813	2A20V	2543
2A21C	3117	2A21V	2930
2A22C	3486	2A22V	3278
2A23C	3675	2A23V	3812
2A24C	4095	2A24V	4219
2A25C	5083	2A25V	5069

Em concentrações tão pequenas, a espectroscopia vibracional pode ser inútil uma vez que a sensibilidade da instrumentação alcança apenas valores próximos a 0,1% m/m de concentração obedecendo à lei de Beer- Lambert.

Torna-se necessário concentrar os aditivos no combustível. Dessa forma, e levando em consideração que em um laboratório de ensaios de combustíveis, alguns ensaios já fazem a evaporação rápida do volume de combustível analisado, foram escolhidas duas metodologias comumente utilizadas para verificações de distorções nas especificações de combustíveis: Destilação atmosférica (ASTM D86<sup>26</sup>/NBR 9619<sup>27</sup>) e Determinação de Goma (ASTM D381<sup>28</sup>/NBR 14525<sup>29</sup>). Abaixo, segue uma breve descrição dos ensaios.

## **2.2 ASTM D86 /NBR 9619 – Destilação atmosférica de produtos de petróleo**

As duas normas (ASTM e NBR) têm basicamente a mesma função: são necessárias para descrever uma curva de destilação para as diversas substâncias que compõem os combustíveis. O equipamento consiste de um dispositivo com uma resistência elétrica que aquece 100 ml de amostra contida em um balão de vidro apropriado. À medida que a temperatura se eleva, os compostos presentes no combustível são destilados, para em seguida, serem condensados e por fim encaminhados até uma proveta com volumes controlados por um sensor. Através desse sensor é possível correlacionar temperatura *versus* volume destilado e montar curvas de destilação características para diversos combustíveis. Desse modo, é possível identificar o perfil dos cortes (frações de hidrocarbonetos) e identificar ou ao menos estimar a composição dos hidrocarbonetos.

As especificações de combustíveis impõem limites bem definidos para o volume destilado. Na gasolina comum, por exemplo, são especificados o 10% evaporado, 50% evaporado e o 90% evaporado, além disso, o Ponto Final de Ebulição e o Resíduo (volume que ficou retido no fundo do balão mesmo submetido a temperaturas extremas, composto de produtos mais pesados com maior ponto de ebulição).

Neste trabalho, o resíduo de destilação será utilizado para quantificar os aditivos detergentes/dispersantes, que foram adicionados em diversas

concentrações, para montar um modelo em que seja possível quantificá-los em gasolina C comum. O principal benefício desta técnica será a de utilizar um produto de ensaio físico-químico rotineiro de laboratórios de caracterização de combustíveis para determinação de componentes detergentes/dispersantes.

### **2.2.1 Coleta do resíduo de destilação atmosférica**

Neste trabalho foram utilizados três destiladores atmosféricos automáticos, sendo dois de modelo Herzog HDA 628® e um ISL AD 86®, todos em acordo com as determinações das normas ASTM D86/NBR9619

Com auxílio de uma proveta de 5 mL, o resíduo das amostras presente no fundo do balão de destilação foi coletado e medido.

Os resíduos coletados apresentaram volume médio de 1 mL. Algumas variações volumétricas foram verificadas devido a oscilações da potência da resistência de cada equipamento.

O resíduo resultante foi acondicionado sob refrigeração em frascos eppendorf® de 1,5mL e foi analisado diretamente.

### **2.3 ASTM D 381/NBR 14525 – Determinação de goma lavada e não-lavada em gasolina automotiva**

A norma americana ASTM D381 e a norma brasileira NBR 14525 são utilizadas para medir goma não lavada e lavada de gasolinas automotivas e combustíveis de aviação. A goma é o resultado da oxidação especialmente de olefinas em combustíveis derivados de petróleo. Essa degradação pode ser acelerada através de diversos agentes como compostos de ferro, cobre, quantidade elevada de compostos olefínicos, temperaturas elevadas sob presença de oxigênio, etc. A goma é um dos principais agentes que causam o entupimento de injetores de veículos automotivos, causando danos severos ao seu funcionamento.

O equipamento analisador de gomas consiste em um aparato com cinco poços dentro de um bloco metálico resistor ajustado a temperatura de 150 a 160°C.<sup>28</sup> Béqueres com 50 mL do combustível em análise são inseridos nos poços. Jatos cônicos são posicionados imediatamente acima dos poços injetando ar comprimido a uma vazão determinada durante 30 minutos. Após



esse tempo, nos béqueres restará apenas um resíduo pastoso cuja massa é proporcional a quantidade de goma no combustível. Verifica-se quantitativamente a formação de goma no combustível através da diferença de massa de béqueres pesados antes e pós-evaporação.

A figura 9 ilustra um equipamento típico para análises de gomas em gasolinas.



**Figura 9 – Analisador de gomas para combustíveis**

Juntamente com a goma, os aditivos automotivos também são retidos junto ao resíduo gerado por este ensaio, o que torna possível sua utilização para quantificação de aditivos.

Um analisador de gomas da marca Petrotest® foi utilizado para realizar o ensaio de goma não lavada.

### **2.3.1 Procedimento para coleta do resíduo do ensaio de goma não lavada**

Foi realizada uma adaptação às normas ASTM D381/NBR 14525. 50 mL do combustível foram adicionados em um béquer os quais foram posicionados dentro do bloco resistor do equipamento, sob jatos cônicos de ar comprimido, sob temperatura de 155°C e 600 mL/s durante 30 minutos. A manipulação dos béqueres foi inteiramente realizada através do uso de tenaz para evitar contaminação. Após o resfriamento dos béqueres, novamente 50 mL de amostra foram inseridos no béquer e uma nova evaporação rápida foi realizada.

Logo após o término de cada evaporação rápida, os béqueres foram acondicionados em dessecadores para que o resíduo se resfriasse sem absorção de umidade ambiente.

Ao fim, das evaporações, o béquer foi pesado e o resíduo foi extraído com 1 mL de clorofórmio P.A (Vetec). Em teste de solubilidade realizado, esse solvente demonstrou ter alto poder de dissolução do resíduo de goma não lavada em virtude de sua alta polaridade. O produto da dissolução foi retirado com auxílio de micropipeta e acondicionado em tubos eppendorf de 1,5mL com marcação volumétrica sob resfriamento (temperatura abaixo de 10°C).

A metodologia usada aqui já foi descrita na literatura<sup>17</sup> e utilizada para caracterização de goma não lavada.

## **2.4 Análises por infravermelho médio e próximo**

Para os ensaios de FTIR, os espectros foram obtidos utilizando um interferômetro Thermo Nicolet IS10 utilizando a técnica de reflexão total atenuada - HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance). O detector utilizado foi de KBr DTGS. Foi utilizada célula de ZnSe 45°, em uma média de 32 scans e uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. O ar foi usado como referência.

Para os ensaios de FTNIR, os espectros foram obtidos em um interferômetro Bruker Equinox 55. O sinal foi coletado por transmitância em janela ótica de KBr com espaçamento de 0.5mm e com um detector de Germânio. Os espectros foram coletados através de uma média de 16 scans, usando o ar como referência em uma resolução espectral de 8 cm<sup>-1</sup>.

Os modelos de calibração foram obtidos usando o software OPUS® e seu aplicativo Quant2(PLS1).

Os espectros foram editados utilizando o software Thermo Galactic GRAMS/386.

Para a obtenção dos espectros de ATR/FTIR, um volume suficiente para cobrir o cristal de ATR foi utilizado. Além disso, um protetor plástico inerte foi posicionado imediatamente acima do cristal com a amostra para vedá-la do contato com o ambiente. Este item foi importante especialmente para as amostras que continham clorofórmio (resíduo de goma não-lavada) cuja

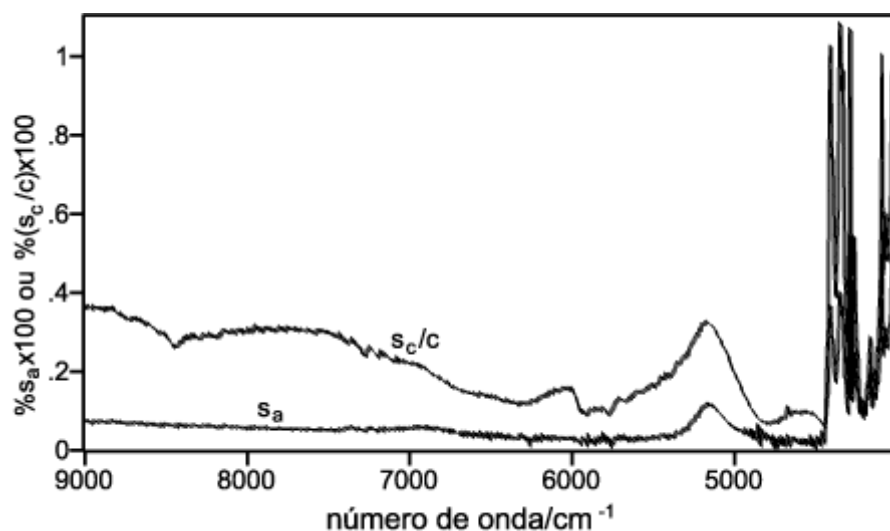
concentração poderia variar enormemente devido à alta pressão de vapor desse solvente.

Para as amostras de FTNIR, a janela ótica de KBr foi vedada através de rolhas tipo *Luer*. Foi utilizada uma alíquota de 0,5 mL para a realização de cada ensaio.

## 2.5 A escolha da faixa espectral no FTIR e FTNIR

Para criar um modelo de calibração multivariada com o menor erro de previsão (RMSEP) possível é importante levar em consideração a faixa espectral a ser utilizada na composição do modelo. Muitos manuais de software para quimiometria informam que para montagem dos modelos deve-se selecionar faixas de absorbância usando os valores de correlação versus comprimento de onda. Oliveira et al<sup>44</sup> demonstram que levar em consideração a distribuição espectral da incerteza relativa de concentração ( $S_c/C$ ) leva a resultados com menores erros de previsão (RMSEP) quando comparados com aqueles que levam em consideração todo o espectro ou somente a correlação *versus* comprimento de onda. Esta técnica será usada neste trabalho para a realização de modelos de calibração multivariada. O  $S_c$  é calculado através do desvio padrão de 20 espectros de uma mesma amostra retirada do grupo de calibração. O espectro de desvio padrão resultante é dividido pela média dos 20 espectros em questão (C), que resulta no espectro de  $S_c/C$ . O espectro de  $S_c/C$  é comparado com o valor do desvio padrão dos espectros de todas as amostras do modelo ( $S_a$ ) a fim de destacar as bandas em que ocorreram as maiores variações espectrais (maior  $S_a$ ) com a menor interferência de ruído possível ( $S_c/C$ ).

Na figura 10, é possível observar espectros de amostras de etanol combustível, em que considerando apenas o desvio padrão relativo de absorbância ( $S_a$ ), não é possível selecionar nenhuma faixa espectral acima de  $5500\text{ cm}^{-1}$  para construir o modelo de calibração, o que não ocorre quando utilizada a incerteza relativa da concentração ( $S_c/C$ ):



**Figura 10** – Distribuição espectral de  $s_c/c$  e do desvio padrão relativo de absorvância( $s_a$ ) de amostras de etanol combustível (Extraída da referência 37)

## 2.6 Teste F

O teste F é um teste estatístico, muito utilizado para comparar as precisões de dois grupos de dados como, por exemplo, os resultados de dois métodos de análise diferentes ou resultados de dois laboratórios diferentes. O Valor de F é dado por:

$$F = s_a^2 / s_b^2 \quad \text{(Equação 24)}$$

Onde s é a dispersão dos valores de dados dos grupos a e b a serem comparados obtidos através do desvio padrão e  $S_a^2$  é maior que  $S_b^2$

A significância de F é verificada pela comparação com valores da tabela F determinados pela distribuição F, levando em consideração o número de graus de liberdade de ambos os dados.

