



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP**

**Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de
Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no
Infravermelho Próximo**

TESE DE DOUTORADO

Sérgio Henrique Frasson Scafi

Prof. Dr. Celio Pasquini
Orientador

**Campinas-SP
2005**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Sca29s

Scafi, Sérgio Henrique Frasson.

Sistema de monitoramento em tempo real de destilações de petróleo e derivados empregando a espectroscopia no infravermelho próximo / Sérgio Henrique Frasson Scafi. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Celio Pasquini.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Gasolina. 2. Infravermelho próximo. 3. Adulteração de combustíveis. 4. Análise de componentes principais. I. Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: System of monitoration in real time of distillations of petroleum and derived using the near infrared spectroscopy

Palavras-chaves em inglês: Gasoline, Near infrared, Fuels adulteration, Principal Component Analysis

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Celio Pasquini (Orientador); Mário César Ugulino de Araújo, Francisco José Krug, Celso Ulysses Davanzo, Solange Cadore

Data de defesa: 20/12/2005



*Dedico esta tese à minha esposa Sabrina
e aos meus filhos Leonardo e Felipe*



Agradecimentos

- ✓ À minha esposa Sabrina e filhos Leonardo e Felipe, pela disposição, desprendimento, compreensão e força.
- ✓ Ao Professor Dr. Célio Pasquini pela orientação, que permitiu o desenvolvimento deste trabalho e forneceu subsídios para o sucesso do mesmo.
- ✓ À minha família, pais, irmãos, sogros e cunhados pelo sempre presente apoio.
- ✓ À “Meu rei”, irmão Kassio, que muito me apoiou no desenvolvimento deste trabalho.
- ✓ Ao meu amigo Vitor pelo apoio na criação do programa de conversão de dados que facilitou minha vida.
- ✓ Ao Luiz Sacorague (Xao Lin) pelo brilhantismo de sua tese que trilhou meu caminho.
- ✓ Aos Professores Doutores Jarbas e Ivo que proporcionaram conhecimento, ajuda e incentivo.
- ✓ Aos meus colegas de laboratório pela inspiração e momentos de descontração.
- ✓ Aos meus amigos Leôncio, Marilda, Lygia, Paiva Neto e Márcio que souberam me apoiar nos momentos de ausência.
- ✓ Ao pessoal da Central Analítica, Daniela, Érica, Gislene, Eurico, Fabiano e Nylton pela presteza, companheirismo e cessão das amostras de combustíveis que permitiram a realização deste trabalho
- ✓ Ao pessoal da CPG pelo sempre apoio.
- ✓ Ao colega Aerenton Bueno pelo apoio, dicas e cessão das amostras de petróleo.
- ✓ À todos os funcionários do instituto de Química, em especial ao Mário da mecânica fina e Marcos da vidraria, pela construção de peças essenciais a este trabalho.
- ✓ À Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) pelo 1º Prêmio Petrobras de Tecnologia concedido.
- ✓ À CAPES pela bolsa concedida.
- ✓ E a todos aqueles, que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização e sucesso deste trabalho.



Curriculum Vitae

Sérgio Henrique Frasson Scafi

Formação Acadêmica

- ❖ Mestre em Química Analítica – Universidade Estadual de Campinas – IQ –UNICAMP (2000).
- ❖ Bacharel em Química – Universidade Estadual de Campinas – IQ –UNICAMP (1998).
- ❖ Licenciado em Química – Universidade Estadual de Campinas – IQ –UNICAMP (2000).

Artigos publicados em revistas científicas especializadas

1. Scafi, S.H.F.; Pasquini, C.; Real Time Monitoring of the Distillation by Near Infrared Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 75, p. 2270-2275, 2003.
2. Scafi, S.H.F.; Pasquini, C.; Determination of Hydrogen Peroxide by Near Infrared Spectroscopy, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11, p. 49-53, 2003.
3. Scafi, S.H.F., Pasquini, C.; Identification of Counterfeit Drugs Using Near-Infrared Spectroscopy for Identification of Falsified, *The Analyst*, 126, p. 2218-2224, 2001.
4. Scafi, S. H. F., Pasquini, C., Aquino, E. V., Rohwedder, J. J. R. Increasing Tritation Speed by Using an End Point Antecipator Device. *Química Analítica. Espanha*: , 20, p.55 - 58, 2001.
5. S. H. F. Scafi e C. Pasquini; “*Near-Infrared Spectroscopy for Identification of Falsified Drugs*”, *Abst. Eur. J. Pharm. Sciences* (2001) 13: S52.

Prêmios e Honras Recebidas

- ❖ 3ª colocação na Categoria Refino e Petroquímica no 1º Prêmio Petrobras de Tecnologia (2005) com o projeto *Sistema de monitoramento em tempo real por espectroscopia no infravermelho próximo de destilações de petróleo e derivados de petróleo*.

Trabalhos Resumidos publicados em anais de Congressos

- Scafi, S.H.F; Pasquini, C.; Real Time Monitoring of the Distillation of Combustibles Derived from Petroleum by Near Infrared Spectroscopy, 12º Encontro Nacional de Química Analítica, São Luís-MA, 14 a 17 de Outubro de 2003.
- Scafi, S.H.F; Pasquini, C.; Real Time Monitoring of the Distillation of Combustibles Derived from Petroleum by Near Infrared Spectroscopy, 11th International Conference on Near Infrared Spectroscopy, Córdoba, Espanha, 6 a 11 de Abril de 2003.
- Scafi, S.H.F; Rohwedder, J.J.R.; Pasquini, C.; Raimundo Jr, I.M.; Rebouças, M.V.; Determinação de Parâmetros de Qualidade de Gasolina por Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), 25ª SBQ, 2002.



- Scafi, S.H.F; Rohwedder, J.J.R.; Marcela E. Zacharias.; Carlos R. Rocha.; Anita J. Marsaioli; Antônio Marsaioli Jr.; Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Análise do Teor de Ácidos Graxos no Farelo de Arroz, 25^a SBQ, 2002.
- Scafi, S.H.F; Rohwedder, J.J.R.; Pasquini, C.; Raimundo Jr, I.M.; Rebouças, M.V.; Determination of Motor Octane Number of Gasoline Blended from Petrochemical Effluent Streams, PittCon 2002 – The Pittsburgh Confer., New Orleans, EUA, 2002.
- Scafi, S. H. F., Pasquini, C., Rohwedder, J. J. R. Determinação Simultânea de Etanol e Metanol em Gasolina por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Próximo In: 24a (SBQ), 2001.
- Scafi, S. H. F., Pasquini, C., Rohwedder, J. J. R., Raimundo Jr., I. M., Pimenta, A. M., Montenegro, M. C. B. S. M., Araujo, A. N. Determinação de Peróxido de Hidrogênio por Espectroscopia na Infravermelho Próximo In: Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 2001.
- Scafi, S. H. F., Foglio, M. A., Figueiredo, F. C., Pasquini, C., Rohwedder, J. J. R. Direct Determination of artemisinin in the Artemisia Annu - L by Near Infrared Spectroscopy In: 3o CIFARP , 2001, Águas de Lindoia - SP.
- Scafi, S. H. F., Pasquini, C. Identification of Falsified Drugs using Near Infrared Spectroscopy In: 10a Conferência Internacional de Espectroscopia no Infravermelho Próximo, 2001, Kyongju - Coréia do Sul.
- Scafi, S. H. F., Pasquini, C. Near Infrared Spectroscopy for Identification of Falsified Drugs In: 3o CIFARP, 2001, Águas de Lindoia - SP.
- Scafi, S. H. F., Pasquini, C. Avaliação do Uso da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) para Identificação de Medicamentos In: 23a SBQ, 2000.
- Scafi, S. H. F., Spinace, M. A. S., Pasquini, C., DE Paoli, M. A. Utilização da Espectroscopia NIR para Identificação de PET Reciclado In: 23a SBQ, 2000.
- Scafi, S. H. F., Pasquini, C., Construção e Avaliação de um Dispositivo Eletromecânico Antecipador de Pontos Finais em Titulometria In: 20a SBQ, 1997.
- Scafi, S. H. F., Pasquini, C., Construção e Avaliação de um Dispositivo Eletromecânico Antecipador de Pontos Finais em Titulometria In: 5º congresso interno de iniciação científica da Unicamp, 1997.



Resumo

Título: Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo

Autor: Sérgio Henrique Frasson Scafi

Orientador: Celio Pasquini

Neste trabalho foi feito o monitoramento por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) da destilação de petróleo e gasolina, com ênfase na determinação da composição química provável das frações destiladas por atribuição de bandas de absorção e desenvolvimento de metodologia de controle de parâmetros relacionados à temperaturas de destilação. Este monitoramento permite a identificação da provável composição química das frações destiladas monitoradas à medida que são recolhidas, visando a aplicação em sistemas “on line” em processos de refino. Sendo assim, é possível que se conheça previamente a composição química provável da amostra trabalhada, o que permitiria um ajuste inicial apurado das condições de uma torre de destilação e o ajuste necessário no transcorrer do processo.

O fracionamento da amostra gerado na destilação, juntamente com a identificação da composição química provável da amostra, possibilitam o aprimoramento dos processos empregados para a determinação da qualidade de gasolina no Brasil, por métodos baseados na espectroscopia no infravermelho próximo, tanto na análise dos parâmetros que compõe a qualidade de gasolina, quanto na identificação de adulterações diversas. A utilização da destilação acoplada ao NIR permitiu a identificação da composição química de diversas amostras como petróleo, gasolinas tipo A e C, além de melhorar resultados de erros na previsão de parâmetros de qualidade e resultados qualitativos de classificação na identificação de amostras adulteradas.

A metodologia emprega métodos quimiométricos para a seleção de variáveis e calibração multivariada. A validação dos métodos desenvolvidos foi feita através de amostras de referência cujos resultados foram obtidos pelos métodos oficiais de análise.



Abstract

Title: System of Monitoration in Real Time of Distillations of Petroleum and Derived Using the Near Infrared Spectroscopy

Author: Sérgio Henrique Frasson Scafi

Supervisor: Celio Pasquini

In this work it was made the monitoration for near infrared spectroscopy (NIR) of the distillation of petroleum and gasoline, with emphasis in the determination of the probable chemical composition of the fractions distilled by attribution of absorption bands and development of methodology of control of parameters related to distillation temperatures. This monitoration allows the identification of the probable chemical composition of the monitored distilled fractions as they are picked up, seeking the application in systems " on line " in processes of refine. Being like this, it is possible that knows him previously the probable chemical composition of the worked sample, that would allow a hurried initial adjustment of the conditions of a distillation tower and the necessary adjustment in elapsing of the process.

The division of the sample generated in the distillation, together with the identification of the probable chemical composition of the sample, they facilitate the processes employees' improvement for the determination of the quality of gasoline in Brazil, for methods based on the near infrared spectroscopy, so much in the analysis of the parameters that composes the quality of gasoline, as in the identification of several adulterations. The use of the distillation coupled NIR allowed the identification of the chemical composition of several samples as petroleum, gasolines type A and C, besides improving results of mistakes in the forecast of quality parameters and qualitative results of classification in the identification of adulterated samples.

The methodology uses methods quimiométricos for the selection of variables and calibration multivariada. The validation of the developed methods was made through reference samples whose results were obtained by the official methods of analysis.



Lista de Abreviaturas

AEAC	- Álcool Etílico Anidro Carburante (Combustível)
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEHC	- Álcool Etílico Hidratado Carburante (Combustível)
ANP	- Agência Nacional do Petróleo
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
BTEX	- Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xilenos
CNP	- Conselho Nacional do Petróleo
ETBE	- Etil terc-butil éter
ETOH	- Etanol
IAD	- Índice Anti-detonante
MEG	- Metanol, Etanol e Gasolina
MON	- <i>Motor Octane Number</i>
MTBE	- Metil Terc-butil éter
NBR	- Normas Brasileiras
NIR	- Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared</i>)
° API	- American Petroleum Institute
PC	- Componente Principal
PCA	- Análise de Componentes Principais
PEV	- Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro
PLS	- Regressão por Mínimos quadrados parciais (<i>Partial Least Square</i>)
PVR	- Pressão de Vapor REID
REVAP	- Refinaria do Vale do Paraíba (Petrobras)
RMSECV	- <i>Root Mean Square Error of Crossvalidation</i>
RMSEP	- <i>Root Mean Square Error of Prediction</i>
RON	- <i>Research Octane Number</i>
SIMCA	- Soft Independent Modeling of Class Analogy
TAME	- Terc-amil metil éter
VL	- Variáveis Latentes



Índice de Tabelas

Tabela 1.	Propriedades e características dos combustíveis etanol e gasolina	48
Tabela 2.	Composição da fração molar de azeótropos	78
Tabela 3.	Valores de °API e PEV para petróleo bruto (cinco amostras cedidas pela REVAP)	101
Tabela 4.	Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) através de PLS1 de 5 amostras de petróleo para os parâmetros de qualidade °API; PEV 50°C; PEV 75°C; PEV 95°C; PEV 125°C; PEV 149°C	102
Tabela 5.	Valores de variância explicada na matriz X e vetor Y, correlação e número de variáveis latentes requerido para cada modelo de calibração PLS1 para os parâmetros de qualidade de petróleo	103
Tabela 6.	Erros de calibração cruzada e de previsão externa obtido por PLS1 para determinação do teor de etanol	108
Tabela 7.	Previsão quantitativa de 16 amostras de gasolina adulterada contendo teores de etanol de até 40%	108
Tabela 8.	Erros de previsão de amostras de gasolina adulterada com teores de etanol de até 40% e metanol até 10%	112
Tabela 9.	Previsão quantitativa de 9 amostras de gasolina adulterada contendo teores de etanol de até 40% e metanol até 10%	112
Tabela 10.	Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para os parâmetros de qualidade MON, RON e IAD de gasolinas “sintéticas” tipo A	116
Tabela 11.	Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para o parâmetro de qualidade PVR de gasolina “sintéticas” tipo A	119
Tabela 12.	Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para o parâmetro de qualidade temperatura de destilação de gasolinas “sintéticas” tipo A	120
Tabela 13.	Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para o parâmetro de qualidade densidade de gasolinas “sintéticas” tipo A	123
Tabela 14.	Erros de previsão obtidos por calibração cruzada (RMSECV) na determinação de parâmetros de qualidade de gasolina através de destilação	142
Tabela 15.	Previsão de 16 amostras de um conjunto externo em cada um dos modelos PLS1 gerado para os parâmetros MON e RON	145
Tabela 16.	Número de espectros de gasolina conforme classificados como não pertencentes à classe padrão	160
Tabela 17.	Número de espectros de gasolinas comprovadamente adulteradas classificados como não pertencentes à classe padrão de gasolinas conformes	163