Neste trabalho, o teste F será utilizado para comparação dos erros médios dos modelos obtidos.

## 2.7 REP – Relative Error of Prediction – Erro Relativo de Previsão

O REP (Relative Error of Prediction) – Erro Relativo de Previsão é um parâmetro importante para avaliar a qualidade de um modelo de calibração multivariada.<sup>43</sup> Seu cálculo é realizado através da seguinte equação:<sup>45</sup>

$$REP = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^{i_v} \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{I_v y_i^2}} \quad \text{(Equação 25)}$$

Em que  $y_i$  é o valor de referência da concentração para as amostras do conjunto teste,  $\hat{y}_i$  é o valor predito pelo modelo de calibração e  $i_v$  é o numero de amostras utilizadas na etapa de validação.

## 2.8 Capacidade de detecção dos modelos

A ISO 11843-2<sup>46</sup> é um guia adequado para descrever limites de detecção em modelos de calibração univariado. Nesta norma, é descrito um procedimento para cálculo desses limites para dados lineares, independentes e normalizados.<sup>47</sup>

Ortiz et al(2003)<sup>48</sup> estenderam a aplicação desta norma para modelos de calibração multivariados baseados em PLS.

A equação 25 descreve o limite de detecção ( $y_d$ ) de um modelo de calibração por PLS:

$$y_d = \delta_{\alpha,\beta,v} \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{\sum_{i=1}^L (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{(Equação 26)}$$

Com esta equação é possível calcular o limite de detecção dos modelos levando em consideração que, S é o RMSEE calculado, b é o coeficiente de correlação da curva em questão, L é o número de amostras, n é o numero de replicatas,  $y_i$  é valor previsto de concentração na i-ésima amostra e  $\bar{y}$  é a

concentração média das amostras. Finalmente,  $\delta_{\alpha,\beta,\nu}$  é o parâmetro de não centralidade da distribuição não central t com probabilidade  $\alpha$  e  $\beta$ , e  $\nu$  graus de liberdade iguais a L-2.

## **2.9 Modelos de Calibração Multivariada**

O seguinte procedimento foi adotado para construção dos modelos: das 50 amostras de gasolina para cada aditivo, 25 foram utilizadas no grupo de calibração e 25 no grupo de validação. Como foram utilizadas duas técnicas de concentração das amostras e duas técnicas espectroscópicas, foram construídos 12 modelos de calibração que serão comparados à luz de dados de exatidão e precisão.

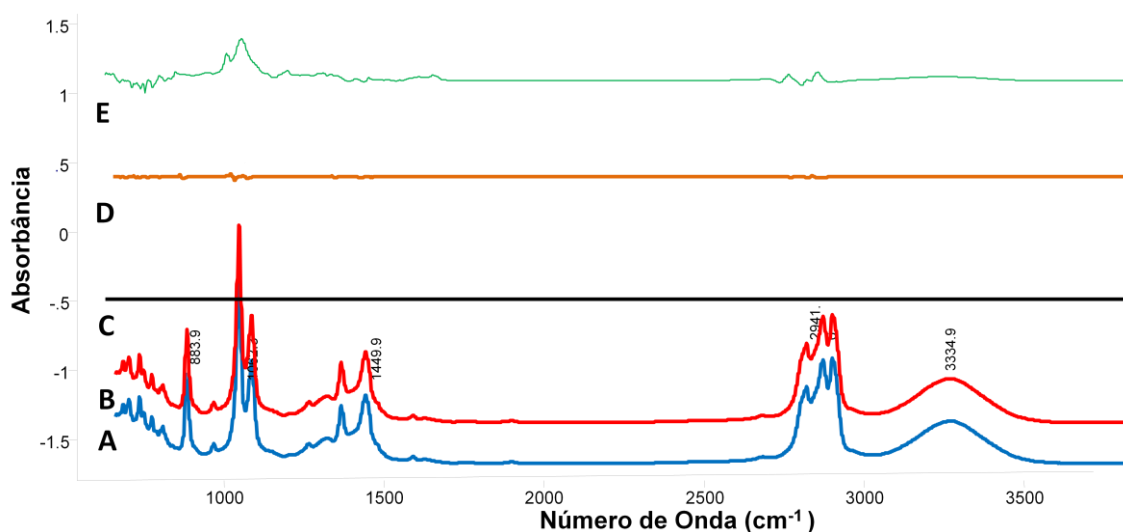
Os modelos criados aqui foram efetuados de acordo com os procedimentos do Software Quant 2 da Bruker Instruments usando o algoritmo PLS1. Os valores de RMSEP, RMSECV, RMSEE, Capacidade de detecção e REP estão calculados em mg/kg.

## **CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 3.1 Ineficácia da detecção direta de aditivos detergentes em gasolina.

Retirar os espectros apenas da gasolina não é suficiente para detectar, muito menos quantificar os aditivos na gasolina. A fim de comprovar esta afirmação foram obtidos espectros de duas amostras (A e B) de gasolina com aditivos A. As variações de intensidade de absorbância dos espectros de FTIR-ATR das amostras A e B cujas concentrações de aditivo A em gasolina tipo C comum foram de 295 e 3425 mg/kg respectivamente, tem a mesma ordem de grandeza do ruído da instrumentação ainda que a concentração do aditivo na amostra de combustível tenha aumentado quase 12 vezes. Apenas com a redução do volume da amostra se obteve resultados satisfatórios.

É possível visualizar com precisão, a ineficácia da detecção direta de detergentes/dispersantes em gasolina na Figura 11



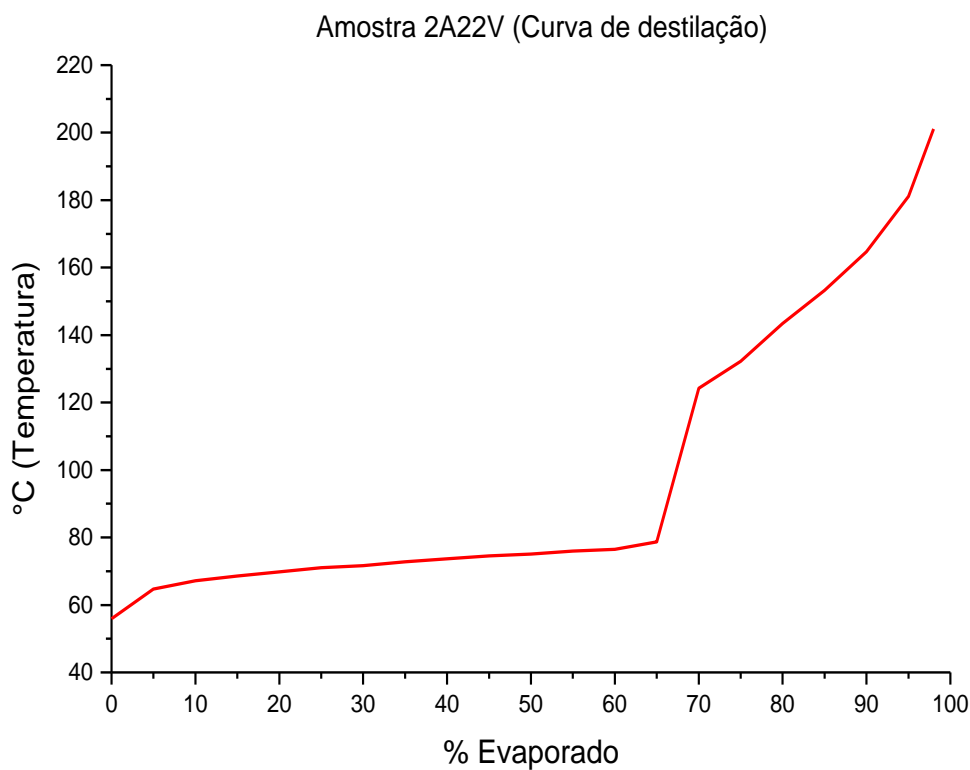
**Figura 11**– Ineficácia da análise direta dos aditivos em gasolina - Espectro A) Gasolina dopada com 295mg/kg do aditivo A, B) Gasolina dopada com 3425 mg/kg do aditivo A, C) Subtração dos espectros A e B, D) Primeira derivada da subtração, E) Subtração dos espectros de resíduo de destilação atmosférica das amostras em A e B.

### 3.2 Ensaio de Destilação Atmosférica

Uma curva de destilação típica de gasolinas C comum contém um pouco abaixo de 80°C, uma súbita elevação da temperatura de destilação devido à



ebulição completa do álcool anidro presente na gasolina. Abaixo, na figura 12, vemos a curva de destilação de amostra do grupo 2.

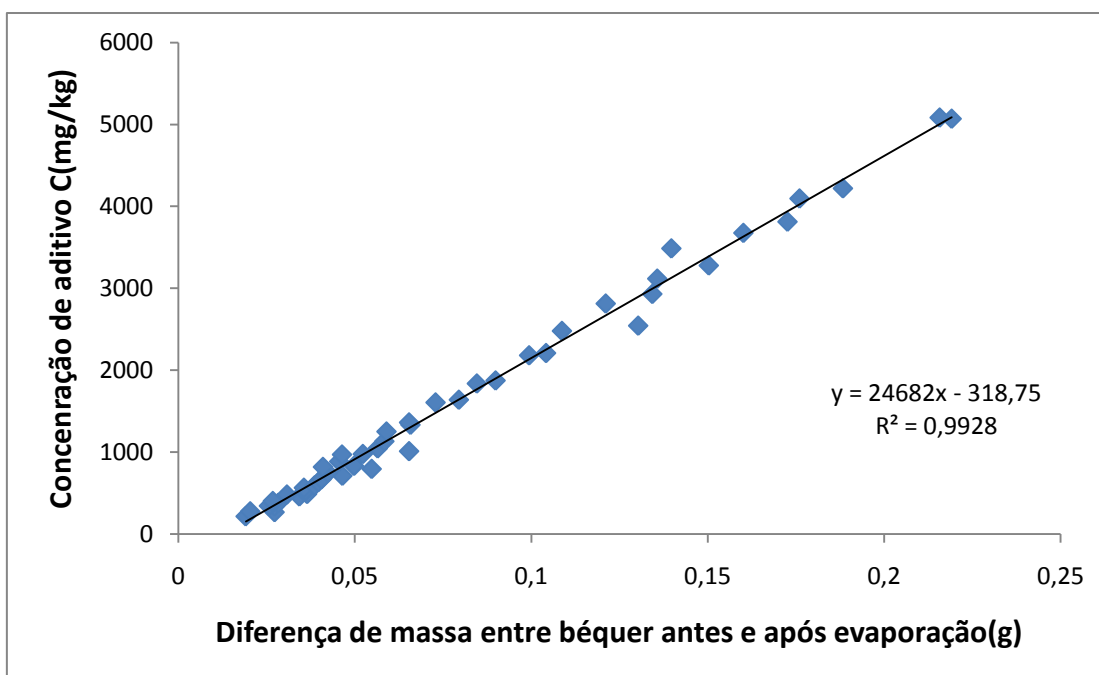


**Figura 12**– Curva de destilação da amostra 2A22V.

Todas as amostras por serem do mesmo grupo e apresentarem as mesmas características físico-químicas apresentaram curva de destilação com aspecto semelhante.