Tabela 18. Modelos PCA de calibração construídos utilizando-se o valor de scores como variáveis de entrada para a classificação SIMCA de amostras de gasolina	166
Tabela 19. Classificação SIMCA de gasolinas normais, adulteradas e outros combustíveis	169



Figura 1.	<i>Apreensão de combustível adulterado (Jornal Folha de São Paulo 04 e 24 de julho de 2002)</i>	2
Figura 2.	Solventes utilizados (Jornal Folha de São Paulo 17 de dezembro de 2002)	3
Figura 3.	Função de Potenciais Harmônicos para um oscilador diatômico	13
Figura 4.	Função de Potenciais Harmônicos e Anarmônicos para um Oscilador diatômico	15
Figura 5.	Transição entre níveis vibracionais	16
Figura 6.	Obtenção do Petróleo	21
Figura 7.	Refino do Petróleo	29
Figura 8.	Foto de um Destilador Automático	35
Figura 9.	Molécula do Isoctano e n-heptano	36
Figura 10.	Foto de um Motor para determinação de MON e RON	37
Figura 11.	Destilação no Brasil Colônia	40
Figura 12.	Destilador simples	40
Figura 13.	Foto de Torre de Destilação de Refinaria	41
Figura 14.	Frações destiladas em uma coluna de destilação	41
Figura 15.	Funcionamento de motor 4 tempos	57
Figura 16.	Primeiro e segundo componente principal em um espaço M	60
Figura 17.	Modelo SIMCA de Classificação	62
Figura 18.	Modelagem por PLS	63
Figura 19.	Espectrofotômetro NIR Brimrose Luminar 2000 e Free Space 2030	67
Figura 20.	Esquema e foto da sonda de transfectância	67
Figura 21.	Sistema completo de microdestilação e cela para medida	69
Figura 22.	Todos os espectros da destilação da mistura etanol tolueno em um gráfico bidimensional (2D) e na forma de sua 1 ^a derivada	79
Figura 23.	Espectros da destilação total da mistura etanol tolueno e que contém informação sobre a amostra em um gráfico tridimensional (3D)	79
Figura 24.	Gráfico de Scores dos espectros obtidos na destilação de uma mistura etanol tolueno (50:50 %)	82
Figura 25.	Curva de temperatura de destilação da mistura etanol-tolueno	82



Figura 26.	Todos os espectros da destilação da mistura hexano tolueno em um gráfico bidimensional (2D) e tridimensional (3D)	85
Figura 27.	Espectros da destilação da mistura hexano tolueno que contém informação sobre a amostra em um gráfico tridimensional (3D)	85
Figura 28.	Gráfico de Scores dos espectros obtidos na destilação de uma mistura hexano tolueno (50:50 %)	87
Figura 29.	Curva de temperatura de destilação da mistura hexano-tolueno	88
Figura 30.	Espectros da destilação de gasolina na forma de primeira derivada da absorvância e “espectro” gerado pela conversão de dados por desdobramento	91
Figura 31.	“Espectro” gerado pela conversão de dados por faixas	91
Figura 32.	Conjunto de dados de gasolina gerado a partir da conversão de dados por scores	93
Figura 33.	Espectros bidimensionais e tridimensionais da destilação de petróleo	96
Figura 34.	Espectros das etapas da destilação de petróleo	96
Figura 35.	Temperaturas de destilação de cinco petróleos e gráficos de scores da destilação destes petróleos	98
Figura 36.	Espectros da destilação do petróleo denominado 1 e 2	98
Figura 37.	Proveta para determinação do teor de etanol em gasolinas Tipo C	107
Figura 38.	Gráfico do previsto x medido na previsão de 16 amostras de gasolina contendo teores de etanol de até 40%. Previsão no modelo 1 (A) e no modelo 2 (B)	109
Figura 39.	Espectros de absorvância das amostras utilizadas na calibração da determinação de etanol e metanol	111
Figura 40.	Gráfico dos valores previstos por NIR x medidos pelo método de referência para teores de metanol e etanol em gasolina. Previsão por PLS2 (A e B), previsão por PLS2 sem as amostras contendo 0 % de álcoois (C e D) e previsão por PLS1 (E e F)	114
Figura 41.	Gráfico do valor de MON e RON previsto por NIR x método de referência (Motor) para amostras externas	117
Figura 42.	Gráfico do valor de IAD previsto por NIR x método de referência para amostras externas	117
Figura 43.	Gráfico da pressão de vapor prevista por NIR x método de referência	119
Figura 44.	Gráfico da temperatura de destilação prevista por NIR x método de referência em 10% de destilação, 50% de destilação, 90% de destilação e PF da destilação	121



Figura 45.	Gráfico da densidade prevista por NIR x método de referência	124
Figura 46.	Temperaturas de destilação de gasolinas conformes e adulterada, gasolina tipo A, diesel e gasolina de aviação	128
Figura 47.	Temperaturas de destilação de uma gasolina conforme e sete gasolinas adulteradas	128
Figura 48.	Temperaturas de destilação de gasolinas tipo A com adição de teores de até 60% de etanol anidro	129
Figura 49.	Análise de componentes principais de espectros de 10 destilações de uma gasolina conforme (esquerda). Análise de componentes principais comparando as dez destilações de gasolinas conformes com a destilação de uma gasolina adulterada com 20% (m/m) de tolueno	131
Figura 50.	Espectros de absorbância dos hidrocarbonetos hexano, tolueno e isoctano	132
Figura 51.	Espectros 2D (A) e 3D (B) e três espectros de uma destilação de uma destilação de gasolina A (C). Espectros 2D (D) e 3D (E) e três espectros de uma destilação de uma destilação de gasolinas tipo C (F)	139
Figura 52.	Previsto por NIR versus método de referência para os parâmetros MON, RON, IAD, 10%, 50%, 90% e Ponto Final de destilação, Densidade, teor de benzeno e etanol	150
Figura 53.	PCA da destilação de 10 gasolinas normais e 2 não-conformes	153
Figura 54.	Scores de cada espectro das 20 destilações no primeiro (PC1) e segundo (PC2) componentes principais	154
Figura 55.	Gráfico S_i/S_0 x Leverage da classificação SIMCA de gasolinas conformes, não-conformes e outros combustíveis no modelo PCA construído com as informações obtidas pelo método direto	156
Figura 56.	Scores nos dois primeiros componentes principais utilizando os 160 espectros obtidos pela destilação de 135 amostras de gasolina conformes usadas na calibração	159
Figura 57.	Gráfico S_i/S_0 x Leverage da classificação SIMCA de espectros de gasolina adulterada no modelo PCA construído com os espectros da destilação de gasolinas conformes	162
Figura 58.	Gráfico S_i/S_0 x Leverage da classificação SIMCA de espectros de gasolina adulterada com 54% de etanol no modelo PCA construído com os espectros da destilação de gasolinas conformes	162
Figura 59.	Figura que representa o “espectro” no PC1 das amostras de gasolina conforme (G100) e adulterada (Adul 1). A figura à direita representa o “espectro” das amostras G100 e Adul 26	165
Figura 60.	Análise de componentes principais utilizando os scores de cinco PC's de uma primeira PCA como variáveis de entrada para uma segunda PCA de 135 destilações da gasolinas usadas na calibração	167



Figura 61.	Gráfico de Si/So x Leverage da classificação SIMCA de amostras da gasolina conforme de um conjunto externo e amostras de gasolina de comprovada adulteração no modelo <i>PC1-PC5 sel</i>	168
Figura 62.	Espectros de absorção de gasolinas conformes e adulteradas com teores de hexano (esquerda; acima), tolueno (direita; acima), thinner (esquerda; abaixo), e água raz (direita; abaixo), obtidos diretamente na célula de medida	175
Figura 63.	PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de tolueno (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita)	176
Figura 64.	PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de thinner (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita)	176
Figura 65.	PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de hexano (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita)	177
Figura 66.	PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de água raz (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita)	177



1.	Introdução.....	1
1.1	Metodologias Contra Fraudes e Adultrações de Combustíveis	7
1.2	A Espectroscopia NIR Aplicada à Análise de Combustíveis	8
1.3	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).....	10
1.3.1	Princípios da espectroscopia no Infravermelho Próximo	12
1.4	O Petróleo	21
1.4.1	História do Petróleo	22
1.4.2	Origem do Petróleo	25
1.4.3	Obtenção do Petróleo	25
1.4.4	A prospecção do Petróleo	25
1.4.5	Perfuração	26
1.4.6	Tipos de Petróleo	27
1.4.7	Refino do Petróleo	28
1.5	Combustíveis Derivados do Petróleo: <i>Gasolina</i>	30
1.5.1	Requisitos de Qualidade da Gasolina	31
1.5.2	Parâmetros de Qualidade de Combustíveis	33
1.5.3	Métodos de Referência para Gasolinas	34
1.6	Destilação	40
1.6.1	Destilação de Gasolinas	43
1.7	Aditivos da Gasolina	45
1.7.1	Etanol como Aditivo em Gasolinas	46
1.7.2	Teor de Etanol em Gasolinas	47
1.7.3	Determinação do Teor de Etanol em Gasolinas	48



1.8	Tipos de Gasolina	50
1.9	Emprego do <i>NIR</i> no Monitoramento da Destilação	53
1.10	Funcionamento de Motores de Combustão	56
1.11	Análise Quimiométrica	59
2.	Objetivos	65
3.	Parte Experimental	66
3.1	Espectrofotômetro NIR Brimrose Luminar 2000 e Free Space 2030.....	66
3.2	Aquisição dos Dados – Parâmetros de Qualidade	67
3.3	Aquisição dos Dados – Sistema de Destilação	68
3.4	Amostras Reais e preparadas	69
3.5	Tratamento dos Dados	71
3.6	Conversão de Informações Espectrais	71
3.6.1	Conversão de Informações espectrais para <i>Scores</i>	73
4.	Resultados e Discussão.....	76
4.1	Destilação Monitorada por <i>NIR</i>	76
4.2	Destilação da Mistura Etanol-Tolueno	78
4.3	Destilação da Mistura Hexano-Tolueno	84
4.4	Conversão de Dados Espectrais	89
4.4.1	Conversão de Dados Espectrais - <i>Desdobramento</i>	90
4.4.2	Conversão de Dados Espectrais - <i>Faixas</i>	90
4.4.3	Conversão de Dados Espectrais - <i>Scores</i>	92
4.5	Destilação de Petróleos	94
4.5.1	Previsão dos Parâmetros $^{\circ}API$ e <i>PEV</i> por Destilação de Petróleo	99



4.6	Determinação de Parâmetros de Qualidade de Gasolina	105
4.6.1	Determinação do Teor de Etanol em Gasolinas	107
4.6.2	Determinação Simultânea do Teor de Etanol e Metanol em Gasolinas	111
4.6.3	Determinação dos Parâmetros de Qualidade MON, RON e IAD	115
4.6.4	Determinação do Parâmetro de Qualidade Pressão de Vapor REID	118
4.6.5	Determinação dos Parâmetros Referentes a Temperaturas de Destilação	120
4.6.6	Determinação do Parâmetro Densidade Relativa 20/4 °C	123
4.6.7	Avaliação Global dos resultados de Previsão dos Parâmetros de Qualidade de Gasolina pela Técnica NIR	125
4.7	Destilação de Gasolinas	126
4.7.1	Comportamento da Temperatura na destilação	126
4.7.2	Previsão da Provável Composição Química de Destilados	130
4.7.3	Destilação de Gasolinas Tipo A	134
4.7.4	Destilação de Gasolinas Tipo C	136
4.8	Previsão Quantitativa dos Parâmetros de Qualidade de Gasolina Utilizando Scores como Variáveis	140
4.9	Identificação da Adulteração de Gasolina Através da Destilação	152
4.9.1	Classificação SIMCA de Espectros Obtidos Diretamente na Célula de Medida (Método <i>Direto</i>)	155
4.9.2	Classificação via SIMCA de Espectros da Destilação	158
4.9.3	Classificação SIMCA de Espectros da Destilação Convertidos à Scores	164
4.9.3.1	Conversão de Informações Espectrais para Scores	166
4.9.4	Comportamento das Adulterações na Análise de Componentes Principais	173
5.	Conclusões	178
6.	Perspectivas Futuras de Continuação do Trabalho	181
7.	Referências Bibliográficas.....	182



1. Introdução

É desnecessário, nos dias atuais, relatar a importância da disponibilidade de métodos e técnicas analíticas capazes de atestar a qualidade e também a autenticidade de diversos produtos. É de conhecimento geral que adulterações, como aquelas ocorridas recentemente em medicamentos, podem causar graves conseqüências. Muito tem se visto também na imprensa, os recentes problemas envolvendo combustíveis adulterados ou fora de especificação, principalmente a gasolina (Figura 1). Por esta razão, atualmente é muito importante se fazer investimentos em programas específicos de forma a garantir a qualidade dos produtos.

A qualidade dos combustíveis automotivos está relacionada a uma série de aspectos que podem afetar diretamente seus usuários, causando problemas para os motores dos veículos e o aumento da poluição nas grandes cidades. A adulteração destes produtos pode, além de causar problemas de ordem financeira, incorrer em crime, gerando sonegação de impostos e concorrência desleal entre postos de abastecimentos. É, portanto, indispensável a existência de métodos de análise que atestem a qualidade e autenticidade dos diversos tipos de combustíveis comercializados no Brasil.

É importante, desta forma, gerar conhecimento dos diferentes tipos de combustíveis em termos de suas composições e propriedades, que poderiam ser utilizadas para o desenvolvimento de métodos rápidos de análise e classificação.

A gasolina é de longe o combustível mais adulterado no mercado brasileiro^[1,2] e mundial^[3]. Solventes diversos, tolueno, benzeno, hexano, diesel, querosene^[4-6], metanol e álcool anidro em excesso (Figura 2) são as substâncias mais comumente utilizadas pelos fraudadores^[2]. Segundo o Sindicom (Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes), as conseqüências para o veículo, decorrentes do abastecimento com combustível "batizado", vão muito além da perda de potência do motor. A desregulagem do motor e o aumento do consumo são as primeiras conseqüências da adulteração da gasolina por excesso de álcool anidro. Com o tempo, a corrosão das partes metálicas do carro que entram em contato com o combustível vai se acentuando, podendo chegar até a inutilização desses



equipamentos. Em casos mais graves, o acúmulo de resíduos provenientes da corrosão na câmara de combustão pode obrigar à abertura do motor para limpeza e substituição de peças.