### 3.3 Ensaio de goma não lavada

O princípio ativo dos detergentes/dispersantes não é volátil. Além disso, esses componentes são resistentes termicamente para garantir que suas propriedades de limpeza atuem adequadamente em automóveis. Observa-se, portanto, uma relação aproximadamente linear entre a massa obtida após evaporação e a quantidade de aditivo adicionada conforme a Figura 13 explicita.



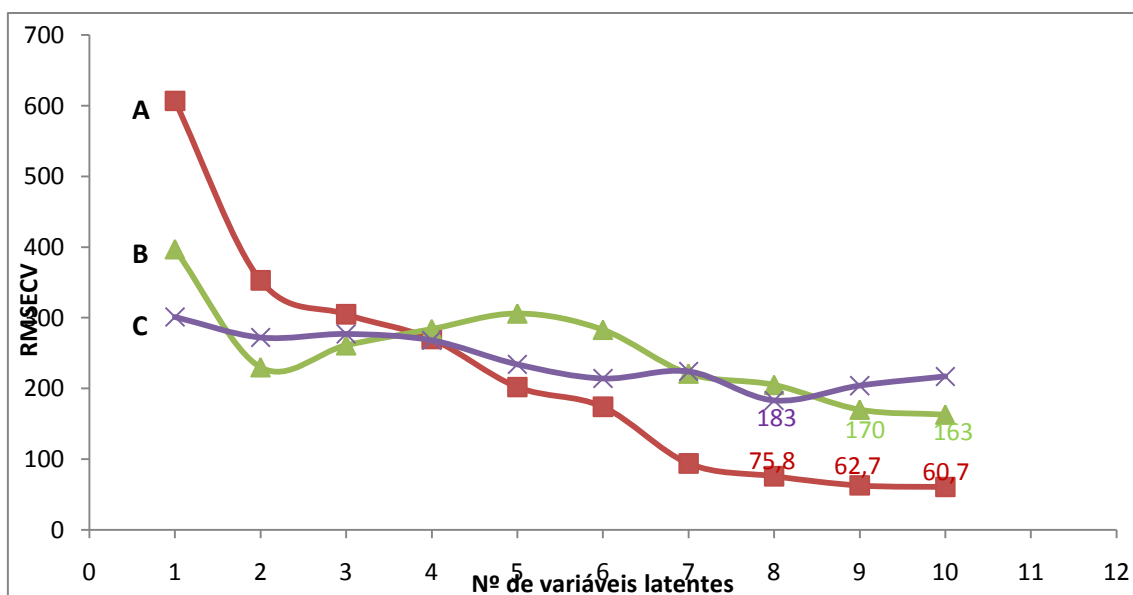
**Figura 13-** Relação linear da massa coletada de resíduo de goma não-lavada em função da concentração do aditivo nas amostras de gasolinas dopadas com aditivo C.

Não é possível quantificar o aditivo apenas com estes dados uma vez que a massa de goma formada varia de acordo com o tipo de gasolina utilizada, a depender de vários fatores tais como: “corrente” de petróleo, tempo de estocagem, presença de metais catalisadores de oxidação, etc.

### 3.4 A escolha do número de variáveis latentes (VL)

As variáveis latentes (VL ou  $k$ ) utilizados para a construção dos modelos foram selecionados de acordo com os dados abaixo.

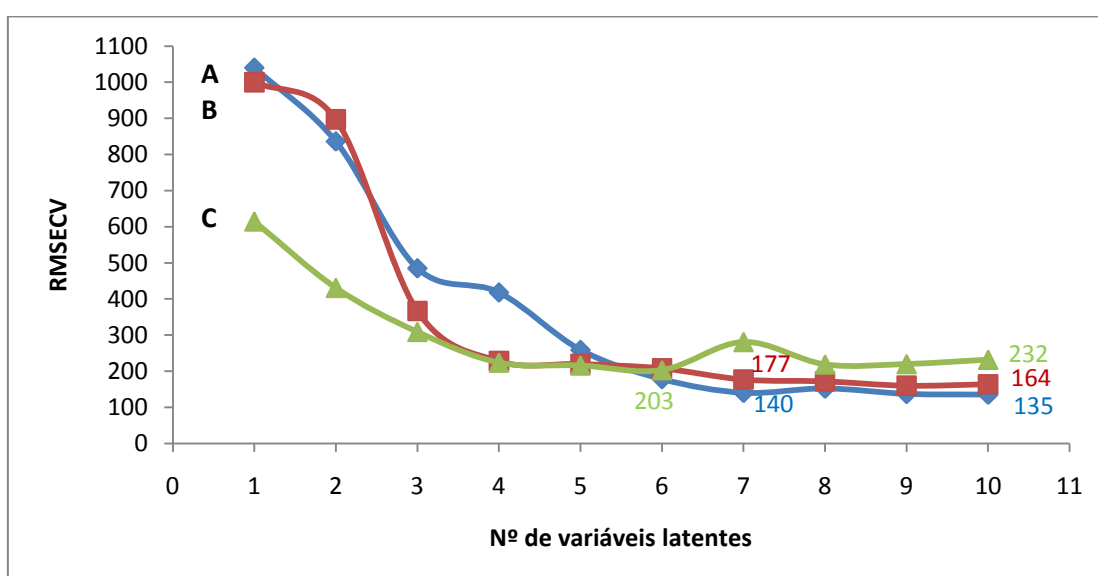
Para as amostras testadas por PLS/ATR/FTIR – Resíduo de Destilação, temos que, os menores valores de RMSECV em função do número do número de variáveis latentes são para o aditivo A: 10 VL, RMSECV (60,7), para o aditivo B: 10 VL, RMSECV (163) e aditivo C, 8VL, RMSECV (183) como pode ser visto na Figura 14. Observe que para a construção dos modelos apenas o aditivo C seguiu o parâmetro de menor RMSECV. Para o aditivo A e B um menor número de variáveis latentes (9) gerou um RMSECV compatível com àquele gerado com mais variáveis latentes. Portanto foram escolhidos 9(A), 9(B) e 8(C) variáveis latentes para os modelos.



**Figura 14**– Número de Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/ATR/FTIR – Resíduo de Destilação.

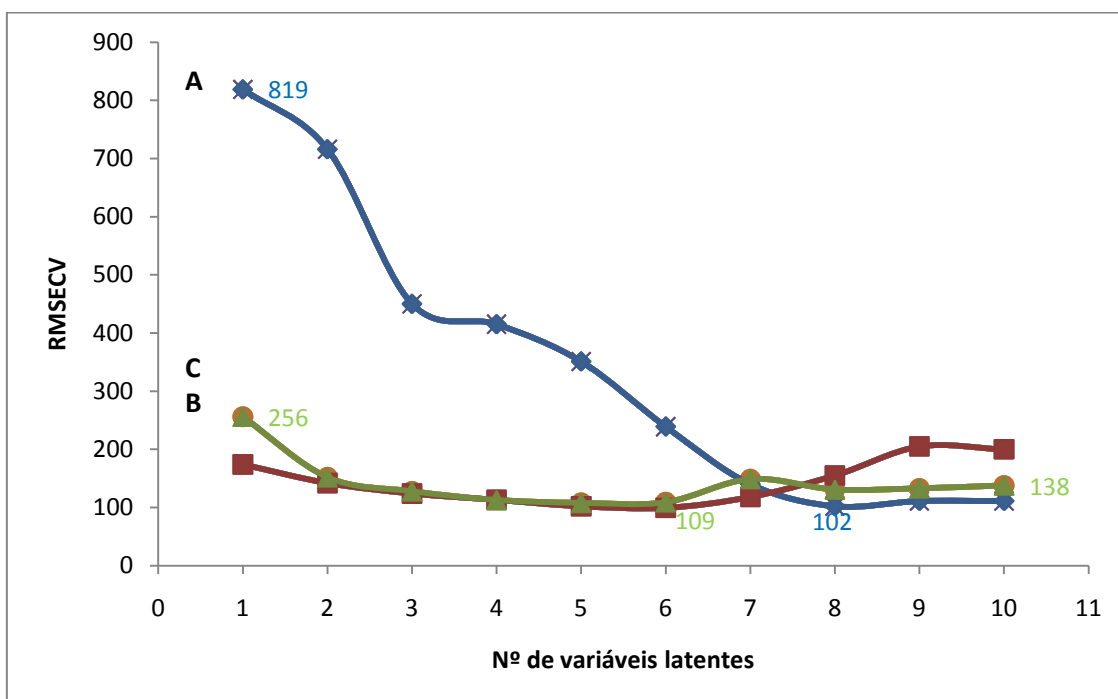
Usar um maior número de variáveis latentes apenas porque geram menores erros pode gerar sobre ajustes nos modelos que devem ser evitados.

No caso do modelo PLS/FTNIR – Resíduo de Destilação, para o aditivo C, o menor RMSECV, corresponde a 6 variáveis latentes. No caso dos aditivos A e B, os valores dos erros em 7 variáveis latentes são compatíveis com valores menores de RMSECV de modelos com um número de variáveis superior e por isso foram escolhidos conforme Figura 15.



**Figura 15**– Número de Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/FTNIR – Resíduo de Destilação.

Para o modelo PLS/ATR/FTIR – Goma não lavada, o aditivo A possui com 8 variáveis latentes, o menor valor de RMSECV. Para os demais aditivos, foram escolhidos quatro variáveis latentes já que os mesmos possuem valores de RMSECV compatíveis com àqueles referentes a mais variáveis latentes. Observe na Figura 16 que para B e C, o menor RMSECV corresponde a 6 VL(109).

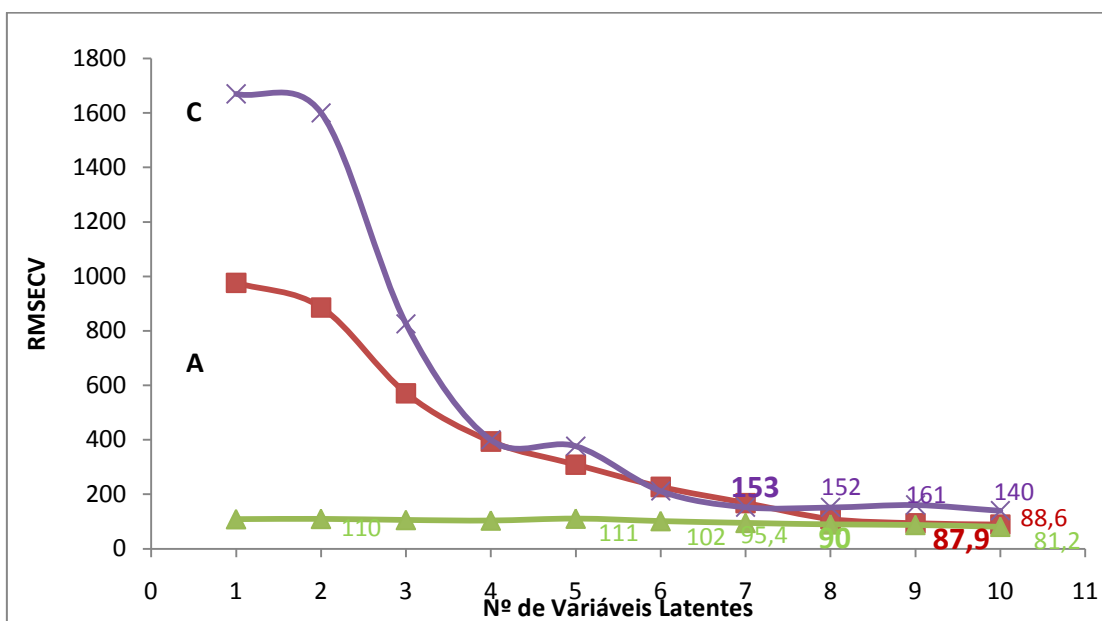


**Figura 16**– Número de Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/ATR/FTIR – Resíduo de Goma Não Lavada.

No caso do modelo FTNIR - Goma não lavada, foram escolhidos 9 VL para o aditivo A, 8 VL para o aditivo B e 7 VL para o aditivo C. As três curvas da Figura 17 mostram valores de VL com menores RMSECV, no entanto os valores selecionados mostram-se com valores de erros compatíveis com esses.