A adulteração de combustíveis vem aumentando consideravelmente após a entrada em vigor da Lei 9.990, de julho de 2001, que praticamente eliminou a possibilidade de sonegação do PIS e da COFINS incidentes sobre a gasolina e o óleo diesel, via liminares obtidas na Justiça contra o pagamento desses impostos. Para obter lucro fácil, os sonegadores de ontem mudaram de atividade, passando a engrossar a máfia dos fraudadores. Cada vez mais os fraudadores estão se especializando e, com o auxílio de químicos, manipulam o combustível com a adição de corante ou em proporções de adulterantes que inibem os testes de laboratórios^[2].



Figura 1: Apreensão de combustível adulterado (Jornal Folha de São Paulo 04 julho de 2002 e Jornal Folha de São Paulo 24 julho de 2002)



FOLHA DE S. PAULO CAMPINAS quarta-feira, 17 de dezembro de 2003 C 3

COMBUSTÍVEIS Distribuidora produzia 120 mil litros de gasolina adulterada por dia, diz polícia; 13 pessoas foram presas

Laboratório ilegal é fechado em Limeira

GASOLINA ADULTERADA

1 Como era feita a adulteração

1 Caminhões depositavam querosene, álcool e solvente em dez tanques no subsolo, que armazenavam gasolina pura

2 Nos dez tanques, era feita a mistura. Dos tanques, por meio de uma mangueira, o combustível adulterado era levado para outro caminhão

3 O caminhão com combustível adulterado saía da distribuidora para postos de combustíveis de todo o Estado

2 Como funcionava a distribuidora de Limeira

→ Cerca de **800 mil litros** de combustível adulterado foram apreendidos na TR Distribuidora e na Champs Transportadora, em Limeira

→ **13** pessoas foram presas em flagrante, entre elas o dono da distribuidora, Antônio Carlos da Silva, 59, o Toninho Rosa, apontado pela Polícia Civil como o principal distribuidor de combustível adulterado da região de Campinas. Além do combustível, foram apreendidos 12 caminhões, cinco carros, quatro computadores, R\$ 5.750 em dinheiro, cheques, notas fiscais e documentos

→ A distribuidora funcionava havia três anos no local e tinha capacidade para produzir 120 mil litros de combustível adulterado por dia, segundo a polícia

→ A distribuidora faturava cerca de **R\$ 1,5 milhão** por mês, segundo a polícia

→ Os suspeitos foram indiciados por formação de quadrilha, crime contra a economia popular, crime contra a ordem tributária e crime ambiental

Fonte: Polícia Civil

Figura 2: Esquema de Adulteração de Combustível (Jornal Folha de São Paulo 17 dezembro de 2003)

Calcula-se que de cada 4 litros de combustível vendido no país, um vai para o tanque sem pagar impostos. A emissão de notas fiscais frias é outra maneira de burlar a lei.

Índices de adulteração: Testes de combustível feitos pelo Sincopetro, em São Paulo, mostraram que 63% das amostras tinham algum tipo de adulteração.

A ANP (Agência Nacional do Petróleo) considerou que o Programa de Monitoramento de Qualidade criado para coibir este crime apresentou bons resultados no ano de 2003.



Segundo estimativa do Sindicom, o índice de adulteração da gasolina no País pode chegar a 10% do total consumido. O consumo oficial do combustível caiu cerca de 10 pontos percentuais de 1999 para o ano 2003 e esta queda do consumo pode estar relacionada ao aumento da adulteração, mesmo porque, a frota de carros movida à gasolina aumentou no mesmo período. O Sindicom estima que um bilhão de litros de produtos irregulares são adicionados à gasolina no Brasil por ano e que cerca R\$ 3 bilhões deixam de ser arrecadados em impostos por causa da adulteração e sonegação fiscal no mercado de combustíveis. Deste montante R\$ 1,5 bilhão refere-se a problemas no mercado de álcool^[7,8].

Segundo documentos da CPI da adulteração de combustível, só na cidade de Campinas e em Guarulhos, no ano de 2002, o índice de adulteração era de 25% de todo o combustível comercializado mensalmente, ou seja, $\frac{1}{4}$ dos postos de combustível. Em Piracicaba este índice era ainda maior, de 26,8%. O índice estadual era de 18%. O total de adulteração na gasolina em 2003 caiu para 5,7% em setembro, contra 5,9% em agosto^[9]. Em 2002, a média foi de 7,3%. Também houve queda no álcool adulterado. Em setembro, o índice foi de 10,1%, contra 11,8% em agosto. A média de 2002 foi de 12,6%.

No ano de 2003, até outubro, foram realizadas 881 interdições e 1.089 autuações por problemas de qualidade^[10,11]. Segundo o jornal Folha de São Paulo de 28/07/04, levantamento da ANP relativo ao trimestre abril-junho mostra que 14,9% das amostras de gasolina coletadas em Ribeirão Preto têm algum tipo de irregularidade. Isso coloca o município no quinto lugar das piores gasolinas do estado, onde foram analisadas amostras em 41 regiões. Em números absolutos, foram identificados problemas em 21 das 141 coletas. Estão à frente de Ribeirão no ranking da má qualidade de combustível: Votuporanga (29,4%), Mococa (18,9%), Matão (18,6%) e Mogi das Cruzes (16%). A média de adulteração no estado de São Paulo no ano de 2004 é de 11,1%.

Segundo a revista ÉPOCA de 18 de abril de 2005, calcula-se que o país perderá no ano de 2005 o equivalente a R\$ 2,5 bilhões com sonegação de impostos no setor. O estado de São Paulo consome 30% do combustível utilizado no país e desde 2004 a Secretaria Estadual de Fazenda, juntamente com as polícias militar e civil, além de técnicos do IPT e Ipem, iniciou o programa “De olho na bomba”, que faz testes para



verificar a qualidade dos combustíveis e analisam irregularidades fiscais. Em uma fiscalização no bairro de Santo Amaro em São Paulo, os técnicos encontraram gasolina com 78% de álcool misturado. Em outro posto na Capital a porcentagem era de 81%, além de solventes na mistura. Em Santana do Parnaíba uma mistura de solvente, álcool e corante era vendida como gasolina. A empresa tinha capacidade de produção de 1 milhão de litros por mês desta mistura, o suficiente para abastecer 200 postos. Os estabelecimentos foram autuados e multados.

Mas há muitas razões para o aumento deste crime. A ANP tem apenas 48 homens para vigiar os 31 mil postos de combustível existentes no país. E mesmo quando a fiscalização funciona, autuando e lacrando o estabelecimento, há brechas legais que são utilizadas pelos fraudadores. Como a ANP não tem onde estocar o combustível adulterado, o produto fica no próprio posto. O proprietário do estabelecimento é o responsável por enviar o produto para a reciclagem, até que o combustível fique adequado para o consumo. Porém, sem fiscalização o produto é transferido para outro posto e volta a ser utilizado normalmente.

Adição de álcool: Desde a criação no Brasil do programa PROALCOOL em 1975, o álcool etílico hidratado é utilizado como combustível automotivo. O álcool etílico anidro também é misturado à gasolina e a atual legislação estabelece que o percentual não pode ser inferior a 24% nem superior a 26%^[1]. Só que, como o preço do álcool anidro é bastante inferior ao da gasolina antes da mistura, os fraudadores utilizam percentuais superiores ao determinado em lei. Além disso, tornou-se comum usar esta margem de erro em seu valor máximo, ou seja, 26%, valendo-se do fato do álcool etílico anidro ser mais barato para a distribuidora que a gasolina. Este acréscimo proposital de 1% de álcool acima dos 25% estabelecidos por lei, acarreta às distribuidoras um lucro de R\$ 300.000,00 a cada 20.000 m³, ou seja, uma lucratividade de 30% se a margem de lucro por litro for de R\$0,05^[7].

No ano de 2002, por exemplo, quando o percentual de álcool anidro estabelecido para a gasolina variava de 19% a 21% foram detectados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), percentuais de até 54%. No ano de 2004 a ANP detectou adulterações de gasolina com teores de 60% de etanol.



Solventes e refinações: A adição à gasolina de solventes e produtos refinados, produzidos pela indústria petroquímica, tem crescido consideravelmente nos últimos anos. O excesso desses produtos na gasolina pode ser tão ou mais prejudicial que a adição de álcool anidro. Além da perda de potência e aumento do consumo, os resíduos da corrosão de tubos e deterioração das mangueiras de borracha e plástico em contato com o solvente tendem a se depositar no diafragma da bomba de gasolina.

O diafragma sujo faz com que a bomba de gasolina perca o poder de sucção. Em casos mais graves, obstáculos mais íngremes como rampas e ladeiras não conseguirão ser vencidos pelo veículo. Em diversos casos de adulteração de gasolina com solventes tem-se notado a presença de elementos estranhos depositados nas válvulas e dentro das câmaras de combustão do motor. Trabalhando com camadas de carvão em cima do pistão, a queima do combustível torna-se irregular, fazendo com que o desempenho do veículo caia.

Precauções e Iniciativas: Para não se tornar mais uma vítima do combustível adulterado, os técnicos das distribuidoras associadas ao Sindicom aconselham os consumidores a não se deixar iludir pelo preço excessivamente barato do combustível, uma das formas mais utilizadas pelos fraudadores para facilitar a venda do produto. Abastecer sempre que possível em um mesmo posto também é importante por diversas razões, mas a principal delas é poder identificar sem dúvidas a origem do combustível adulterado.

Para isso, é conveniente solicitar notas fiscais após cada abastecimento. Essa prática também permite ao consumidor observar o estabelecimento. Se perceber que os tanques estão sendo abastecidos por caminhões sem a marca da distribuidora ao qual o posto está filiado o melhor é mudar de revendedor. Caminhão pintado de branco despejando produto nos tanques é indício de gasolina de procedência duvidosa.

Uma das maneiras que o consumidor dispõe para se defender da fraude na gasolina por excesso de álcool é exigir do posto o teste com utilização de uma proveta previsto na Portaria 248/00 da ANP. Ao contrário, não existe um teste simples capaz de apontar a adição de solventes e produtos refinados na gasolina. A verificação só é possível com a utilização de sofisticada aparelhagem ou em alguns laboratórios



especializados. O consumidor pode denunciar o posto ao Procon ou diretamente na ANP.

Seguindo iniciativas algumas distribuidoras lançaram programas de garantia da gasolina, com utilização de marcadores exclusivos (os chamados DNAs) para assegurar a origem e a integridade do combustível. O recurso identifica se o produto realmente é da distribuidora e, em caso negativo, existe a possibilidade de adulteração do combustível. O investimento total no projeto é de R\$ 50 milhões por parte da distribuidora. Os revendedores, em conjunto, investirão entre R\$ 15 milhões e R\$ 20 milhões^[10].

1.1 Metodologias Contra Fraudes e Adulterações de Combustíveis

A Agência Nacional do Petróleo depois de inúmeros casos noticiados na mídia está tentando criar mecanismos que defendam a população de tal ação lesiva. E uma das formas adotadas de combate a fraudes e adulterações de combustível é a análise em laboratórios credenciados e o estabelecimento da obrigatoriedade da adição de marcador a solventes e a derivados de petróleo eventualmente indicados pela ANP que podem ser utilizados como adulterantes, bem como a proibição da presença de marcador na gasolina. Este marcador é uma substância que permite, através dos métodos analíticos estabelecidos pela ANP, a identificação de sua presença na gasolina e que, ao ser adicionada aos solventes, em concentração não superior a 1 ppm não altere suas características físico-químicas, e não interfira no grau de segurança para manuseio e uso desses produtos. A identificação da presença do marcador na gasolina, pelo método estabelecido pela ANP, em qualquer concentração, caracterizará a utilização indevida do produto, sendo que o não atendimento ao disposto na portaria 274 de 1º de novembro de 2001 sujeita os infratores às penalidades previstas na Lei (Anexo A)^[9].

Além disso, em abril de 2005, foi sancionada pelo governo de São Paulo a lei nº 775 que pune com muito rigor os fraudadores de combustível. Postos, distribuidoras ou transportadoras que forem flagrados com gasolina adulterada terão cassada sua inscrição no cadastro do Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS) por cinco anos. Antes eles só eram autuados e multados.



1.2 A Espectroscopia NIR Aplicada à Análise de Combustíveis

A qualidade dos combustíveis automotivos (álcool, gasolina e óleo diesel) é determinada através de uma série de ensaios físico-químicos envolvendo diferentes técnicas analíticas^[12-33]. Apesar dos resultados, obtidos por estas técnicas, serem considerados bons para avaliação da qualidade de combustíveis, na maioria dos casos, as metodologias e as técnicas empregadas são antigas e em certos casos, fazem uso de diversas operações, das quais muitas laboriosas, consumindo muito tempo do analista^[13,34]. Além disso, a grande maioria dos métodos é puramente física e, desta forma, os resultados muitas vezes não podem ser correlacionados com a composição química dos combustíveis. Na realidade, uma avaliação mais crítica dos ensaios empregados para avaliar a qualidade dos combustíveis mostra que estas técnicas parecem não ter acompanhado a evolução ocorrida na instrumentação analítica. Associado a isto, nota-se também que há pouco uso de métodos quimiométricos^[34,35] na determinação da qualidade de combustível.

Além do emprego de técnicas instrumentais sofisticadas, a química analítica moderna se caracteriza pelo emprego de novas metodologias que possibilitam análises em tempo real (on-line)^[36-42] e determinação de várias espécies simultaneamente. Para obter sucesso neste tipo de metodologia é importante dispor de técnicas instrumentais que possam fornecer de forma rápida um grande número de informações sobre a amostra em estudo. Técnicas baseadas na espectroscopia no infravermelho têm se mostrado muito úteis para esse propósito, principalmente aquelas que operam no infravermelho médio e próximo. O uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) vem se destacando frente ao infravermelho médio, devido ao fato de sofrer menor interferência da água e por apresentar a possibilidade de construção de instrumentos de menor custo. Além disso, a espectroscopia NIR permite o uso de detetores mais sensíveis, o que atribui a esta técnica a possibilidade de determinar valores de absorvância muito mais baixos quando comparada ao infravermelho médio.