Observe que para o aditivo B na Figura 17, os valores absolutos de RMSECV para todas as variáveis latentes são bem próximos comparativamente aos demais aditivos. No entanto, considerando o erro relativo entre o valor de RMSECV com 1 ou 2 variáveis latentes e comparando com o valor de RMSECV com o menor valor possível desse parâmetro(10VL),

obtém-se um erro relativo alto o que levou a selecionar 8 variáveis latentes que já possui RMSECV com erros relativos comparativamente baixos.



B

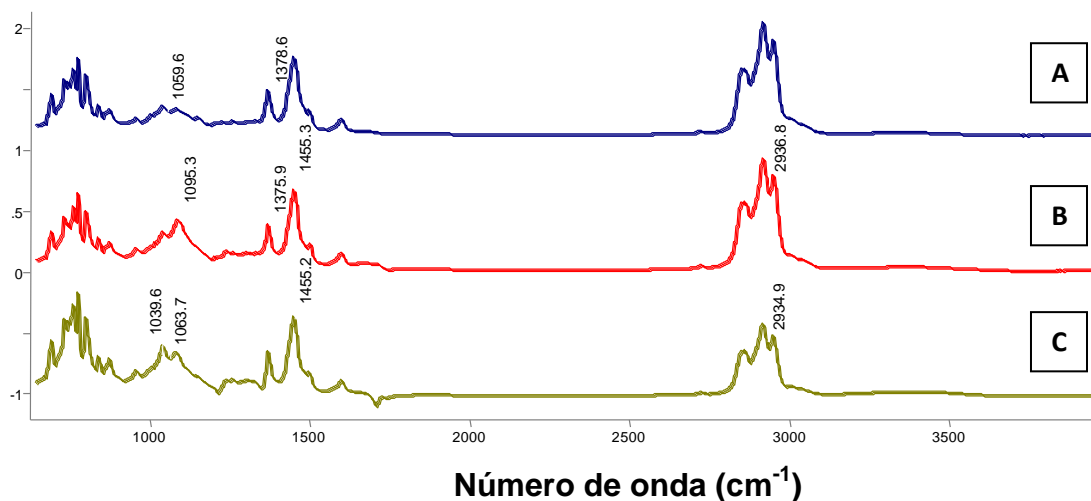
**Figura 17**– Número de variáveis latentes dos aditivos A, B e C para os dados de PLS/FTNIR – Resíduo de Goma Não Lavada.

### 3.5 Quantificação dos aditivos utilizando o resíduo de destilação atmosférica

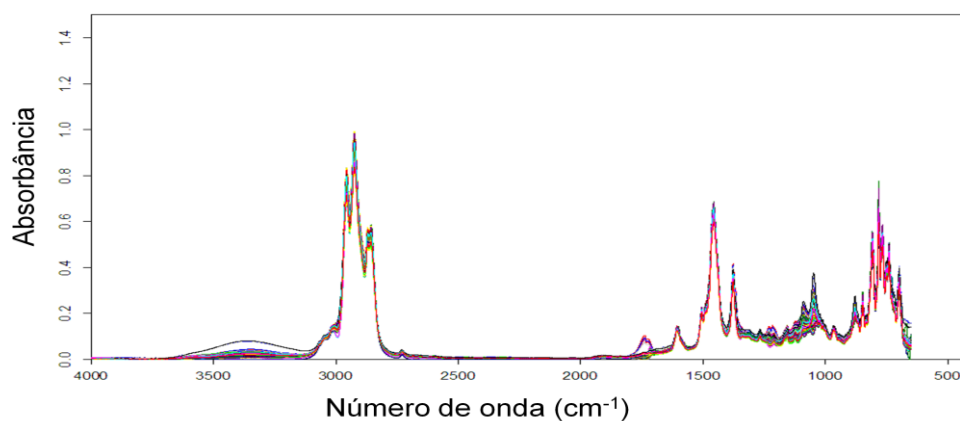
#### 3.5.1 ATR/FTIR

No espectro dos resíduos de destilação de gasolinas dopadas com aditivos, é possível verificar que algumas bandas se destacam. Entre 950 – 650  $\text{cm}^{-1}$ , conforme Figura 18 e Figura 19, observa-se a região de impressão digital dos materiais analisados.

As curvas de ATR/FTIR indicam uma variação intensa na banda em torno de 1050  $\text{cm}^{-1}$ , causada pelo estiramento da ligação ( $\nu_{\text{C-C-O}}$ ). Em 1373  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma deformação angular assimétrica da ligação  $\text{CH}_3$  ( $\delta_{\text{as, CH}_3}$ ).



**Figura 18** – Espectros do ATR/FTIR do resíduo de destilação de gasolina dopada com os aditivos A (amostra A21C), aditivo B (1A23C) e aditivo C (2 A23C).

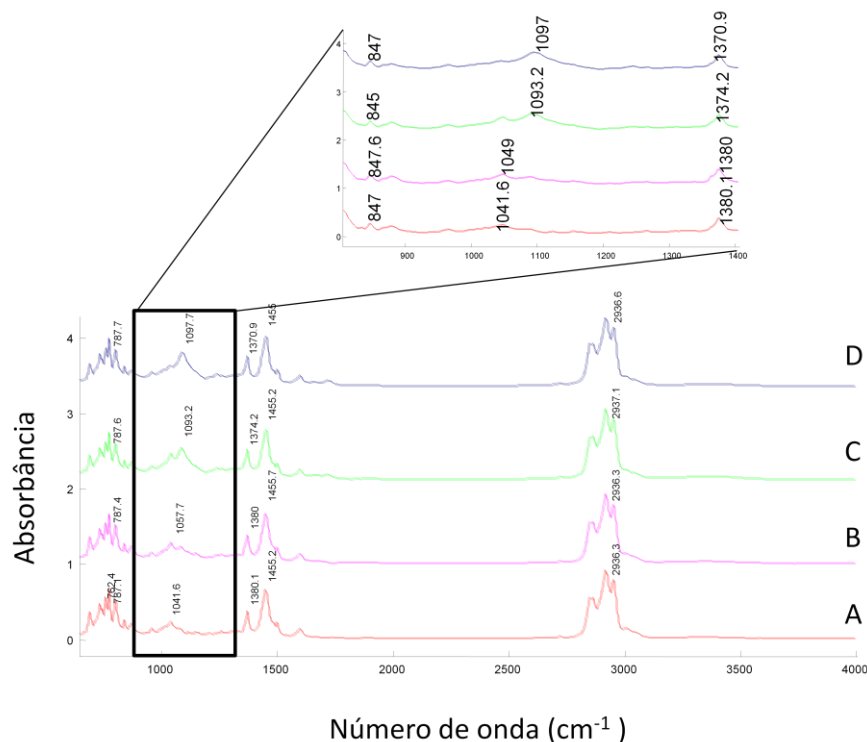


**Figura 19**- Espectros de ATR-FTIR de 50 amostras resíduo de destilação de gasolina C comum dopada com aditivo 0 em até 3000mg/kg. A escala está em ordem inversa com relação à Figura 18.

Em torno de  $1457\text{ cm}^{-1}$ , encontra-se uma deformação angular simétrica no plano ( $\delta_s\text{ CH}_2$ ) típica de compostos parafínicos. Observa-se também uma banda na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  que está presente apenas em algumas amostras. Isso provavelmente se deve ao fato de que, na destilação, são formados produtos de oxidação da gasolina, que podem conter carbonilas (estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ). Entre  $1030$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$ , observa-se um pico crescente que pode representar estiramento da ligação  $\text{CN}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ . Próximo a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , observam-se as ligações de maior intensidade provenientes das deformações axiais das ligações carbono  $\text{sp}^3$  dos compostos hidrocarbonetos

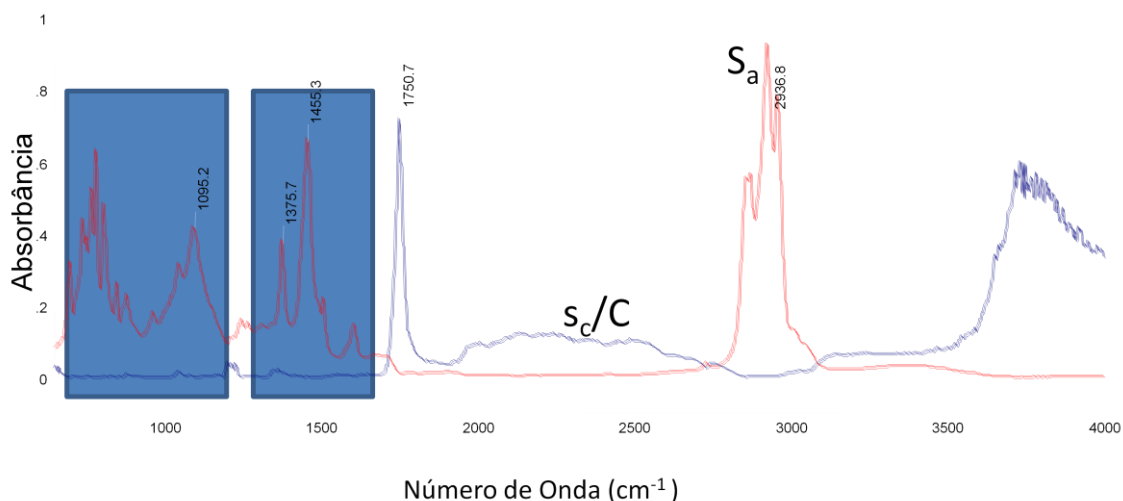
dos resíduos mais pesados da gasolina e do próprio aditivo. Não foram observados estiramentos simétricos e assimétricos de N-H “livre” em 3500 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , típico de aminas primárias.<sup>49,24</sup>

A Figura 20 ilustra a região a qual se observa os maiores desvios padrão de absorvância nos espectros de resíduo de destilação.



**Figura 20** – Espectros de ATR-FTIR de quatro amostras de resíduo de destilação de gasolina C comum dopadas com: A) Nenhum aditivo, B) 2991 mg/kg do aditivo A, C) 3425 mg/kg do aditivo B e d) 5083 mg/kg do aditivo C. A área em destaque mostra a faixa espectral em que se observam as maiores modificações espectrais em função da estrutura do aditivo.

Para a construção dos modelos, as regiões foram escolhidas de acordo com o cálculo da distribuição espectral do desvio padrão ( $S_{\sigma}/C$ ) das amostras usadas na calibração e a distribuição espectral da incerteza relativa da concentração ( $S_a$ ). Por esse motivo, não foi utilizada para a construção do modelo de calibração do aditivo A, a região em torno de 1700 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  e a faixa entre 1200 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  que demonstraram ter um desvio padrão relativo de absorvância mais alto em relação ao restante do espectro. No aditivo B, foram descartadas as bandas acima de 1700  $\text{cm}^{-1}$  conforme Figura 21 pelo mesmo motivo citado acima. No aditivo C as bandas em torno de 1210  $\text{cm}^{-1}$  e 1700  $\text{cm}^{-1}$  foram suprimidas dos modelos, pois apresentaram altos valores de  $s_{\sigma}/C$ .