Observa-se, portanto, ser totalmente pertinente o emprego da espectroscopia NIR em substituição aos diversos ensaios que determinam a qualidade de combustíveis, acreditando-se que o sucesso desta proposta deva estar muito mais ligado à etapa de



calibração, que dependerá muito da disponibilidade de padrões certificados e de amostras de referência. Além disso, um grande conjunto de amostras reais analisadas por métodos oficiais serão de extrema importância para a validação dos métodos propostos. A espectroscopia vibracional oferece uma abundância de informações químicas, e rapidez na aquisição dos espectros. Devido a essa abundância de informações químicas, a concentração de espécies individuais pode ser determinada, até mesmo em matrizes complexas, como combustíveis derivados de petróleo, com o uso de calibração multivariada. Sem dúvida a técnica prevaiente para análise “on-line” de espécies químicas e propriedades físicas como número de octanas e pressão de vapor é a espectroscopia de absorção molecular NIR. Sua popularidade deve-se à facilidade do uso de fibras ópticas, instrumentação barata e robusta, e a habilidade para extrair informações químicas quantitativas usando métodos estatísticos multivariados. Como dito anteriormente, os métodos espectroscópicos, especialmente NIR, preenchem os requisitos necessários a um método analítico para ser aplicado no controle de qualidade de combustíveis derivados do petróleo.



1.3 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

Propostas de desenvolvimento de novas metodologias de análise, como aquelas empregando a espectroscopia NIR para ser empregada em substituição a técnicas oficiais para o controle de qualidade de combustíveis, justificam-se pelo fato de possibilitar análises mais rápidas e de menor custo por determinação. Além disso, há a possibilidade de, com uma única análise, realizar-se a determinação simultânea de vários parâmetros que definem a qualidade do combustível. A longo prazo, esta metodologia poderá ser empregada em diferentes instrumentos comerciais importados ou aqueles fabricados no próprio país, de tal forma a garantir o domínio de uma tecnologia nacional para o controle de qualidade de combustíveis.

Muito do desenvolvimento observado na instrumentação analítica é uma conseqüência quase que direta da necessidade de técnicas capazes de determinar de forma simultânea e rápida vários constituintes ou propriedades da amostra. Além disso, atualmente é desejável também que a técnica permita algum tipo de classificação, de forma a comprovar a qualidade e autenticidade do produto em estudo. Assim, um método analítico deveria apresentar as seguintes características:

- Possibilitar determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra.
- Possibilitar a obtenção de resultados rapidamente (em intervalos de tempo da ordem de minutos).
- Ser fundamentado em instrumental simples e possível de ser transportado a longas distâncias, visando seu uso em operações de fiscalização.
- Possibilitar a verificação da autenticidade de amostras existentes nas mais diversas formas; pastas, líquidas e sólidas, cujas espécies de interesse estejam presentes nos mais diversos teores.
- Possibilitar a quantificação de forma segura, rápida, com simplicidade e confiabilidade metrológica, apresentar alta seletividade e baixos limites de detecção.
- Possibilitar Análises não-destrutivas.
- Possibilitar análises “on-line” ou em tempo real.

Os métodos espectroscópicos são potencialmente candidatos a preencher vários dos requisitos acima, apresentando, porém, problemas com relação à seletividade e



limites de detecção. Assim, o uso desta técnica pode trazer excelentes contribuições para o desenvolvimento de novas metodologias para o controle de qualidade de combustíveis.

Nestes métodos, a interação da radiação eletromagnética com a matéria é empregada para estabelecer uma relação quali-quantitativa entre o comportamento da radiação a cada comprimento de onda (em uma determinada faixa) com a composição da amostra. Este comportamento pode refletir (em função do comprimento de onda) diversas formas de interações que, de maneira mais comum, estão associadas a promoção da espécie química de um nível energético quântico a outro de maior energia, resultando na absorção de fótons. Quando a faixa de comprimento de onda da radiação se situa de 780 a 2500 nm ($12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), denominada de região do infravermelho próximo, a interação reflete os sobretons e combinações de transições fundamentais, associadas a níveis energéticos vibracionais de grupos de átomos^[12].

As bandas de absorção no NIR apresentam, de uma forma geral, intensidades várias vezes inferior a aquelas do infravermelho médio (cerca de 10 a 100 vezes) o que, se por um lado dificulta em parte a obtenção das medidas, por outro permite, por exemplo, o seu uso em amostras que apresentam alto teor de umidade e garante uma alta penetração da radiação em medidas de refletância de amostras sólidas^[13]. Também, para compensar a baixa intensidade das absorções, esta região espectral dispõe de fontes de alta intensidade e de detectores de excelente sensibilidade, que contribuem para o aumento da razão sinal/ruído de medidas nela efetuadas.

De uma forma geral, as ocorrências espectrais na região NIR provêm de ligações das moléculas em que participam o hidrogênio, o que torna a técnica útil para a determinação de compostos orgânicos contendo ligações C-H, N-H, e O-H. (Anexo B)

Embora as bandas de absorção observadas na região do NIR sejam de difícil interpretação, isto é, sua correlação com as vibrações de grupos de átomos ou átomos constituintes da molécula não pode ser elaborada com facilidade^[14], a utilização dos espectros NIR de absorbância e refletância difusa tem se mostrado muito eficiente. Um grande número de métodos analíticos desenvolvidos com base em espectros NIR demonstram a habilidade desta técnica de lidar com problemas diversos referentes à análise de alimentos, de produtos farmacêuticos^[15], produtos da indústria de polímeros



e petróleo^[21] e na agricultura^[16]. Nesta última, destaca-se a determinação do teor de proteína total em grãos de cereais sem a necessidade de proceder a qualquer procedimento via úmida^[16], a determinação da qualidade de folhas de tabaco^[17] ou a identificação da presença de sementes em bandejas geradoras de mudas vegetais^[17] ou a octanagem de gasolina^[18,19].

As principais vantagens oferecidas pela espectroscopia NIR aplicada à química analítica são: a velocidade de aquisição de dados, a simplicidade na preparação da amostra e sua natureza não-destrutiva.

Na análise de gasolina, a espectroscopia NIR apresenta a vantagem de que os parâmetros que definem sua qualidade podem ser determinados de forma simultânea.

É importante observar que, devido a não especificidade das ocorrências espectrais na região NIR, é praticamente impossível se fazer uso quantitativo ou qualitativo desta técnica sem se valer do espectro total ou pelo menos de medidas tomadas em um número de comprimentos de onda distintos que se situa, no mínimo, acima de 5.

A espectroscopia NIR apresenta difícil atribuição de picos, freqüentemente largos e sobrepostos, devido a bandas combinação e sobretons. Os dados espectrais são tratados, atualmente, com o uso de técnicas quimiométricas que envolvem principalmente o uso de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), Análise de Componentes Principais (PCA)^[20] e Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA).

1.3.1 Princípios da Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A radiação no infravermelho próximo absorvida por uma molécula, faz seus átomos vibrarem com maior amplitude, de maneira similar a um oscilador diatômico. O espectro NIR contém informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a ligação de hidrogênio. A luz pode interagir com a amostra por meio de reflexão, refração, absorção, espalhamento, difração e transmissão. A perda no sinal pode ocorrer por refletância difusa especular, espalhamento interno e uma completa absorção.



O conceito básico da espectroscopia vibracional se baseia no comportamento de uma molécula diatômica semelhante a um oscilador harmônico. Para um oscilador harmônico ideal, a energia potencial E seria descrita por uma equação quadrática simples.

$$E = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1)$$

onde k é a constante de força da ligação, r é a distância internuclear, r_e é a distância internuclear de equilíbrio e $x = (r - r_e)$ é a coordenada de deslocamento. A Figura 3 representa a forma como a energia potencial de um oscilador harmônico varia com a amplitude da vibração.

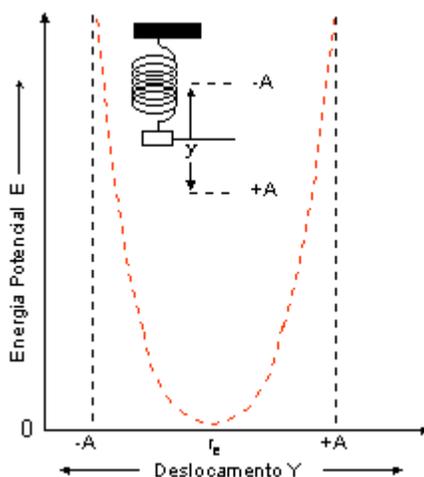


Figura 3. Função de Potenciais Harmônicos para um oscilador diatômico.

A energia potencial assume a forma de uma parábola e tem um comportamento simétrico em torno da distância internuclear de equilíbrio, r_e . A frequência de vibração de um oscilador harmônico depende da força da ligação e das massas dos átomos que estão ligados. A energia total da ligação é proporcional à frequência de vibração. O modelo de um simples oscilador harmônico é baseado na Lei de Hooke, onde a frequência vibracional ($\bar{\nu}$) em número de onda é definida como:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (2)$$

onde μ é a massa reduzida ($\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$).



O tratamento da mecânica quântica sobre o modelo simples do oscilador harmônico mostra que o nível de energia vibracional entre dois átomos de uma molécula é quantizado. Estes níveis de energia são dados por:

$$E_{\text{vib}} = \hbar\nu \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (3)$$

onde \hbar é a constante de Plank, ν é a frequência vibracional clássica e ν é o número quântico vibracional. Os níveis de energia podem ser expressos em unidades de número de onda (cm^{-1}) de acordo com a expressão:

$$G(\nu)(\text{cm}^{-1}) = E_{\text{vib}} / \hbar c = \bar{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (4)$$

onde $\bar{\nu}$ é o número de onda da transição vibracional e c é a velocidade da luz no vácuo.

A absorção (ou emissão) de radiação no infravermelho próximo por um sistema, é devida à variação periódica do seu momento dipolo elétrico (μ), sendo a frequência da radiação absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, com a oscilação do momento de dipolo com a frequência da radiação incidente, a molécula absorverá a radiação.

O momento de dipolo pode ser expresso pela expressão:

$$\mu = \mu_o + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x \quad (5)$$

onde μ_o é o vetor do momento de dipolo à distância internuclear de equilíbrio e a derivada é considerada em relação a posição de equilíbrio. A absorção no infravermelho implica $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \neq 0$ pelo menos para uma das componentes μ_x , μ_y ou μ_z .

Quando uma molécula absorve a radiação infravermelha, alguns de seus átomos vibram de acordo com o modo de vibração. A transição só será permitida para um momento de transição de dipolo diferente de zero. Isto só ocorre se a vibração é acompanhada de uma variação no momento de dipolo, o que implica que entre as moléculas diatômicas, apenas as que são heteronucleares é que poderão exibir um espectro de transição no infravermelho.



Na mecânica quântica, quando se utiliza o modelo do oscilador harmônico, há uma restrição segundo a qual o número quântico vibracional só poderá variar de uma unidade. Assim, as transições entre mais de um nível de energia são proibidas pela mecânica quântica para um oscilador harmônico. Portanto, as transições só serão permitidas se, e somente se:

$$\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \neq 0 \quad \text{e} \quad \Delta v = \pm 1 \quad (6)$$

À temperatura ambiente, existem mais moléculas no nível vibracional fundamental $v = 0$, e conseqüentemente a transição permitida $v=0 \rightarrow v=1$, denominada transição fundamental ou 1º harmônico, domina o espectro de absorção do infravermelho. Se os níveis energéticos vibracionais se comportassem como previsto para um oscilador harmônico, estes seriam igualmente espaçados, mas na prática os níveis de energia quantizados não são igualmente espaçados, porque as moléculas desviam da idealidade comportando-se como um oscilador anarmônico.

Diferente do oscilador harmônico os níveis de energia não são igualmente espaçados e é previsto uma energia de dissociação (os dois átomos estão a uma distância tão grande que a ligação não existe mais) que é descrita pela equação de Morse.

$$E = De(1 - e^{-\beta x})^2 \quad (7)$$

onde D_e é a energia de dissociação da molécula.

A Figura 4 apresenta a forma do potencial anarmônico para um sistema diatômico.

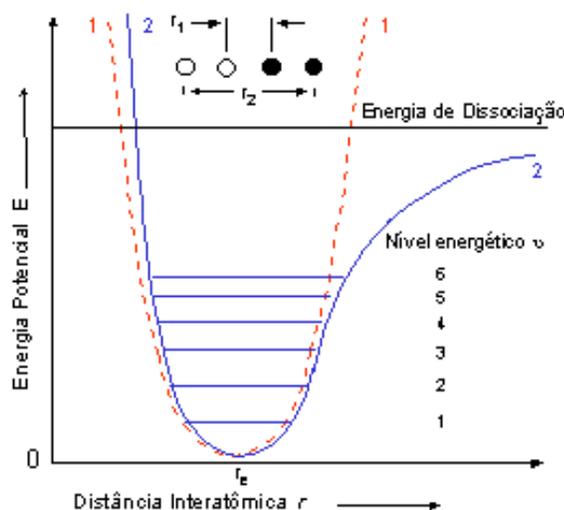


Figura 4. Função de Potenciais Harmônicos (---) e Anarmônicos (—) para um oscilador diatômico.



Evidências experimentais mostram que as moléculas se comportam como osciladores anarmônicos. Primeiro, porque as bandas de transição denominadas “Hot Bands” ou Bandas Quentes, que são as transições originárias de níveis vibracionais excitados ($\nu \neq 0$) $\nu=1 \rightarrow \nu=2$, $\nu=2 \rightarrow \nu=3$..., não possuem a mesma frequência da banda fundamental. Isto se deve ao fato de que os níveis de energia vibracionais não são igualmente espaçados. As bandas de transição denominadas bandas quentes apresentam intensidade muito menor que a fundamental, pois a população dos níveis diminui com o aumento do número quântico. O aumento da temperatura provoca um aumento na quantidade de moléculas no estado vibracional excitado. Para o modelo de oscilador harmônico, as bandas quentes têm o mesmo número de onda que a transição fundamental.

A segunda evidência experimental é que as transições denominadas sobretons correspondentes às transições entre níveis energéticos que diferem de duas ou três unidades para o nível quântico vibracional como $\nu = 0 \rightarrow \nu = 2, 3, 4, \dots$, são permitidas (Figura 5). O comportamento anarmônico conduz a desvios de duas espécies. Em números quânticos altos, ΔE se torna menor, e a regra de seleção não é seguida rigorosamente; como resultado, transições de $\Delta\nu = \pm 2$ ou ± 3 são observadas. Tais transições são as responsáveis pelo aparecimento de linhas harmônicas (não fundamentais) em frequências duas ou três vezes a da linha fundamental; a intensidade de absorção dessas linhas harmônicas é frequentemente pequena e os picos podem não ser observados.