**Figura 21**– Aditivo B. Cálculo do desvio padrão relativo de absorbância,  $s_r/C$  e do desvio padrão da absorbância,  $S_a$ . As áreas em destaque (azul) são as faixas espectrais escolhidas para o modelo de calibração

Para os modelos de PLS/ATR-FTIR utilizando resíduo de destilação, observa-se que em todos os modelos foi inserida a região entre 1000 e 1180  $\text{cm}^{-1}$  para a construção da regressão conforme Tabela 08.

**Tabela 8**- Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/ATR-FTIR para resíduo de destilação utilizando validação por grupo de teste.

Aditivo Selecionado	Região espectral selecionada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Validação		Calibração	
		$R^2(\text{VL})^b$	RMSEP <sup>a</sup>	$R^2(\text{VL})^b$	RMSEE <sup>a</sup>
Aditivo A <sup>1</sup>	649.9 - 1700.4	98,67(9)	98,4	99,76(9)	48,7
	1799,7 - 4000,1				
Aditivo B <sup>2</sup>	649 – 1186	98,98(9)	95,8	99,81(9)	50,2
	1240 - 1697				
Aditivo C <sup>3</sup>	691.8 -1181.4	99,1(8)	119	99,68(8)	85,5
	1239.5 -1696.1				
	1731.8 - 3400.4				

Pré-processamento:

- 1- Primeira derivada (25 pontos de alisamento)
  - 2- Primeira derivada (25 pontos de alisamento)
  - 3- Eliminação de constante de desvio
- a- Valores expressos em mg/kg  
b- VL – Número de variáveis latentes



A região corresponde àquela de maior variação da absorvância em função da estrutura do aditivo correspondente provavelmente aos modos  $\nu_{CN}$  e  $\nu_{C-C-O}$ , envolvendo as ligações C-N e C-C-O, muito comuns nos compostos detergentes/dispersantes

Os modelos de calibração ficaram bem próximos da linearidade, apresentando um RMSEE inferior a 90 mg/kg para os três aditivos. Observa-se que a primeira derivada mostrou ser a melhor técnica para aperfeiçoamento da regressão, com exceção do aditivo C, em que a eliminação de constante de desvio foi o melhor pré-processamento. Isso se deve a capacidade da derivatização de evidenciar bordas íngremes de determinadas bandas<sup>42</sup>. Ainda para o caso do aditivo C, simulando as condições de pré-processamento para nenhum pré-processamento e primeira derivada, os resultados dos modelos alcançados são compatíveis com os obtidos pela Eliminação de constante de desvio conforme Tabela 9. Observa-se, no entanto que a primeira derivada neste caso, não trouxe os melhores resultados.

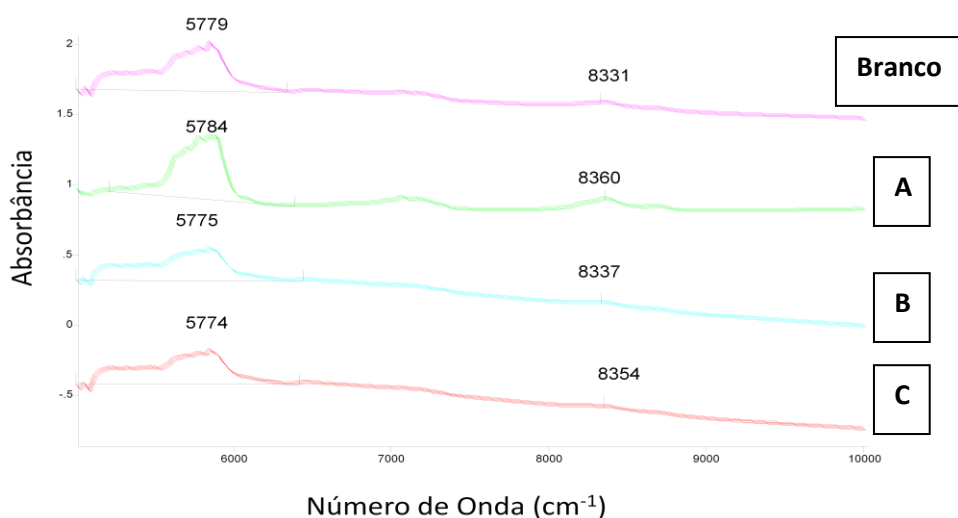
**Tabela 9-** Parâmetros estatísticos para o modelo de calibração PLS/ATR-FTIR para resíduo de destilação utilizando validação por grupo de teste para o aditivo C com outros pré-processamentos.

Pré- processamento	Validação		Calibração	
	R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSEP	R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSEE
Nenhum pré- processamento	99(8)	126	99,66(8)	87,2
Primeira Derivada	98,98(6)	127	99,54(6)	101
Eliminação de constante de desvio	99,1(8)	119	99,68(8)	85,5

b – Número de variáveis latentes

### 3.5.2 FTNIR

Para todos os aditivos nesse caso, as regiões com maior absorção espectral, encontram-se abaixo  $6500\text{ cm}^{-1}$  conforme Figura 22. Essa região corresponde a modos vibracionais harmônicos dos estiramentos da ligações C-H e combinações dos modos vibracionais harmônicos com as deformações angulares nas ligações C-H do estiramento da ligação C-H<sup>50</sup>. Na figura abaixo, é possível observar a formação de uma tendência nos espectros decorrente do ataque da matriz à célula de KBr. À medida que as amostras foram analisadas, a célula aumentava sua opacidade o que ocasionou a inclinação da linha base.



**Figura 22**– Espectros de FTNIR do resíduo de destilação de gasolina sem aditivo (branco) e dopada com os aditivos A (amostra A20C), aditivo B (1A21V) e aditivo C(2A19C).

Para o aditivo A, as bandas em  $6350\text{ cm}^{-1}$  e abaixo de  $5346\text{ cm}^{-1}$  não possuem bons parâmetros de distribuição espectral do desvio padrão relativo da absorbância ( $S_d/C$ ) e, portanto não foram incluídas no modelo. Nos demais modelos, bandas que não incluíam valores altos de  $S_d/C$  e incluíam valores altos de  $S_a$ , foram escolhidas.

A Tabela 10 ilustra os dados estatísticos para os modelos de PLS/FTNIR para resíduo de destilação.

**Tabela 10-** Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/FTNIR para resíduo de destilação utilizando validação por grupo de teste.

Aditivo	Região espectral	Validação		Calibração	
		R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSEP <sup>a</sup>	R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSEE <sup>a</sup>
<b>Selecionado</b>	<b>selecionada (cm<sup>-1</sup>)</b>				
<b>Aditivo A<sup>1</sup></b>	5346,4 – 6291,5 6387,9 – 11402,6	98,45(7)	89,3	99,76(7)	64,7
<b>Aditivo B<sup>2</sup></b>	5446,7 – 6102,5	95,14(7)	200	99,42(7)	97
<b>Aditivo C<sup>3</sup></b>	5527.7-6071.6 6387.9- 7626.2	99,22(6)	81,6	99,08(6)	134

- 1- Primeira derivada (9 pontos de alisamento)  
 2- Segunda Derivada (21 pontos de alisamento)  
 3- Segunda Derivada (17 pontos de alisamento)  
 a- Valores expressos em mg/kg  
 b- (VL) n° de variáveis latentes

Observa-se que as bandas correspondentes a maior variação de absorvância apresentam-se nos três modelos (região entre 5000-6000 cm<sup>-1</sup>) e que novamente as técnicas de derivatização associadas a outros pré-processamentos, mostraram-se adequadas para o tratamento dos espectros. Pode-se observar que para o aditivo B, o modelo Resíduo de Destilação/PLS/ATR/FTIR apresentou maior linearidade(R<sup>2</sup>) e menor RMSEP do que o modelo PLS/FTNIR. Para predição das concentrações dos aditivos A e C o modelo que se utiliza de Resíduo de Destilação/FTNIR mostrou-se aparentemente superior, apresentando os menores valores de RMSEP. Para fins de comparação dos desvios dos modelos, foi aplicado o teste-F.

### 3.5.3 Teste F – Resíduo de destilação

Para um valor de 95% de confiança e 24 graus de liberdade (uma vez que os modelos utilizaram 25 amostras no grupo de validação), o F tabelado encontrado na tabela consultada<sup>52</sup> para 24 x 24 graus de liberdade é de 1,98. Considerando amostras de validação retiradas do grupo de teste (*outliers*), o número de amostras de validação varia em algumas unidades. O F teórico nesse caso oscila entre 2,03 a 2,08. Os resultados do teste F estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11- Teste F –** Comparação dos modelos de calibração multivariada para os dados de resíduo de destilação.

ATR/FTIR X FTNIR				
	Aditivo A (NIR x IR)	Aditivo B (IR x NIR)	Aditivo C (NIR x IR)	Valor F Teórico
<b>Valor F Calculado</b>	1,21	4,36	2,13	2,03 - 2,08

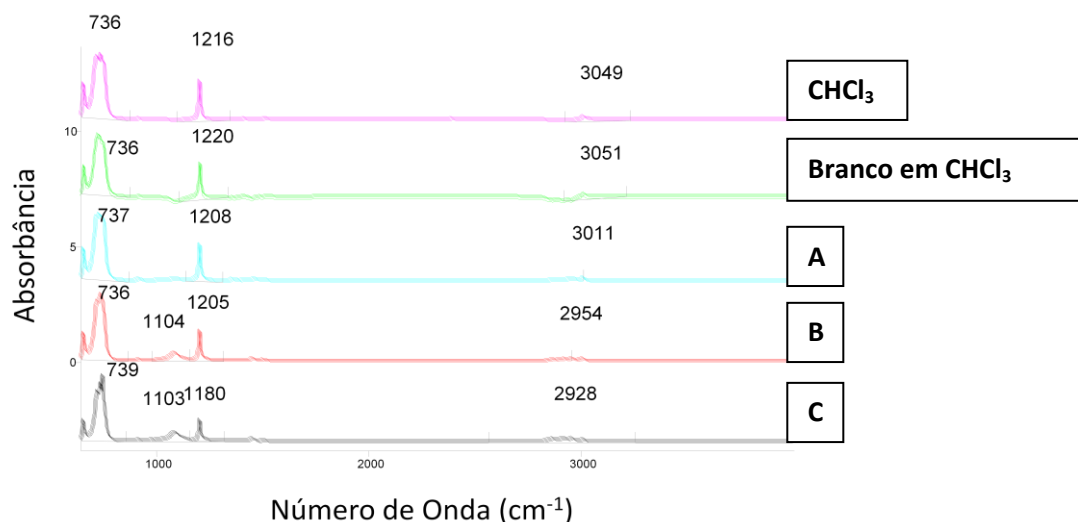
Observa-se que apenas o modelo A, possui erros médio de previsão *versus* referências estatisticamente iguais nos dois modelos. Para os aditivos B e C, os erros médios são estatisticamente diferentes e, portanto, para fins de quantificação deve-se dar preferência à técnica espectroscópica com menor RMSEP, no caso FTIR e FTNIR respectivamente.

### 3.6 Quantificação dos aditivos utilizando o resíduo de goma não – lavada

#### 3.6.1 ATR/FTIR

Cabe destacar que, neste modelo, para o aditivo B não foram selecionadas as bandas abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  e bandas entre  $2339\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , pois estas apresentaram os maiores desvios padrão relativos de absorvância ( $S_d/C$ ), o que ocasionaria prejuízos na construção do modelo. Nos demais modelos, bandas que não incluíam valores altos de  $S_d/C$  e incluíam valores altos de  $S_a$ , foram escolhidas.

As variações na absorvância nestes espectros são bem mais sutis conforme indica a Figura 23. No entanto, estas variações são bem mais “limpas” para definição estrutural dos componentes aditivos detergentes/dispersantes. A maior parte das bandas diz respeito ao espectro do clorofórmio puro. No entanto uma banda característica em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  se torna bem evidente nos aditivos B e C, muito provavelmente proveniente de ligações de estiramento ( $\nu, C - O$ ). Isto mostra que a estrutura dos aditivos B e C pode conter polímeros com ligações éter o que não ocorre no aditivo A.



**Figura 23** – Espectros do ATR/FTIR do clorofórmio puro e do resíduo de goma não lavada em clorofórmio de gasolina sem aditivo e gasolinas dopadas com os aditivos A (amostra A20V), aditivo B (1A25C) e aditivo C(2A25C),

Cabe ressaltar também, que bandas em 2900 – 3000 cm<sup>-1</sup> são formadas, provenientes dos estiramentos das ligações C-H do resíduo de goma da própria gasolina e do veículo (diluente) do aditivo. Em 1470 cm<sup>-1</sup>, uma banda sutil aparece proveniente de deformação angular de grupamento -CH<sub>2</sub>.

No caso do aditivo A, as amostras de validação elaboradas, apresentaram dados discordantes, com um RMSEP superior a 1000, o que não foi observado para o RMSECV. Isso ocorreu muito provavelmente a algum desvio experimental ocorrido durante a execução da preparação das amostras do grupo de validação. Na Tabela 12, são apresentados para o aditivo A, os resultados para os quais foram obtidos os menores erros médios quadráticos de validação cruzada. Observa-se que os maiores erros de predição neste modelo dizem respeito a amostras do grupo do aditivo C.

**Tabela 12-** Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/ATR-FTIR para resíduo de goma não lavada utilizando validação por grupo de teste e validação cruzada.

Aditivo	Região espectral	Validação		Calibração	
		R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSECV <sup>a</sup>	R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSEE <sup>a</sup>
<b>Selecionado</b>	<b>selecionada (cm<sup>-1</sup>)</b>				
<b>Aditivo A<sup>1</sup></b>	983,5 - 1320 1988,2 - 2324,8 2658,4 - 2994,9	98,41(8)	102	99,75(8)	55,6
		R <sup>2</sup> (VL)	RMSEP	R <sup>2</sup> (VL)	RMSEE
<b>Aditivo B<sup>2</sup></b>	891 - 2339,2 2494,5 - 3389,3	98,39(4)	119	99,52(4)	80,9
<b>Aditivo C<sup>3</sup></b>	1988,2 - 3305	95,58(4)	248	99,73(4)	80,6

1- Normalização vetorial

2- Nenhum pré-processamento

3- Subtração de Linha Reta

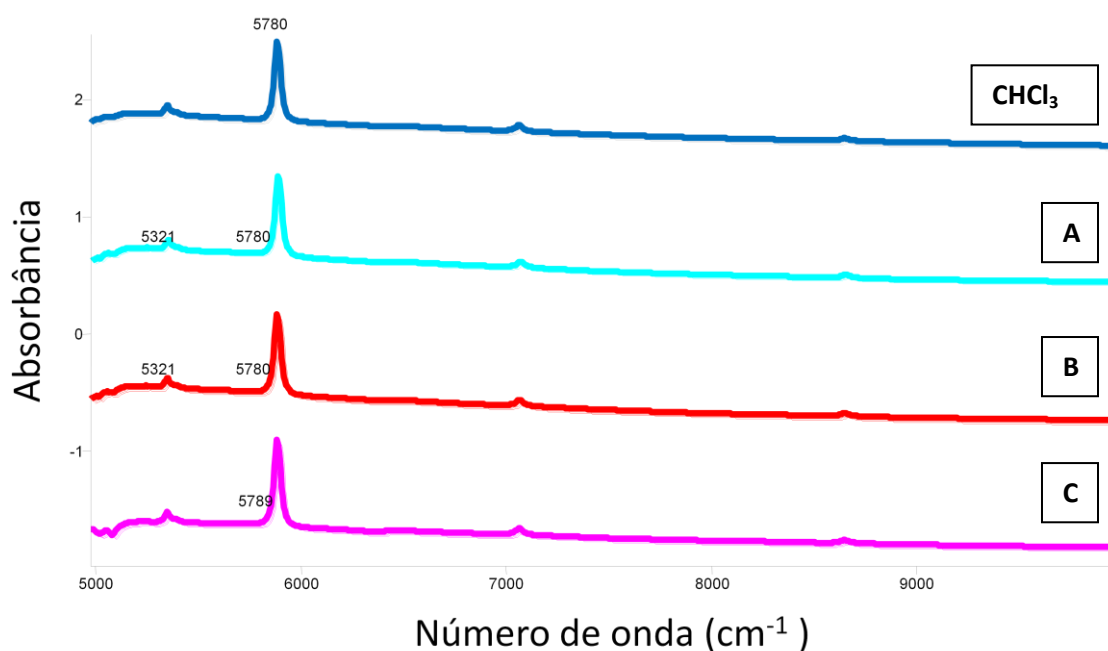
a - Valores expressos em mg/kg

b - VL - Número de variáveis latentes

### 3.6.2 FTNIR

Novamente, o espectro do clorofórmio fica em evidência, no entanto é possível, observar variações de absorvância espectrais entre 5000 e 5500cm<sup>-1</sup> referentes novamente a modos vibracionais harmônicos dos estiramentos da ligações C-H e combinações dos modos vibracionais harmônicos com as deformações angulares nas ligações C-H do estiramento da ligação C-H.<sup>47</sup> Os espectros de FTNIR para o resíduo de goma não lavada dos três aditivos estão evidenciados abaixo na Figura 24.

Em 7085 cm<sup>-1</sup> e em 8690 cm<sup>-1</sup> as bandas referentes a modos harmônicos no clorofórmio aparecem e o aumento da concentração dos aditivos parece indicar contribuição a essas bandas. Os dados do modelo construído estão indicados na Tabela 13.



**Figura 24** – Espectros de FTNIR do resíduo de goma não lavada em clorofórmio de gasolina dopada com os aditivos A (amostra A25C), aditivo B (1A21C) e aditivo C(2A21V).

**Tabela 13** - Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração PLS/FTNIR para resíduo de goma não lavada utilizando validação por grupo de teste e validação cruzada. Entre parênteses após os dados de R<sup>2</sup> estão o número de Número de variáveis latentes utilizados.

Aditivo	Região espectral selecionada (cm <sup>-1</sup> )	Validação		Calibração	
		R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSECV <sup>a</sup>	R <sup>2</sup> (VL) <sup>b</sup>	RMSEE <sup>a</sup>
<b>*Aditivo A<sup>1</sup></b>	6333,9 – 7410,2	98,97(9)	93,5	99,79(9)	63
		R <sup>2</sup> (VL)	RMSEP	R <sup>2</sup> (VL)	RMSEE
<b>Aditivo B<sup>2</sup></b>	5216,6 - 12000	98,39(8)	102	99,97(8)	24,8
<b>Aditivo C<sup>3</sup></b>	7360 – 12000,5	98,17(7)	180	99,88(7)	59,4

1- Primeira Derivada ( 25 pontos de alisamento)

2- Primeira derivada + Subtração de linha reta (25 pontos de alisamento)

3- Subtração de linha reta

a – Valores expressos em mg/kg de combustível

b – Número de variáveis latentes

No aditivo A, os dados de RMSEP novamente não foram coerentes com os dados de RMSECV, apresentando valores superiores a 1000. Novamente aqui foi apresentado o melhor modelo obtido para validação cruzada da curva.

As técnicas de pré-processamento mais adequadas mostraram ser a de Primeira derivada e a Subtração de linha reta em 25 pontos de alisamento.

Observa-se que os modelos obtidos de PLS/FTNIR – Resíduo de Goma possuem menores erros que aqueles calculados para PLS/ATR/FTIR. Com vistas à comparação dos dois modelos foi realizado teste F dos erros dos modelos.

### 3.6.3 Teste F – Resíduo de goma não lavada

O mesmo procedimento para cálculo do teste - F foi adotado. Neste caso o F teórico oscila entre 2,04 a 2,20. A Tabela 14 abaixo mostra os valores obtidos.

**Tabela 14-** Teste F – Comparação dos modelos de calibração multivariada para os dados de resíduo de goma não lavada.

ATR/FTIR X FTNIR				
	Aditivo A (IR x NIR)	Aditivo B (IR x NIR)	Aditivo C (IR x NIR)	Valor F Teórico
<b>Valor F Calculado</b>	1,19	1,36	1,90	2,04 - 2,20

Observa-se que todos os modelos possuem erros médios estatisticamente iguais abaixo do F teórico. Esse parâmetro (RMSEP), portanto, nesse caso específico, não é decisivo quanto à seleção de metodologia específica para análise dos aditivos detergente/dispersantes selecionados.

### 3.7 Teste F – Comparação entre os modelos por pré-concentração

Ao realizar o teste F entre os modelos (comparando Resíduo de Goma e Resíduo de destilação) e tendo por base um F tabelado que oscila entre 2,03 a 2,20 devido à retirada de algumas amostras do grupo de validação que



apresentaram características anômalas, temos a comparação dos erros de estimativa da concentração, conforme Tabela 15.

**Tabela 15** - Teste F efetuado para pré- concentração Goma e Destilação utilizando FTIR e FTNIR

PLS/ATR/FTIR				Valor de F tabelado
<b>Destilação x Goma</b>				
<b>Valor de F</b>	Aditivo A	Aditivo B	Aditivo C	
<b>calculado</b>	1,07(GxD <sup>a</sup> )	1,54(GxD)	4,34 (GxD)	2,03 – 2,20
<b>PLS/FTNIR</b>				
<b>Destilação x Goma</b>				
<b>Valor de F</b>	Aditivo A	Aditivo B	Aditivo C	
<b>calculado</b>	1,09(GxD)	3,84(DxG)	4,86(GxD)	2,03 - 2,20

a – No teste F, o dividendo é o maior valor, o resultado será sempre superior a unidade. (GxD) indica que o dividendo é G e o divisor é D.

Observa-se que metade dos erros de predição calculados são estatisticamente concordantes: Aditivo A (FTIR e FTNIR) e Aditivo B (FTIR), e metade é divergente: Aditivo C(FTIR e FTNIR) e Aditivo B (FTNIR). Para o aditivo C, a pré-concentração através do ensaio de goma gerou resultados com erros superiores e estatisticamente diferentes daqueles calculados com o resíduo da destilação atmosférica. Cabe destacar que para o aditivo A os dados de resíduo de goma não lavada não geraram dados de RMSEP razoáveis e aqui foram utilizados os dados de RMSECV.

### 3.8 Comparações entre modelos criados utilizando regiões selecionadas e espectro inteiro

A fim de comparar a qualidade dos modelos propostos por meio da comparação entre regiões selecionadas e espectro inteiro, foi realizado o cálculo de  $R^2$  e RMSEP para ambos os modelos. Os resultados são apresentados abaixo na Tabela 16:

**Tabela 16**– Cálculo de  $R^2$  e RMSEP dos modelos levando em consideração as regiões selecionadas e o espectro inteiro.