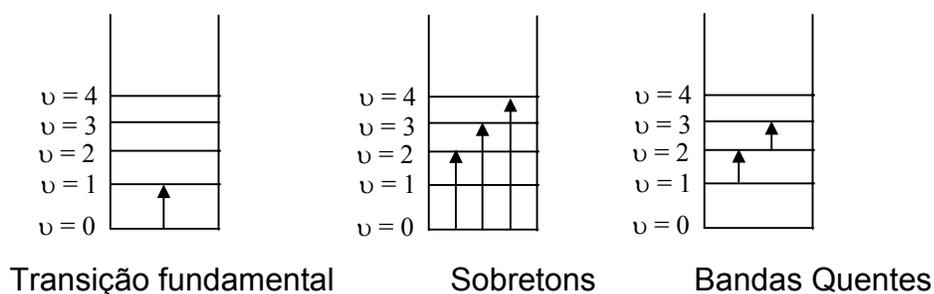


Figura 5. Transições entre níveis vibracionais

Este comportamento anarmônico faz com que a expressão 4 seja reescrita com um termo de anarmonicidade:



$$G(\nu)(\text{cm}^{-1}) = \frac{E_{\text{vib}}}{\hbar c} = \bar{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \bar{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (8)$$

onde χ_e = Constante de anarmonicidade.

A constante de anarmonicidade, em geral, é maior para vibrações que envolvem átomos leves, onde a amplitude de vibração é maior e é menor para vibrações que envolvem átomos pesados.

Há também a chamada anarmonicidade elétrica, que é responsável pelo surgimento no espectro de infravermelho, de bandas de sobretons ou harmônicos (“overtones”) correspondentes às transições entre níveis energéticos que diferem de duas ou três unidades para o nível quântico vibracional ($\Delta\nu = +2, +3, \dots$).

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2} \right)_e x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3\mu}{dx^3} \right)_e x^3 + \dots \quad (9)$$

Para o surgimento do primeiro sobreton é suficiente se considerar apenas até o termo quadrático. Para o segundo sobreton é necessário considerar o termo cúbico. Para sobretons de ordem superior será necessário a consideração de derivadas de maior ordem, no desenvolvimento da série^[34, 35].

Os espectros vibracionais são ainda mais complicados pelo fato que duas vibrações diferentes em uma molécula podem interagir para dar picos de absorção com frequências que são aproximadamente as somas ou diferenças das duas frequências fundamentais. Este fenômeno gera as *bandas de combinação* originadas quando um fóton excita simultaneamente dois modos vibracionais. Esse fenômeno ocorre quando um quantum de energia é absorvido por dois modos de vibração em vez de um^[35].

O espectro de infravermelho é composto por vários tipos de transições, entre as quais pode-se citar: as bandas correspondentes aos sobretons, bandas de combinações acoplamentos vibracionais de primeira ordem e de segunda ordem denominada ressonância de Fermi, ressonância de segunda ordem denominada ressonância de Darling-Dennison, e as interações Coriolis)

A energia de uma vibração e, portanto, o comprimento de onda de seu pico de absorção, pode ser influenciada por (ou acoplada com) outros vibradores na molécula. Uma série de fatores influencia a grandeza desse acoplamento:



- ❖ Um acoplamento forte entre vibrações de estiramento ocorre apenas quando há um átomo comum a duas vibrações.
- ❖ A interação entre vibrações de deformação angular necessita de uma ligação comum entre os grupos vibratórios.
- ❖ O acoplamento entre uma vibração de estiramento e uma de deformação angular pode ocorrer se a ligação estirada formar um dos lados do ângulo que varia na vibração de deformação angular.
- ❖ A interação é máxima quando os grupos acoplados têm energias individuais que são aproximadamente iguais.
- ❖ Uma interação pequena ou mesmo nenhuma interação é observada entre grupos separados por duas ou mais ligações.
- ❖ O acoplamento requer que as vibrações sejam da mesma espécie de simetria.

O acoplamento ocorre quando as oscilações ou vibrações moleculares de dois ou mais modos interagem entre si, ocasionando uma separação entre os estados de energia vibracional. Os acoplamentos podem ser divididos basicamente em dois tipos: acoplamento de primeira ordem e acoplamento de segunda ordem (ressonância de Fermi). O acoplamento de primeira ordem envolve apenas as energias vibracionais que ocorrem no estado fundamental. No acoplamento de primeira ordem pode-se citar os acoplamentos que envolvem o modo de vibração de estiramento das ligações: duplas acopladas (como C=C=N), de ligações tipo XY_2 ($-CH_2$, H_2O), de ligações do tipo XY_3 ($-CH_3$), modos de deformações do grupo XY_3 ($-CH_3$, $-CCl_3$) e deformação angular no plano de amidas secundárias (R-CO-NH-R').

Já no acoplamento de segunda ordem (ressonância de Fermi) um dos níveis energéticos vibracionais envolvido é de um sobretom ou de uma soma de tons.

A ressonância de Fermi é uma interação ou acoplamento entre dois níveis de energia vibracional e resulta na separação destes estados. Um destes estados de energia tem que pertencer a um sobretom ou uma soma de tons. Um sobretom é um caso especial de soma de tons, onde as frequências somadas são idênticas. Na soma de tons em geral as frequências não são idênticas e pode ocorrer uma variação entre os estados de energia envolvidos. Há três condições básicas para que ocorra a



ressonância de Fermi: As frequências de ordem zero devem ser próximas; a frequência fundamental e o sobretom devem ter a mesma simetria; deve haver um mecanismo apropriado para as interações das vibrações. As vibrações não podem ser separadas (ou localizadas) em partes diferentes da molécula. As vibrações devem ser mecanicamente interativas para que suas vibrações afetem umas às outras.

A ressonância de Darling-Dannison provém das interações dos níveis fundamental - fundamental ou fundamental - combinação.

A Ressonância de Darling-Dannison é semelhante à ressonância de Fermi, à exceção que ela envolve interações entre diferentes transições de sobretom em uma molécula, e conseqüentemente incrementa um termo de quarta ordem e superiores na função de energia de potencial (ordens mais altas de anarmonicidade). A observação de tais ressonâncias é particularmente evidente para vibrações tipo X-H, porque os níveis energéticos que interagem ficam próximos uns aos outros e a anarmonicidade vibracional é grande. Para ressonâncias de Darling-Dannison, os níveis interadores tendem a permanecer com separações semelhantes em cada nível de excitação, mas os parâmetros de interação tendem a aumentar com o aumento da excitação (devido a anarmonicidade crescente). Como resultado, com o aumento do nível de excitação, o nível vibracional vem mais deslocado da posição esperada e a descrição dos níveis em termos de modos normais fica menos preciso.

Para o usuário de NIR, a conseqüência prática principal de ressonâncias de Fermi e de Darling-Dannison, considerando à interpretação de espectros de NIR, é que há a possibilidade de tal efeito causar a presença de duas bandas onde um única era esperada. Isto, claro que, pode complicar espectros NIR, especialmente para mais baixos sobretoms e bandas de combinações na região de 1600-2500 nm.

Os sobretoms e as bandas de combinação constituem a base da espectroscopia NIR e o seu grau de harmonicidade (frequência e intensidade) é o que determina as propriedades do espectro NIR. As bandas com alta harmonicidade são aquelas em que está presente o átomo de hidrogênio, ou seja, átomos leves. Estas bandas vibram com alta energia e com grande amplitude, onde o modo de vibração de estiramento é o que tem uma maior intensidade^[43].



Como o infravermelho próximo fica entre o visível, no qual a radiação é normalmente expressa em comprimentos de onda (nm), e o infravermelho, normalmente expressa em números de onda (cm^{-1}), é comum o uso das duas unidades. Então, a conversão de uma unidade para outra pode se dar utilizando a seguinte expressão:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})} \quad (10)$$



1.4 O Petróleo

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Dele se produz a gasolina, o combustível de aviação, o gás de cozinha, os lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas e até mesmo energia elétrica. O petróleo é responsável ainda por cerca de 34% da energia utilizada no Brasil.

O petróleo é a base da maioria dos combustíveis utilizados atualmente, que incluem a gasolina, o querosene e o óleo diesel. O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, formados por átomos de carbono e de hidrogênio, contando também com pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio, fósforo, oxigênio, ferro e hélio, em proporções variáveis.

Apresenta-se como um líquido oleoso, cuja cor varia segundo a origem, oscilando do negro ao âmbar. É encontrado no subsolo, em profundidades variáveis (Figura 6), tanto no subsolo terrestre como do marítimo (pode haver acumulações tanto a poucos metros da superfície terrestre, quanto a mais de 3 mil metros de profundidade). Segundo os geólogos, sua formação é o resultado da ação da própria natureza, que transformou em óleo e gás o material orgânico de restos de animais e de vegetais, depositados há milhões de anos no fundo de antigos mares e lagos.

Com o passar do tempo, outras camadas foram se depositando sobre esses restos de animais e vegetais. A ação do calor e da pressão, causados por essas novas camadas, transformou aquela matéria orgânica em petróleo. Por isso, o petróleo não é encontrado em qualquer lugar, mas apenas onde ocorreu essa acumulação de material orgânico, as chamadas bacias sedimentares.

Mas, mesmo nessas bacias sedimentares, as acumulações de petróleo só podem aparecer onde existir uma combinação apropriada de fatores e de rochas de características diferentes. Por este motivo, para se perfurar um local à procura de petróleo, é preciso, antes, que os geólogos e geofísicos façam um complexo estudo

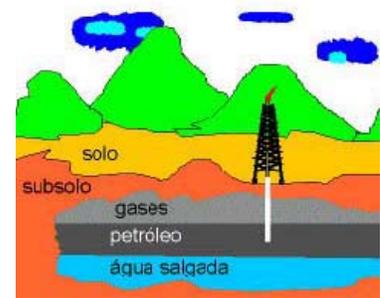


Figura 6: Obtenção de petróleo.



geológico da bacia, para definir o ponto com melhores chances de ser perfurado. Mesmo com todas essas evidências, só depois da perfuração pode-se confirmar a existência de petróleo em uma determinada região. Ainda assim, essa ocorrência pode ser comercial ou não, dependendo do volume descoberto.

De acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, o petróleo bruto pode variar quanto à sua composição química e ao seu aspecto. Há aqueles que possuem alto teor de enxofre, outros apresentam grandes concentrações de gás sulfídrico, por exemplo. Quanto ao aspecto, há petróleos pesados e viscosos, e outros leves e voláteis, segundo o número de átomos de carbono existentes em sua composição. Da mesma forma, o petróleo pode ter uma ampla gama de cores, desde o amarelo claro, semelhante à gasolina, chegando ao verde, ao marrom e ao preto.

Com tão grande variedade de tipos de matéria-prima, a tarefa inicial no processo de refino é conhecer exatamente o petróleo a ser processado, por meio de análises de laboratório^[44]. Existem, porém, refinarias já projetadas para refinar determinado tipo de petróleo. Nas refinarias, o petróleo é submetido a diversos processos pelos quais se obtém grande diversidade de derivados: gás liquefeito de petróleo (GLP) ou gás de cozinha, gasolina, naftas, óleo diesel, gasóleos, querosenes de aviação e de iluminação, óleo combustível, asfalto, lubrificantes, solventes, parafinas, coque de petróleo e resíduos.

As parcelas dos derivados produzidos em determinada refinaria variam de acordo com o tipo de petróleo processado. Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia estão os derivados médios, como o diesel^[45-47].

1.4.1 História do Petróleo

Há muito, os antigos conheciam o petróleo e alguns de seus derivados, como o asfalto e o betume. Contudo, não se sabe exatamente quando eles despertaram a atenção do homem.

Algumas vezes, o petróleo aparece em pequenas quantidades na superfície da terra. Isso acontece quando, gerado nas profundezas do subsolo, não encontra, pelo



seu caminho, um reservatório devidamente protegido, onde possa se acumular. Neste caso, o petróleo prossegue até a superfície, onde forma as chamadas exsudações ou vazamentos. Esta é a razão pela qual os povos antigos já conheciam e até utilizavam o petróleo em sua forma natural.

Na fase pré-histórica da utilização do petróleo, registros históricos da sua utilização remontam a 4000 a.C.. Sua utilização foi descrita por Plínio em sua História Natural e, segundo Heródoto, grande historiador do século V a.C, Nabucodonosor usou o betume como material de liga na construção dos célebres jardins suspensos da Babilônia. Os povos da Mesopotâmia, do Egito, da Pérsia e da Judéia já utilizavam o betume para pavimentação de estradas, calafetação de grandes construções, aquecimento e iluminação de casas, lubrificação e até como laxativo.

O petróleo era conhecido já na Antigüidade, devido a afloramentos freqüentes no Oriente Médio. De acordo com a Bíblia, no Antigo Testamento, foi usado na Torre de Babel e na Arca de Noé (Gênesis - cap. 6, V. 14) como asfalto, para sua impermeabilização. Indícios do emprego do asfalto como material de construção de cidades datam do século IV. Nos países árabes, onde hoje se concentra a maior produção de petróleo do mundo, esse mineral foi usado na construção das pirâmides, na conservação das múmias e como combustível nos dardos incendiários nas grandes batalhas. Também os antigos habitantes da América do Sul, como os Incas, utilizavam o petróleo na pavimentação das estradas do seu grandioso império.

No início da era cristã, os árabes davam ao petróleo fins bélicos e de iluminação. O petróleo de Baku, no Azerbaijão, já era produzido em escala comercial, para os padrões da época, quando Marco Polo viajou pelo norte da Pérsia, em 1271.

Na Ásia Menor (Oriente Médio), onde se encontram atualmente as maiores jazidas petrolíferas do mundo, o imperador Alexandre, o Grande, da Macedônia, numa de suas expedições observou a presença de chamas surgidas do seio da terra e de uma fonte de combustível que chegava a formar um lago. Os egípcios utilizavam o petróleo para embalsamamento de mortos ilustres e como elemento de liga nas suas seculares pirâmides, ao passo que os romanos e gregos usavam-no para fins bélicos.