Modelo	Técnica	Analito	Região Selecionada		Espectro Inteiro	
			$R^2(VL)^b$	RMSEP	$R^2(VL)^b$	RMSEP
ATR/FTIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	98,67(9)	98,4	98,64(10)	99,5
		Aditivo B	98,98(9)	95,8	96,51(10)	177
		Aditivo C	99,1(8)	119	99,08(8)	121
ATR/FTIR	Resíduo de Goma não lavada	Aditivo A <sup>a</sup>	98,41(8)	(102)	Não linear	926
		Aditivo B	98,39(4)	119	65,26(2)	554
		Aditivo C	95,58(4)	248	71,55(4)	629
FTNIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	98,45(7)	(89,3)	84,48(8)	402
		Aditivo B	95,14(7)	200	66,9(8)	521
		Aditivo C	99,22(6)	81,6	83,08(8)	380
FTNIR	Resíduo de Goma não lavada	Aditivo A <sup>a</sup>	98,97(9)	93,5	95,35(9)	199
		Aditivo B	98,39(8)	102	98,07(8)	112
		Aditivo C	98,17(7)	180	97,87(4)	194

a - valores de RMSECV

b – VL – Número de variáveis latentes

() – Dados de RMSECV

Os resultados mostram que é muito mais adequado utilizar as regiões baseado no espectro de distribuição do desvio padrão relativo versus desvio padrão de absorvância a usar todo o espectro. Observa-se que todos os RMSEP calculados para o espectro inteiros são superiores àqueles calculados quando se usa faixa específica levando em consideração

Para verificar se há diferença significativa nos erros dos modelos, foi aplicado o teste F, considerando os RMSEP para o cálculo deste. Foi utilizado a faixa de 2,03 - 2,20 para F teórico correspondente aos graus de liberdade gerados pela quantidade efetiva de amostras de validação. Os resultados podem ser vistos abaixo na Tabela 17.

**Tabela 17-** Teste F para uso de regiões selecionadas versus espectro inteiro.

Modelo	Pré- concentra - ção utilizada	Analito	Teste F
ATR/FTIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	1,02
		Aditivo B	3,41
		Aditivo C	1,03
ATR/FTIR	Resíduo de Goma não lavada	Aditivo A <sup>a</sup>	82,41
		Aditivo B	21,67
		Aditivo C	6,43
FTNIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	4,53
		Aditivo B	1,21
		Aditivo C	1,16
FTNIR	Resíduo de Goma não lavada	Aditivo A <sup>a</sup>	20,26
		Aditivo B	6,78
		Aditivo C	21,68

a - valores de RMSECV

Os resultados demonstram que apenas para os aditivos A e C na técnica de FTIR e para os aditivos B e C no FTNIR, ambos com resíduo de destilação, os valores dos erros não são estatisticamente diferentes. Para todos os demais oito modelos, é necessário escolher com muito critério as faixas para construir modelos satisfatórios. Isso mostra que a escolha da região espectral é um fator muito importante para o aperfeiçoamento do modelo de calibração multivariada.

### 3.9 Capacidade de detecção dos modelos

Os valores tabelados de  $\delta_{\alpha,\beta,\nu}$  (parâmetro de não centralidade da distribuição não central t) foram obtidos através da tabela fornecida pela referência 48 de acordo com o número de amostras de cada modelo sem considerar as amostras anômalas. Para  $\alpha$  e  $\beta$  iguais a 0,95 (95% de confiança) o valor de  $\delta_{\alpha,\beta,\nu}$  é de 3,39198 para 25 amostras de validação.<sup>48</sup>

**Tabela 18**– Capacidade de detecção para os modelos de calibração multivariada construídos por PLS.  $\bar{y}_d$  representa a média da capacidade de detecção para cada modelo

Modelo PLS	Método	Analito	$y_d$ (mg/kg)	$\bar{y}_d$ (mg/kg)
ATR/FTIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	153	209
		Aditivo B	180	
		Aditivo C	294	
ATR/FTIR	Resíduo de Goma não lavada	Aditivo A	215 <sup>a</sup>	264
		Aditivo B	291	
		Aditivo C	287	
FTNIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	239	357
		Aditivo B	351	
		Aditivo C	481	
FTNIR	Resíduo de goma não lavada	Aditivo A	233 <sup>a</sup>	227
		Aditivo B	230	
		Aditivo C	218	

a – valores estimados com base nos resultados de validação cruzada

A menor capacidade de detecção verificado foi do aditivo A com o modelo PLS/ATR/FTIR usando o resíduo de destilação. Neste modelo é possível encontrar valores confiáveis de até 153 mg/kg. Este resultado pode ter sido influenciado por meio da inserção de uma amostra de calibração com valor inferior a 150 mg/kg na curva construída isto fez com que, em geral, para o aditivo A encontrem-se os menores níveis de detecção. Observa-se que, de modo geral, os modelos que utilizam ATR/FTIR têm em média melhor limite de detecção do que aqueles modelos baseados em FTNIR. No entanto, nenhuma generalização é possível visto que para modelos do resíduo de goma não - lavada, verifica-se que, modelos de FTNIR foram melhores que aqueles efetuados em FTIR.

No caso da capacidade de detecção para modelos de calibração em resíduo de destilação, aqueles associados com FTIR claramente obtiveram melhores resultados que aqueles de resíduo de destilação efetuados em FTNIR.

A capacidade de detecção da pré-concentração por goma não lavada, quando analisados em conjunto, mostram que, esta técnica apresentou resultados satisfatórios em ambas as técnicas - FTIR e FTNIR.

Estes dados comprovam ser possível quantificar aditivos detergentes dispersantes em concentrações em torno de 200 ppm (mg/kg) usando espectroscopia vibracional.

### 3.10 Erros relativos de predição (REP)

É possível inferir que os modelos de calibração para quantificação do aditivo através da coleta do resíduo de goma não lavada possuem menores erros de predição relativos do que aqueles realizados com resíduo de destilação. Especialmente, o modelo de ATR/FTIR utilizando os resíduos de goma não lavada apresentou erros relativos de predição inferiores a 25% conforme Tabela 19.

Para análise na ordem de mg/kg, este valor pode ser considerado satisfatório. Deve-se ressaltar, no entanto, que nesse caso, para o aditivo A, foram usados os dados de RMSECV e que para o grupo de teste o modelo não se conseguiu prever adequadamente as concentrações das amostras.

**Tabela 19**– Erro relativo de predição para os modelos de calibração PLS

Modelo PLS	Método	Analito	REP(%)	REP <sub>médio</sub> (%)
ATR/FTIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	24,0	27,6
		Aditivo B	38,1	
		Aditivo C	20,9	
ATR/FTIR	Resíduo de goma não lavada	Aditivo A	16,1 <sup>a</sup>	16,4
		Aditivo B	20,4	
		Aditivo C	12,6	
FTNIR	Resíduo de destilação	Aditivo A	10,6	62,9
		Aditivo B	86,5	
		Aditivo C	91,5	
FTNIR	Resíduo de goma não lavada	Aditivo A	35,8 <sup>a</sup>	41,6
		Aditivo B	14,2	
		Aditivo C	74,8	

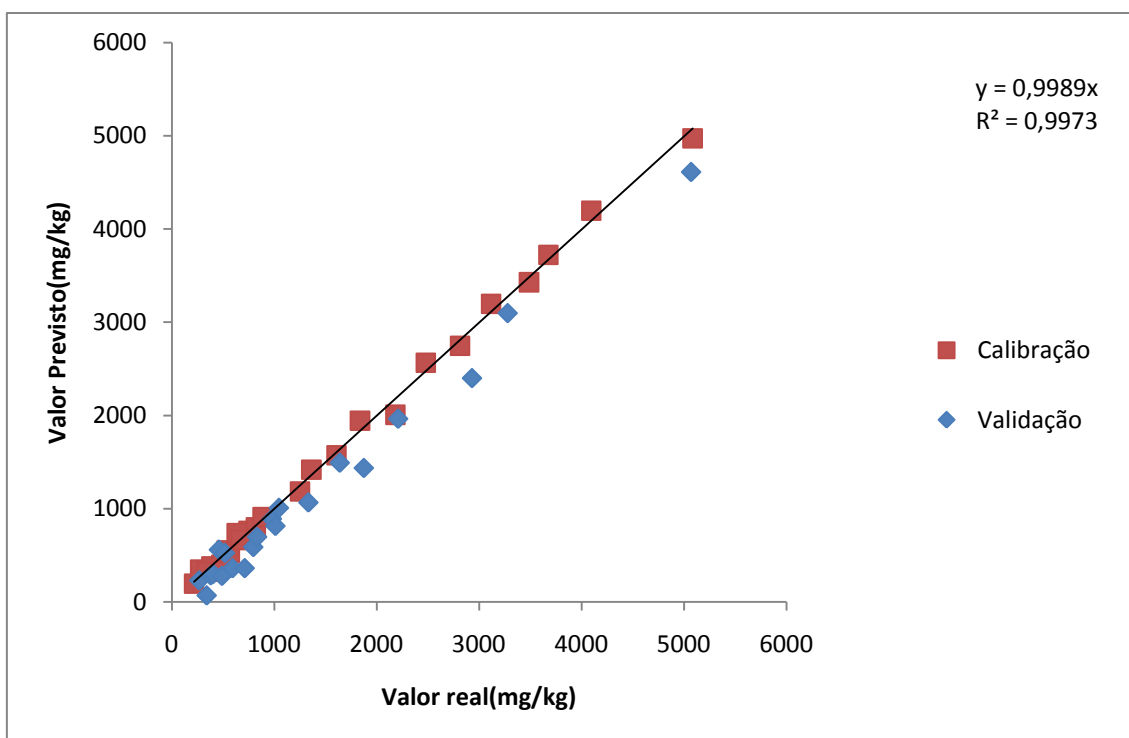
a- Valores estimados com base nos resultados de validação cruzada

Um dado relevante é que os modelos que utilizaram FTIR, em geral, utilizando os dados de REP médio dos modelos, apresentaram resultados melhores que aqueles que se utilizaram de FTNIR. Os aditivos A e B, no entanto, apresentaram individualmente menores erros de predição quando medidos utilizando FTNIR associados a resíduo de destilação e goma, respectivamente.

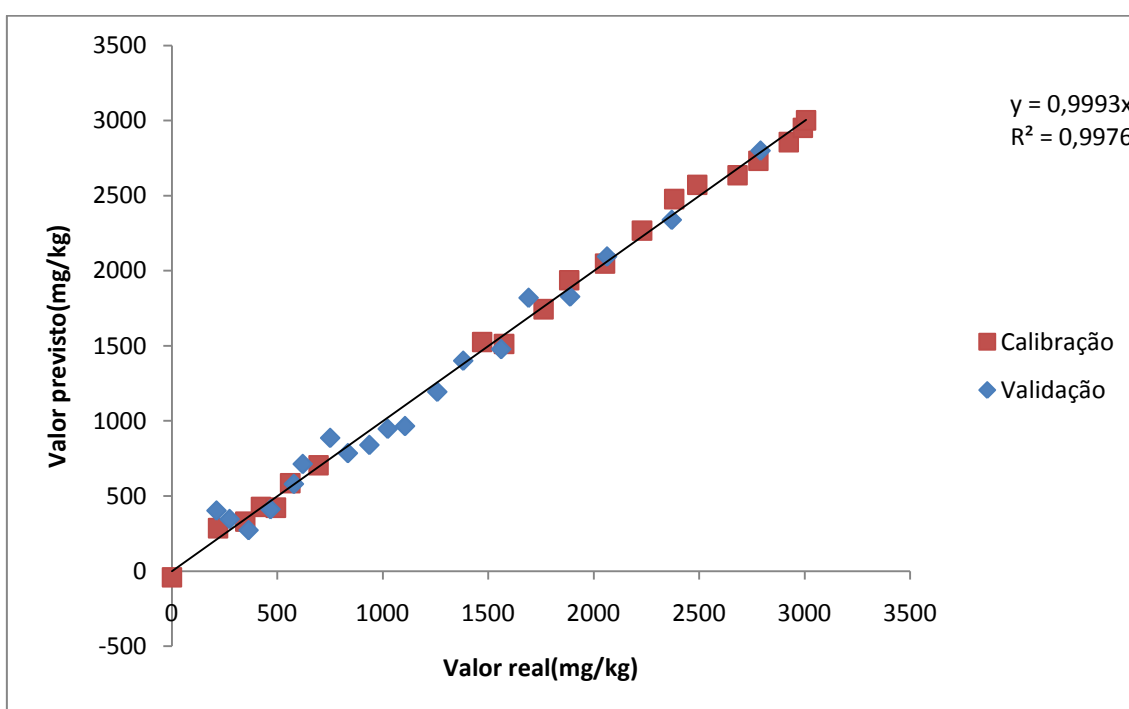
As Figuras 25 a 27 mostram os valores reais *versus* previstos obtidos nos modelos com menor Erro Médio de Previsão (REP) para cada aditivo. Os modelos mostram boa linearidade e bom desempenho de previsão em ambas as curvas de calibração e validação. Os dados da figura 25 mostram leve tendência dos dados de validação serem medidos abaixo da reta traçada para a curva de calibração o que demonstra erros sistemáticos no modelo.