Muito antes da descoberta do Novo Mundo, os indígenas das Américas do Norte e do Sul, serviam-se do petróleo ou de alguns de seus derivados naturais para inúmeras aplicações, entre elas a pavimentação das estradas do império Inca.

A moderna indústria petrolífera data de meados do século XIX. Em 1850, na Escócia, James Young descobriu que o petróleo podia ser extraído do carvão e xisto betuminoso, e criou processos de refinação. Em agosto de 1859 o americano Edwin Laurentine Drake, perfurou o primeiro poço para a procura do petróleo, na Pensilvânia. O poço revelou-se produtor e a data passou a ser considerada a do nascimento da moderna indústria petrolífera. A produção de óleo cru nos Estados Unidos, de dois mil barris em 1859, aumentou para aproximadamente três milhões em 1863, e para dez milhões de barris em 1874.

Até o final do século XIX, os Estados Unidos dominaram praticamente sozinhos o comércio mundial de petróleo, devido em grande parte à atuação do empresário John D. Rockefeller. A supremacia americana só era ameaçada, nas últimas décadas do século XIX, pela produção de óleo nas jazidas do Cáucaso, exploradas pelo grupo Nobel, com capital russo e sueco. Em 1901 uma área de poucos quilômetros quadrados na península de Apsheron, junto ao mar Cáspio, produziu 11,7 milhões de toneladas, no mesmo ano em que os Estados Unidos registravam uma produção de 9,5 milhões de toneladas. O resto do mundo produziu, ao todo, 1,7 milhão de toneladas.

Outra empresa, a Royal Dutch–Shell Group, de capital anglo–holandês e apoiada pelo governo britânico, expandiu-se rapidamente no início do século XX, e passou a controlar a maior parte das reservas conhecidas do Oriente Médio. Mais tarde, a empresa passou a investir na Califórnia e no México, e entrou na Venezuela. Paralelamente, companhias européias realizaram intensas pesquisas em todo o Oriente Médio, e a comprovação de que a região dispunha de cerca de setenta por cento das reservas mundiais provocou reviravolta em todos os planos de exploração.

A primeira guerra mundial pôs em evidência a importância estratégica do petróleo. Pela primeira vez foi usado o submarino com motor diesel, e o avião surgiu como nova arma. A transformação do petróleo em material de guerra e o uso generalizado de seus derivados (era a época em que a indústria automobilística começava a ganhar corpo)



fizeram com que o controle do suprimento se tornasse questão de interesse nacional. O governo americano passou a incentivar empresas do país a operarem no exterior^[45].

1.4.2 Origem do Petróleo

Diversas teorias tentam explicar a origem do petróleo. Atualmente, a mais aceita entre os geólogos é a de que seja oriundo de substâncias de natureza orgânica. Plânctons e outros minúsculos seres vivos são soterrados por convulsão da natureza, sofrem decomposição sob a ação do tempo, bactérias, calor e pressão e resultam numa mistura orgânica chamada de "sapropel".

1.4.3 Obtenção do Petróleo

Com base na teoria orgânica da origem do petróleo, o mesmo deverá ser encontrado com maior probabilidade nas áreas em que, no decorrer de diferentes eras geológicas, houve deposição de rochas sedimentares e acumulação de restos orgânicos. Fica, então, praticamente excluída a possibilidade da presença de petróleo nas rochas ígneas e metamórficas, porém, a confirmação só é possível com a perfuração.

1.4.4 A Prospecção do Petróleo

Antigamente, em certas regiões dos EUA, a presença de água era muito rara e na sua busca foi perfurado o primeiro poço de petróleo (1859). Mas foi apenas na segunda metade do século XIX que o petróleo começou a ser aproveitado industrialmente em Tittusville pelo Coronel Edwin L. Drake. O poço tinha a profundidade de 21 metros e foi perfurado por uma broca que perfurava pelo sistema de bate-estaca. Sua produção era de 19 barris (3 metros cúbicos/dia).

Uma das primeiras utilizações do petróleo foi como combustível, principalmente na iluminação, substituindo o óleo de baleia. Como era muito inflamável, o petróleo passou a ser refinado em alambiques, obtendo-se assim, o querosene. Com a invenção dos motores de combustão e a diesel (1887), as frações do petróleo que eram desprezadas, passaram a ter novas aplicações. Hoje, a exploração do petróleo se processa em bases científicas. A Geologia utiliza-se de ciências auxiliares, como: estudo das rochas no



tempo e no espaço de sua origem; estudo dos microrganismos fósseis; estudo minucioso das rochas e mapeamento aéro-fotográfico, além dos métodos geofísicos e geoquímicos. Mais atualmente, esses estudos são facilitados pelo emprego da computação eletrônica.

No Brasil, apesar de as primeiras concessões terem sido outorgadas pelo Imperador em 1858, na Bahia, e da primeira perfuração ter sido realizada no final do século XIX em Bofete-SP, foi somente a partir de 1919 que as atividades de perfuração em nosso país se tornaram mais freqüentes e um pouco mais organizadas, porém ainda com escassos recursos e equipamentos simples. Finalmente, em 1939, na localidade de Lobato, na Bahia, os esforços dos pioneiros foram recompensados: surgia petróleo pela primeira vez no território brasileiro. Começava a nascer a indústria nacional do petróleo. As perfurações prosseguiram em pequena escala, até que, em 1953, foi criada a Petrobras. Começava, então, um trabalho intenso para desenvolver nossa indústria petrolífera. As pesquisas multiplicaram-se em diversos locais das bacias sedimentares brasileiras. Primeiro em terra, depois no mar, o Brasil começou a produzir petróleo para atender às suas necessidades de combustíveis e outros derivados. Os trabalhos de exploração prosseguem ainda hoje, cada vez mais intensos, com o objetivo de tornar o país um grande produtor de petróleo. Verdadeiras ilhas de aço procuram petróleo no fundo do mar. Depois que sai dos poços, em terra e no mar, o petróleo é transferido por oleodutos ou por navios petroleiros até os terminais marítimos. Do terminal, que é um porto especial para carga e descarga de petróleo e derivados, o petróleo é transportado para as refinarias, onde será transformado em gasolina, diesel, gás, óleo combustível, lubrificantes, asfalto e muitos outros produtos.

1.4.5 Perfuração

O primeiro método de perfuração consistia em escavar a terra. Para alcançar maiores profundidades, o método mais rápido de perfuração é o rotativo.

Em geral um poço é perfurado verticalmente. Pelo método rotativo, a coluna de perfuração, tendo na ponta uma broca, vai penetrando no solo. Em determinados intervalos retiram-se amostras que vão sendo analisadas no decorrer da operação.



Algumas vezes a perfuração é feita de maneira direcional para debelar um incêndio ou controlar o jorro de petróleo.

A 4000 metros de profundidade, em camadas de rochas sedimentares, o poço sofre uma pressão de mais de 400 atmosferas (400 kg por cm²). Para equilibrar a pressão interna com a externa, é injetada no poço uma mistura especial de lama, argila e água - que vai sendo despejada à medida que a sonda se aprofunda.

A imagem de um poço jorrando explosivamente já é retrato do passado.

Para os trabalhos de perfuração exploratória no mar, são empregadas unidades perfuradoras que podem ser do tipo submersíveis, auto-eleváveis (ambas com apoio no fundo do mar), semi-submersíveis e flutuantes^[45-47].

1.4.6 Tipos de Petróleo

Saturados: Neste caso, as moléculas contêm quantidade de átomos de hidrogênio suficiente para saturar os átomos de carbono.

- Parafínicos (cadeias retilíneas com ligações simples)
- Naftênicos (cadeias fechadas com ligações simples)

Insaturados: Neste caso, as moléculas não contêm quantidade de átomos de hidrogênio suficientes para saturar os átomos de carbono.

• Aromáticos (cadeia fechada, apresentando ligações duplas e simples alternadas, ou seja, núcleo benzênico).

- Diolefinas (cadeias retilíneas com duas ligações duplas).
- Acetilênicos (cadeias retilíneas com ligação tripla) .

Classificados, usualmente, segundo a base, os petróleos podem ser parafínicos, aromáticos, naftênicos ou mistos. Os petróleos brasileiros têm sido, predominantemente, de base parafínica.

☞ - *Americano* (EUA e BRASIL) parafínicos: rico em hidrocarbonetos da série alcanos

☞ - *Cáucaso* (URSS) cicloparafínicos: rico em hidrocarbonetos da série dos cicloalcanos

☞ - *Indonésia* (BORNÉU) benzênicos: rico em hidrocarbonetos da série dos aromáticos



1.4.7 Refino do Petróleo

O refino do petróleo constitui-se da série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para obtenção de produtos determinados. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e industrializá-las, transformando-as em produtos vendáveis.

O objetivo inicial das operações na refinaria consiste em conhecer a composição do petróleo a destilar, pois são variáveis a constituição e o aspecto do petróleo bruto, segundo a formação geológica do terreno de onde é extraído. Há tipos leves e claros como a gasolina, outros marrons, amarelos, verdes; alguns pretos e outros, ainda, verde-escuros.

Na refinaria, o petróleo é recolhido aos tanques de armazenamento após ser transportado por via marítima ou terrestre e depois de ter percorrido, às vezes, milhares de quilômetros. Compete aos laboratórios a avaliação do petróleo a ser destilado, bem como a indicação da possibilidade de obtenção dos derivados. Diversas são as refinarias, no entanto, com unidades de processamento projetadas para refinar uma espécie definida de petróleo. Assim, muitas vezes, acentuada variação de viscosidade ou maior ou menor teor parafínico poderão acarretar distúrbios no funcionamento dessas unidades e mesmo posterior paralisação. A primeira etapa do refino consiste na destilação fracionada que é feita na Unidade de Destilação Atmosférica, por onde passa todo o óleo cru a ser refinado (Figura 7).

O óleo pré-aquecido penetra na coluna ou torre de fracionamento que possui uma série de pratos. O petróleo aquecido sobe pela coluna e à medida que vai passando pelos pratos sofre condensação, separando-se em diversas frações, como gás natural, gasolina diesel, querosene, nafta, entre outros^[45-47].

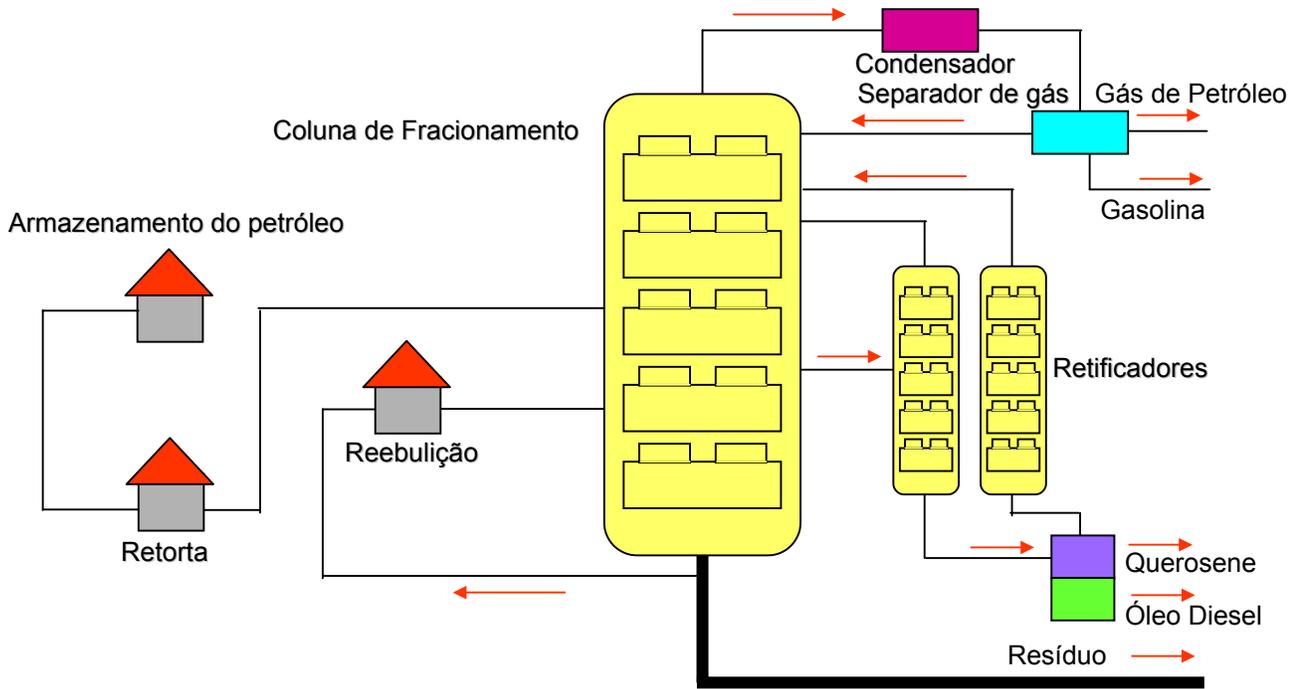


Figura 7: Unidade de Destilação e Refino de petróleo.



1.5 Combustíveis Derivados do Petróleo: GASOLINA

De modo geral denomina-se combustível qualquer substância cuja combinação química com outra seja exotérmica. Condições de baixo preço, a existência na natureza ou o processo de fabricação em grande quantidade limitam o número de combustíveis usados.

A gasolina é um combustível formado por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, derivados do petróleo. Além de ser utilizada como combustível em motores de combustão interna, é também usada como solvente, na indústria, para óleos e gorduras. Originalmente, a gasolina era um subproduto indesejado da indústria de refinamento de petróleo que estava interessada principalmente no querosene. As refinarias desprezavam toda a gasolina obtida. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi logo eleita como a melhor opção para combustível, devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e sua compressibilidade. A energia liberada na combustão da gasolina é a responsável pelo movimento do motor. Por ser volátil, a gasolina mistura-se facilmente com o ar no carburador, gerando um gás muito inflamável, que explode no cilindro. A compressibilidade, também conhecida como fator "antiknock" permite que o pistão percorra um trajeto maior, no cilindro, a cada ciclo.

Inicialmente, a gasolina obtida pela destilação do petróleo era simplesmente a fração mais volátil do petróleo. Após algum tempo, outras técnicas surgiram, numa tentativa de aumentar o rendimento desta extração. Um deles é o craqueamento, que consiste numa quebra de moléculas maiores, também presentes no petróleo, em outras menores, que pertencem à fração da gasolina. O craqueamento térmico foi utilizado até 1937, quando químicos de catálise inventaram o craqueamento catalítico, método muito mais econômico e eficaz.

Outros métodos incluem: a polimerização, que é a conversão de olefinas gasosas, tal como propileno e butileno, em moléculas maiores, dentro da faixa da gasolina; a alquilação, um processo que combina uma olefina e uma molécula como isobutano e a isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para os de cadeia ramificada.



A gasolina é uma mistura bastante complexa, com mais de uma centena de diferentes hidrocarbonetos. A maioria é saturado (somente com ligações simples) e contém de 5 a 12 átomos de carbono por molécula^[9,10]. A faixa de ebulição da gasolina utilizada em automóveis varia de 30 °C a 220 °C; nos aviões, a gasolina contém componentes menos voláteis, pois a pressão atmosférica nas alturas é menor e, portanto, a temperatura de ebulição também diminui. A densidade da gasolina é de 0,72 g/mL. Como é menor do que da água, é sempre a fase superior numa mistura heterogênea com esta.

Atualmente, estão à disposição dos consumidores brasileiros quatro tipos de gasolinas: comum, comum aditivada, premium e Podium™.

1.5.1 Requisitos de Qualidade da Gasolina

Para atender aos requisitos de qualidade, são especificados valores para determinadas características ou propriedades (curva de destilação^[47], por exemplo) da gasolina que permitem assegurar o correto funcionamento do motor. Estes requisitos são padronizados baseados nas normas ASTM^[48] e ABNT NBR^[49].

A gasolina adequada para os motores de combustão interna de ignição por centelha (ciclo Otto) deve apresentar as seguintes características:

- Entrar em combustão por meio da centelha da vela de ignição, de forma homogênea e progressiva, sem detonar, proporcionando bom desempenho do motor, sem ocasionar danos.
- Vaporizar-se completamente no interior da câmara de combustão, em mistura com ar, de forma a queimar-se completamente e com o mínimo de formação de resíduos (depósitos).
- Vaporizar-se suficientemente com o motor frio, enviando para o motor a quantidade necessária para partir sem nenhuma dificuldade.
- Não vaporizar excessivamente antes de alcançar o sistema de injeção, para não acarretar problemas operacionais na bomba de gasolina e no sistema de injeção, tais como interrupção de fluxo de combustível para o motor.
- Produzir o mínimo de resíduos por combustão e de depósitos por oxidação, para evitar entupimentos e danos às peças do motor.



- Apresentar aspecto límpido indicando ausência de água e depósitos.
- Não ser corrosiva para evitar desgastes do motor.
- Não formar quantidade excessiva de poluentes durante a queima para não produzir danos ambientais.
- Oferecer segurança e possuir baixo teor de produtos tóxicos.

Capacidade de Evaporação - A capacidade de evaporação da gasolina, denominada volatilidade, é determinada pelas seguintes análises de laboratório: pressão de vapor e curva de destilação. Essa capacidade de vaporização deve produzir as quantidades corretas de vapor do produto para atender as necessidades do motor, desde a partida até o seu completo aquecimento. Assim, a gasolina deve apresentar uma distribuição correta do conteúdo de frações leves, médias e pesadas de forma a fornecer as quantidades necessárias do produto, para que o motor funcione bem.

Pressão de Vapor - Ao aquecer uma substância, sua pressão interna, denominada pressão de vapor, aumenta até ultrapassar a pressão externa, no interior do equipamento onde está armazenada. Quando isso ocorre, se inicia a vaporização ou ebulição. Quanto mais baixa for a temperatura de início da vaporização, maior será sua pressão de vapor e maiores devem ser os cuidados para o manuseio do produto.

Curva de Destilação - A gasolina é composta de uma mistura com grande número de substâncias (hidrocarbonetos) classificadas como: leves, médias e pesadas, de acordo com seus pesos moleculares. Ao ser aquecida durante o processo de destilação, as substâncias vaporizam em temperaturas diferentes, gerando uma curva de destilação ou vaporização. Dentro desse intervalo de temperatura, são identificadas em porcentagem do volume total em teste. A correta formulação da gasolina contribui para que o veículo tenha adequada dirigibilidade.

Formação de Depósitos (Gomas) - A formação de depósitos no motor pode ser decorrente da existência de substâncias pastosas conhecidas como gomas (tipo verniz ou laca), que depende da presença de substâncias que se oxidam com maior facilidade na gasolina, e das condições de sua utilização. A goma é um produto com características diversas. É insolúvel na gasolina e de difícil vaporização. Normalmente gera resíduos que se depositam onde são formados, sem se deslocar. Portanto,



podem-se depositar no tanque, no sistema de injeção, na válvulas de admissão ou na câmara de combustão, causando problemas de desempenho^[50].

1.5.2 Parâmetros de Qualidade de Combustíveis

Os combustíveis automotivos são produzidos de modo a atender requisitos definidos de qualidade. Tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de atender a todas as exigências dos motores e permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis. Um conjunto de parâmetros e propriedades físicas e químicas determinam a qualidade de combustíveis derivados do petróleo (gasolina, Diesel, Querosene e Nafta). Atualmente, as análises dos parâmetros para a determinação da qualidade de um combustível são realizadas, utilizando-se como referência as normas e métodos ASTM (American Society for Testing and Materials) ou ABNT NBR (Normas Brasileiras). Um combustível deve atender a todas as especificações para estar em conformidade, e assim, ser considerado de boa qualidade. Os principais parâmetros analisados são: Número de octanas **MON** e **RON** (Motor Octane Number e Research Octane Number), Índice Antidetonante - **IAD** ($[(MON + RON)/2]$), Pressão de Vapor Reid (**PVR**), Número de Cetanas (Diesel), índice refrativo, Propriedades de Destilação (temperatura de destilação), Densidade, Ponto de Goma, Teor de Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos (**BTEX**), Teor de aromáticos e enxofre e Grau API (American Petroleum Institute)^[9,18,21,31,33].

As características de qualidade da gasolina e seus valores limites são aqueles regulamentados primeiramente pelo extinto Conselho Nacional do Petróleo (CNP) através da resolução nº 01, de 31 de janeiro de 1989 (Anexo C) e que constavam no quadro de especificações definido pelo CNP (Anexo D). Atualmente são regulamentadas pelos métodos de referência para análise de gasolinas definidos pela ANP e portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001 com valores de métodos de referência (anexo E). O anexo F apresenta os principais compostos químicos constituintes da gasolina tipo C^[1].



1.5.3 Métodos de Referência para Gasolinas

A seguir é apresentada uma breve descrição de algumas das características mais importantes previstas na especificação da gasolina, assim como seus significados e influência no funcionamento dos motores e no meio ambiente^[9].

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

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

III - Teor de enxofre: Indica a concentração total dos compostos sulfurosos presentes na gasolina. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto.

Nos veículos dotados de catalisador, quando a carga de material catalítico não é adequada ou quando não está devidamente dimensionada, o enxofre pode levar à formação de ácido sulfídrico (H₂S) que é tóxico e apresenta odor desagradável.

A análise é feita incidindo-se raios X em uma célula contendo amostra do produto. Neste teste, os átomos de enxofre absorvem energia de um comprimento de onda específico numa quantidade proporcional à concentração de enxofre presente na gasolina. (NBR 6563 / NBR 14533 / ASTM 1266)



IV - Destilação: A destilação, como dito anteriormente, é um dos testes que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade da gasolina (Figura 8). O teste é feito tomando-se 100 mL da amostra do produto que é colocado em um balão de vidro especial que, a seguir, é submetido a aquecimento para destilação em condições controladas.



Figura 8: Destilação automática.

Com esse aquecimento, o produto se vaporiza sendo, então, condensado e recolhido em uma proveta de vidro. Após essa operação, as temperaturas anotadas são corrigidas levando-se em conta as perdas que ocorrem por evaporação de pequena parte do produto e a pressão barométrica. Esse teste, além de ser usado no controle da produção da gasolina, pode ser utilizado para identificar a ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante, querosene etc. (NBR 9619)

V - Pressão de vapor Reid (PVR): Assim como o teste de destilação, a PVR tem como objetivo avaliar a tendência da gasolina de evaporar-se, de modo que, quanto maior é a pressão de vapor, mais facilmente a gasolina se evapora. Esse ensaio é utilizado, principalmente, para indicar as exigências que devem ser satisfeitas para o transporte e armazenamento do produto, de modo a evitar acidentes e minimizar as perdas por evaporação. (NBR 4149 / NBR 14156)

VI - Número de Octanas MON e RON (Octanagem da Gasolina): Todas as características da gasolina, estabelecidas em especificação, visam a garantir o bom funcionamento do motor, através de uma queima limpa e sem entrar em auto-ignição, com uma evaporação adequada, sem produção de resíduos ou goma e sem provocar corrosão^[51-57].

A característica “antiknock” (antidetonante) de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, que indica se a mistura combustível (gasolina + ar) não está explodindo muito rapidamente (antes do pistão chegar ao fundo do cilindro) é expressa em termos de “número de octanas”. Este número refere-se, na verdade, à quantidade relativa do composto **isooctano** (Figura 9), que é, dentre os compostos presentes na



gasolina, o que apresenta a maior compressibilidade e, também, um dos menores Flash-points (temperatura na qual o líquido já liberou vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar): apenas 2,2 °C.

A octanagem, também conhecida como índice de octanas ou número de octanas, mede a capacidade da gasolina resistir à detonação, ou a sua capacidade de resistir à compressão no motor sem entrar em auto-ignição, ou seja, antes do momento programado. Em outras palavras, a octanagem é uma escala arbitrária para medir a maior ou menor resistência da gasolina à compressão. Segundo essa escala, o n-heptano, que resiste pouco à compressão, tem octanagem zero e o isoctano (2,2,4-trimetil-pentano), que possui alta resistência a compressão, tem octanagem 100. Assim uma gasolina com índice de octanagem 80, queima como se fosse constituída por uma mistura de 20% de n-heptano e 80% de isoctano.

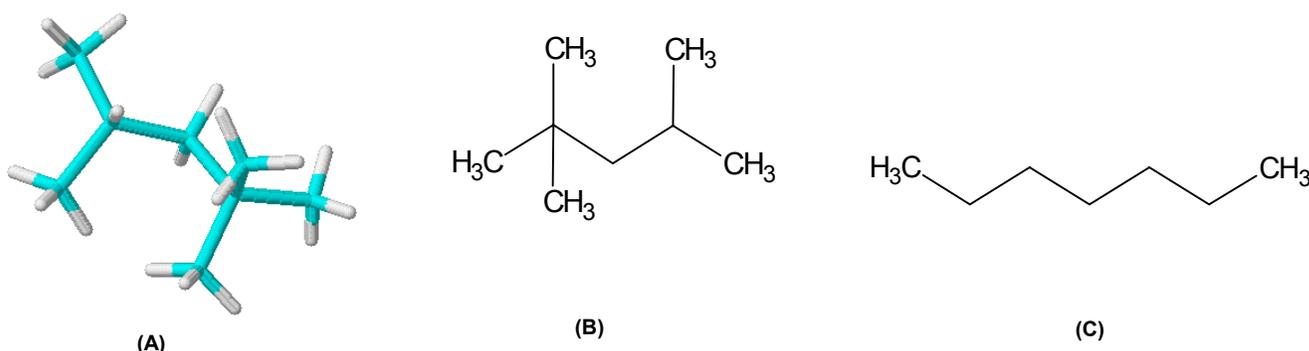


Figura 9: Molécula do Isoctano (A e B) e do n-heptano (C).

Uma gasolina com octanagem 91, como, por exemplo, a **Gasolina Premium** (Gasolina com 91 octanas), queima como se fosse constituída por uma mistura de 9% de n-heptano e 91% de isoctano.

A detonação precoce da gasolina, também conhecida como "batida de pino", leva à perda de potência e pode causar sérios danos mecânicos ao motor.

A octanagem da gasolina pode ser avaliada por dois métodos distintos: método Motor (MON) e método Pesquisa (RON). A média entre os dois métodos é conhecida como IAD ou Índice Antidetonante $(MON+RON)/2$.



Método MON (Motor Octane Number) ou Método MOTOR - ASTM D 2700

O método Motor (MON - Motor Octane Number)^[54] avalia a resistência da gasolina à detonação quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas, como acontece nas subidas de ladeira com marcha reduzida e velocidade alta e nas ultrapassagens (quando a aceleração é aumentada mesmo já estando o carro em alta velocidade).

O número de octano motor é o que é atualmente especificado para a gasolina brasileira contendo álcool etílico. O teste é feito em motores especiais (motores CFR-Cooperative Fuel Research) monocilíndricos de razão de compressão variável, equipados com a instrumentação necessária e montados numa base estacionária (Figura 10).



Figura 10: Motor (MON - RON)

Método RON (Research Octane Number) ou Método PESQUISA - ASTM D 2699

O método Pesquisa (RON - Research Octane Number)^[55] avalia a resistência da gasolina à detonação quando o motor está operando em condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que aquela avaliada pela octanagem MON, como ocorre por exemplo, ao arrancarmos o veículo em um sinal. O teste é feito em motores semelhantes àqueles utilizados para o teste da octanagem MON.

A octanagem RON não faz parte do quadro da especificação brasileira da gasolina automotiva dos tipos A ou C, constando, porém, do quadro de especificações da gasolina padrão.

Índice Antidetonante (IAD)

Quando se trata de definir a octanagem requerida pelos motores e que, conseqüentemente, deve ser atendida pelas gasolinas, alguns países, entre eles os EUA e o Brasil, em se tratando da gasolina Premium – adotam ao invés do número de octanagem MON ou RON, o índice antidetonante (IAD) como representativo do desempenho antidetonante do combustível. Mesmo assim, no Brasil ainda é comum referir o termo octanagem apenas à octanagem MON. Alguns países europeus adotam



a octanagem RON e outros o IAD. Para uma mesma gasolina, o RON tem um valor típico superior ao MON de até 10 octanas. Portanto, ao se comparar gasolinas de diferentes países é importante especificar se está sendo utilizada a mesma base (MON, RON ou IAD).

O que ocorre é que, dependendo do projeto do motor do veículo e das condições em que ele opera, o desempenho antidetonante do combustível pode ser melhor representado em alguns casos pela octanagem MON e em outros pela octanagem RON. Com o índice antidetonante (IAD), estima-se o desempenho antidetonante do combustível para um universo mais amplo de veículos, o que o coloca em vantagem em relação a octanagem MON ou RON, separadamente. O IAD é definido como a média entre as octanagens MON e RON, ou seja: $IAD = (MON + RON)/2$.