Para a construção do método analítico que meça simultaneamente todos os três aditivos, os dados sugerem que a técnica de ATR/FTIR em geral possui melhores resultados, sendo a técnica espectroscópica mais promissora. Especialmente considerando um aumento no número de amostras do grupo de calibração, o que deve fazer com que os valores de REP caiam significativamente.

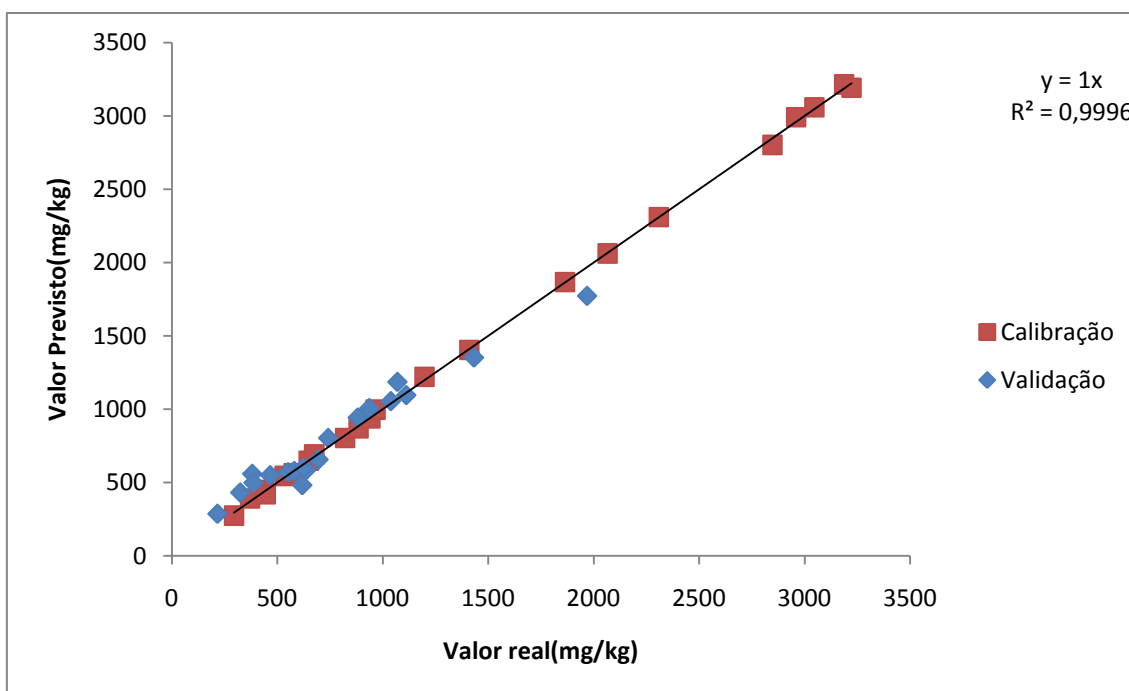
No caso da pré-concentração, o resíduo de goma – não lavada apresentou espectros pobres em informação, mas com menos interferência espectral, o que resultou em erros relativos menores, o que também sugere que esta seja uma técnica de pré-concentração mais adequada para a realização de rotinas analíticas na determinação de aditivos.



**Figura 25** – Concentração do aditivo C na matriz gasolina utilizando resíduo de goma não-lavada e FTIR



**Figura 26** – Concentração do aditivo A na matriz gasolina utilizando resíduo de destilação e FTNIR



**Figura 27**– Concentração do aditivo B na matriz gasolina utilizando resíduo de goma não-lavada e FTNIR



## **CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES**

## 4. Conclusões

Neste trabalho, mostrou-se ser possível quantificar aditivos detergentes/dispersantes em gasolina em concentrações inferiores a 200mg/kg, utilizando para isso, a espectroscopia vibracional associada a modelos quimiométricos.

Foi demonstrada também a importância da escolha da faixa espectral para construção dos modelos de calibração baseada na distribuição espectral do desvio padrão relativo  $s_c/C$ , comparado ao desvio de absorvância do grupo de amostras ( $S_a$ ). Usar simplesmente toda a faixa espectral causa erros na concepção do modelo e piora nos erros médios quadráticos de previsão.

A escolha de um menor número de variáveis latentes aliado a valores baixos de RMSECV evita sobre ajustes em modelos de calibração multivariada.

Levando em conta apenas os dados de RMSEP, infere-se que para os aditivos A e C com pré-concentração de resíduo por destilação, os modelos de FTNIR são melhores que àqueles com FTIR. Um teste F comprova, no entanto, que os erros quadráticos dos modelos FTIR e FTNIR para o aditivo A neste caso, não são diferentes estatisticamente.

Para os modelos que utilizam resíduo de goma, à primeira vista os modelos de FTNIR também se mostraram melhores. No entanto, no teste F realizado, todos os modelos possuem erros calculados análogos estatisticamente, o que informa que não há preferência entre os modelos.

Com os dados de REP (Erro relativo de Previsão) e Capacidade de Detecção pode-se afirmar que, em geral, os modelos baseados na técnica ATR/FTIR apresentaram dados mais consistentes que aqueles obtidos por FTNIR, uma vez que esses dados apresentaram as menores capacidades de detecção e erros relativos.

Quanto à técnica de pré-concentração, os dados mostram que goma não lavada é um método mais eficiente para medição de aditivos dado os menores limites de detecção e erros relativos. Isso se deve possivelmente a diminuição da quantidade de interferentes nos espectros gerados uma vez que o resíduo é diluído em clorofórmio enquanto que na destilação o resíduo é coletado tal como se apresenta. Apenas com a ressalva que para o aditivo A, a coleta de goma não-lavada não resultou em validações por grupo de teste com

resultados razoáveis e a validação cruzada foi realizada em seu lugar apresentando resultados bastante satisfatórios.

## **CAPÍTULO V - BIBLIOGRAFIA**

## 5 Bibliografia

1. Marshall E. L.; Owen K.; *Motor Gasoline*. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 1995.
2. Polss, P.; *Hydrocarbon Processing*. **1973**,52(2), 61.
- 3.[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder\\_portarias\\_anp/portarias\\_anp\\_tec/1999/mar%C3%A7o/panp%2041%20-%201999.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1999/mar%C3%A7o/panp%2041%20-%201999.xml), acessado em junho de 2009.
4. Palmer, F.H.;*The role of deposit control fuel additives in automotive gasoline and diesel fuels*. Draft of ACEA. Bruxelas, Belgica, 2004.
5. ASTM D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)
6. ASTM D 93 - Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
7. ASTM D56- Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester
8. ASTM D97- Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products
9. ASTM D2896- Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration
10. ASTM D4739- Standard Test Method for Base Number Determination by Potentiometric Hydrochloric Acid Titration
11. ASTM D1500 - Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)
12. NBR 14065 - Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital
13. Danilov, A. M. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **1992** 28(5-6), p.287-297.
14. Nadim,F.; Zack P.; Hoag G.;Liu S.; *Energy Policy*. **2001**, 29,1,5
15. Wilson, B. *Industrial Lubrication and Tribology*.**1995**, 47,3,4-5.
16. Danilov, A. M. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v.43, n.2, p.287-297. **2007**.p.157
17. Pivesso, P.R; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2004
18. Riga, A.T. *Technology of fuels, additives and lubricants - Apostila de treinamento*.Natal, Brasil, 2001.
- 19.Carraze, B.; Delafoy, J.;Bertin J.; Beziau J-F.; Lange C.; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*.**2004**, 18(4), 451-457.
20. Ritchie, R.; and Kulawic, D.; *Analytical Chemistry*, **1970**, 42, 1080-1084.
21. Mendes,L.S.; Oliveira, F.C.C.;, Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C.; *Analytica Chimica Acta*. **2003**, 493, 219.
22. Saraiva J.S.O.; Montalvão, R.; Daher, L.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C.; *Talanta*. **2006**, 69, 1278.
23. Choquette,S.J.; Chesler,S.N.; Duewer,D.L.; *Analytical Chemistry*.**1996**, 68, 3525-3533.
24. Silverstein, M.R.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7° Ed LTC: São Paulo, 2006.
25. Skoog, D. A.; Holler, J.F.;Nieman, A.T.; *Princípios de análise Instrumental*. 5° ed. Bookman: Porto Alegre. 2002.

26. ASTM D86 – Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure.
27. NBR 9619 – Destilação atmosférica de produtos de petróleo
28. ASTM D 381 – Standard test method for gum content in fuels by jet evaporation.
29. NBR 14525 – Determinação de goma em combustíveis
30. Sala, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora Unesp: São Paulo, 1996.
31. - Mendham, J.; Denney, E.C.; Barnes, J.D.; Thomas, M.J.K.; *Análise Química Quantitativa*. 6ª edição. LTC: Rio de Janeiro, 2002.
32. Perkins, W. D.; *Journal of Chemical Education*. **1986**, 63,1, A5-A10.
33. www.jasco.hu/konyvtar acessado em maio de 2008
34. Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; *Advances in Colloid and Interface Science*. **2001**,93(1-3), 91-114
35. Viganò, C.; Ruyschaert, J.M.; Goormaghtigh, E.; *Talanta*. **2005**, 61, 1132–1142.
36. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M.S.; Volpe, L.M.O.; *Química Nova*. **1999**. 22, 5, 724-731.
37. Rita de Cássia Campos Pereira. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2007.
38. Brereton .R.G.; *Analyst*. **2000**. 125, 2125–2154
39. Danzer, K.; Currie, L.; *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*. **1998**, 70, 993-1014.
40. Brereton. G. R. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. John Wiley & Sons Ltd: Bristol, 2003.
41. Kramer. R.; *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis*. Marcel Dekker: Massachusetts, 1998
42. Bruker Optic GMBH. Ident OPUS-NT. Spectroscopic software. **2000**
43. Gemperline, P.; *Practical Guide to Chemometrics*. 2ed. CRC. Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2006.
44. Oliveira, F.C.C.; *Química Nova*. **2004**, 27(2), 218-225.
45. Braga, J.W.B. *Tese de Doutorado*. Universidade de Campinas. 2008
46. ISO 11843-2 – Capability of detection – Part 2 – Methodology in the linear calibration case
47. Carneiro, H.S.P.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade de Brasília. 2008.
48. Ortiz, M.C.; Sarabiab, L.A.; Herreroa, A.; Sanchezb, M. S.; Sanza, M.B.; Ruedaa, M.E.; *Chemometrics and Laboratory Intelligent Systems*. 69. **2003**, 21-33.
49. Nakanishi, K.; *Infrared Absorption Spectroscopy – Practical*. Nankodo: San Francisco. 1962.
50. 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, 2, 188-196
51. ASTM D 4052 – Standard test method of density and relative density of liquids by digital density meter.
52. Rohlf, F.J.; Sokal, R.R.; *Statistical Tables*, 2nd ed. USA. 1981.