➤ *Octanagem Requerida pelos Motores à Gasolina*

No que diz respeito a octanagem necessária para o bom funcionamento dos motores é importante saber que, para cada projeto básico de motor, existe uma característica de resistência mínima à detonação requerida. O uso de uma gasolina com octanagem superior àquela para a qual o motor foi projetado não trará a ele nenhum ganho de desempenho. Já o uso de um combustível com octanagem menor do que aquela prevista no projeto, causará perda de potência e aumento do consumo de combustível, podendo até mesmo causar danos no motor.

No Brasil as gasolinas comum e comum aditivada possuem a mesma octanagem de 87 (IAD). Diferem entre si apenas pela presença de um aditivo, do tipo "detergente dispersante", que tem a função de manter limpo todo o sistema por onde passa a gasolina. Para diferenciá-las, as distribuidoras usam um corante, cuja cor pode variar de uma companhia para outra. A gasolina premium possui maior octanagem, 91, e pode ou não estar aditivada, a critério da Companhia Distribuidora que a comercializa^[9,56].

Existe também uma gasolina premium fabricada pela empresa Petrobras chamada Podium com octanagem de 95, que é utilizada inclusive por equipes de Fórmula-1^[9].

Os veículos fabricados no país até hoje têm os seus motores regulados para um número de octanagem MON igual a 82, que é o valor mínimo especificado para a



gasolina C (comum). Quanto aos veículos importados, esses são, originalmente, projetados para a octanagem do combustível do país onde são fabricados. Geralmente necessitam de uma gasolina de maior octanagem como a gasolina Premium que apresenta o índice antidetonante (IAD = 91, mínimo).



1.6 Destilação

Destilação é o processo de vaporizar o líquido para depois condensá-lo e recolhê-lo em um outro recipiente.

“Separar o puro do impuro”

Para os Alquimistas, esta era a finalidade da técnica de destilação.

Ainda no Brasil Colônia, o processo bastante conhecido e apreciado de destilação era largamente empregado. A aguardente de cana, produto obtido após a destilação do caldo de cana de açúcar fermentado, servia até como moeda para a compra de escravos (Figura 11).

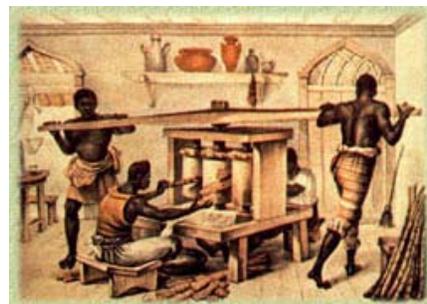


Figura 11: Destilação no Brasil Colônia

A destilação é até hoje, a técnica de separação mais importante e mais utilizada para a purificação de líquidos (Figura 12) ou identificação da composição química destilada. É um dos processos mais comuns nas indústrias químicas, indústrias farmacêuticas e pólos petroquímicos. O petróleo, uma mistura de líquidos orgânicos, é destilado e separado em diversas frações, de onde saem a grande maioria dos compostos aromáticos utilizados no laboratório, gasolina e o piche. O processamento do petróleo começa pela destilação, que permite a separação de diversas correntes, como GLP, nafta, querosenes, óleo diesel, gasóleos e óleo combustível. Algumas dessas correntes sofrem um processamento secundário para conversão em outros produtos. Outras passam por um tratamento para melhoria de suas características e atendimento das necessidades do mercado consumidor.

Quatro são os processos fundamentais de destilação:

- Destilação Simples
- Destilação Fracionada
- Destilação a Vácuo (pressão reduzida)
- Destilação por arraste de vapor

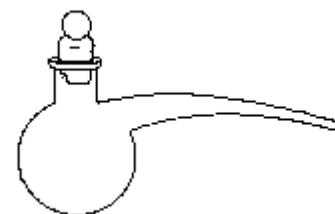


Figura 12 : Destilador simples antigo.

Num sistema clássico de refino, são as seguintes as principais fases do processamento do petróleo nas refinarias: destilação primária, destilação a vácuo, visco-redução, craqueamento térmico, craqueamento catalítico, reformação catalítica,



coqueamento retardado, hidrocraqueamento, desasfaltação a solvente, tratamento de derivados, produção de lubrificantes e parafinas.



Figura 13: Torre de fracionamento

A destilação atmosférica é o método empregado com a finalidade de separar o petróleo em seus grupos de hidrocarbonetos. Passa por esta fase todo o óleo cru a ser processado, em qualquer refinaria. O processo se realiza a pressão atmosférica, na torre de fracionamento (Figura 13), que possui uma série de pratos com borbulhadores, dispostos horizontalmente. O petróleo, proveniente dos tanques de armazenamento, é pré-aquecido e introduzido na torre de fracionamento.

Como a parte de baixo da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos tendem a subir e se vão condensando ao passarem pelos pratos, como no esquema abaixo (Figura 14). São recolhidos, como derivados da primeira destilação, gás, gasolina, nafta e querosene, principalmente. Essas frações são retiradas nas várias alturas da torre, mas ainda necessitam de novos processamentos para se transformarem em produtos finais ou servirem de carga para produção de outros derivados mais nobres. As frações mais pesadas do petróleo, que não foram separadas na primeira destilação, são retiradas pelo fundo da torre, na forma de óleo combustível ou de carga para a segunda destilação.

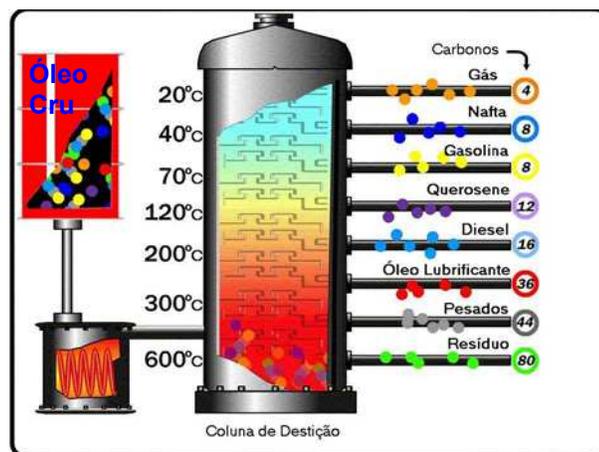


Figura 14: Frações em uma coluna de destilação de petróleo.



Na destilação a vácuo o resíduo da destilação primária será a carga para a destilação, recebendo mais calor. O sistema é mais complexo, mas segue o mesmo processo dos pratos que recolhem as frações menos pesadas (gasóleo), Estas frações deixam a coluna pela parte superior, sob a forma de vapor. Também são retirados da coluna líquidos em diferentes pratos. Restará a fração que fornecerá óleo lubrificante ou servirá de carga para a próxima etapa, o craqueamento catalítico. Na parte de baixo da coluna, é recolhido novo resíduo, que será usado para produção de asfalto ou como óleo combustível pesado.

A terceira etapa do refino consiste no craqueamento (do inglês to crack, quebrar), que pode ser térmico ou catalítico. O princípio desses processos é o mesmo: moléculas maiores são quebradas e transformadas em moléculas menores, com um tratamento a alta temperatura. O craqueamento térmico exige pressões e temperaturas altíssimas para a quebra das moléculas. O craqueamento catalítico utiliza um catalisador, substância que favorece a reação química, mas sem entrar como componente do produto. Já a visco-redução é um tipo de craqueamento realizado a temperaturas mais baixas. Tem por objetivo diminuir a viscosidade dos óleos combustíveis, assim como permitir maior rendimento de gasóleo, para posterior craqueamento e produção de gasolina. Este processo permite aumentar o rendimento de derivados leves e de maior valor, como a gasolina, a partir de frações pesadas.

Em muitas refinarias o processo termina aí, sendo os derivados pesados aproveitados como asfalto, principalmente. Em outras, tais derivados passam pelo coqueamento, no qual os resíduos, submetidos a determinadas condições de temperatura e pressão em reatores, são transformados no coque, que é vendido principalmente para siderúrgicas, agregando um valor muito maior do que teria o asfalto. Além disso, vários outros produtos secundários dos processos são reaproveitados e vendidos. Exemplos disso são o gás carbônico, vendido para indústrias de bebidas e o enxofre^[47].



1.6.1 Destilação de Gasolinas

A destilação segue as normas ASTM D 86 e NBR 9619 (Anexo E) e é um dos testes que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade da gasolina.

As características da destilação (volatilidade) dos hidrocarbonetos têm sempre um importante efeito na sua segurança e no seu desempenho, especialmente nos casos de combustíveis e solventes. A volatilidade é o determinante principal da tendência de um hidrocarboneto de, potencialmente, produzir vapores explosivos. É de importância crítica, também, tanto para a gasolina automotiva quanto para a de aviação, afetando partida, o aquecimento e a tendência ao bloqueio por vapor a altas temperaturas de operação ou em grandes altitudes, ou em ambas situações. A presença de componentes de alto ponto de ebulição, nestes e em outros combustíveis, pode afetar de modo significativo o nível de formação de depósitos sólidos de combustão. A volatilidade, porque afeta a taxa de evaporação, é também um fator importante para a aplicação de muitos solventes, particularmente para aqueles empregados em tintas. As especificações de produtos de petróleo geralmente incluem limites de destilação, para assegurar desempenho adequado em relação à volatilidade. Os valores são adotados em unidades SI e devem ser considerados como padrão^[49].

As normas de destilação foram estabelecidas como um método para a determinação das características de destilação de gasolinas naturais, gasolinas automotivas, gasolinas de aviação, entre outros combustíveis.

O teste é feito em um destilador onde a amostra é aquecida para destilação em condições controladas. Com esse aquecimento, o produto se vaporiza e o condensado é recolhido, medindo-se seu volume. Após essa operação, as temperaturas anotadas são corrigidas levando-se em conta as perdas que ocorrem por evaporação de pequena parte do produto e a pressão barométrica^[1,48,49].

São observadas as temperaturas quando recolhidos 10%, 50% e 90% de produto destilado e no ponto final de destilação (PF). Para estar em conformidade, a temperatura máxima de uma gasolina tipo C para cada faixa é de no máximo:

- 10 % de destilação → 65 °C
- 50 % de destilação → 80 °C



- 90 % de destilação → 145-190 °C

- PF de destilação → 220 °C

Esse teste, além de ser usado no controle da produção da gasolina, pode ser utilizado para identificar a ocorrência de contaminação por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante, querosene, além de etanol, etc. Esta contaminação pode ser verificada por uma alteração nas temperaturas de destilação para cada faixa de destilado recolhido. Compostos pesados, menos voláteis, necessitam de temperaturas elevadas para entrar em ebulição. Conseqüentemente, uma destilação que atinge temperaturas superiores a 65 °C para o recolhimento de apenas 10% de destilado, pode indicar a presença destas substâncias. Por sua vez, gasolinas que apresentam temperaturas muito baixas quando recolhido 10% de destilado podem indicar uma grande parcela de compostos leves em sua composição. Sendo assim, este teste é de fundamental importância na interpretação da possível composição química da gasolina e análise de fraude.



1.7 Aditivos da Gasolina

É possível, entretanto, aumentar o número de octanagem pela adição de aditivos. Um dos primeiros utilizados foi o tetra-etil-chumbo ou chumbo-tetraetila ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Este aditivo é capaz de retardar a combustão da mistura, mas foi proibido, na maioria dos países, na década de 1980, devido a sua extrema toxicidade e a poluição causada pela descarga de compostos desse metal na atmosfera.

Outro antidetonante famoso é o naftaleno ($\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$) que, quando puro, age satisfatoriamente e não causa danos. O problema está no uso da naftalina (naftaleno impuro), que contém cálcio e sua queima leva a formação de carbonato de cálcio, um sal insolúvel que se acumula nos cilindros do carro e prejudica seu desempenho.

Alguns aditivos foram produzidos com o objetivo de prevenir a formação de depósitos de sujeira no motor (moléculas detergentes), para evitar o congelamento no carburador, em dias frios (anticongelantes) e para reduzir a oxidação da gasolina e do motor (antioxidantes).

Nas últimas décadas, vários países, incluindo o Brasil, passaram a utilizar o “gasonol”, uma mistura de gasolina e etanol, no lugar da gasolina. A intenção é diminuir o impacto ambiental causado pela queima da gasolina, pois o etanol, além de melhorar a octanagem da gasolina, ainda é renovável e vem de plantas (cana-de-açúcar, batatas, grãos) que podem reabsorver o CO_2 liberado na queima do combustível.

No final do século XX a elevação dos preços do petróleo, e, por conseguinte os da gasolina, levou alguns países a misturar álcool anidro (etanol puro) à gasolina.

Essa mistura permite elevar a octanagem, o que dispensa a adição de chumbo tetra-etila. Na maior parte dos países, o álcool anidro é misturado na proporção de dez partes para noventa de gasolina, mas no Brasil o percentual desse componente é oficialmente estabelecido em 25%, sendo admitidas concentrações inferiores em função de dificuldades regionais de abastecimento de álcool.

Nessa proporção, o processo de corrosão torna-se mais acentuado e pode exigir que algumas peças dos carburadores sejam especialmente projetadas.

Uma alternativa possível para fabricantes e usuários de automóveis no Brasil é o uso do álcool hidratado (etanol misturado a quatro por cento de água), que exige



modificações mais radicais no projeto de motores, carburadores e sistemas de ignição e arrefecimento dos veículos.

Sua adoção no país resultou de considerações de natureza econômica e estratégica, particularmente pelo fato de serem renováveis as fontes de etanol, como a cana-de-açúcar, cereais e mandioca^[58].

Com o advento da utilização no país de veículos bi-combustíveis denominados *FLEX* (movidos à álcool ou gasolina), cresceu ainda mais a utilização do etanol como combustível automotor. Veículos *FLEX* possuem uma tecnologia que consiste na capacidade de um sistema reconhecer e adaptar, automaticamente, as funções de gerenciamento do motor para qualquer proporção da mistura de álcool e gasolina no tanque de combustível. O sistema distingue o álcool da gasolina através da quantidade de oxigênio que passa pelo escape, medida por um sensor de oxigênio, que, após cálculos realizados pela central de comando do motor determina qual é o combustível e ajusta o motor para as condições adequadas de trabalho.

1.7.1 Etanol como Aditivo em Gasolinas

Aditivos de combustíveis são compostos adicionados à gasolina ou outro combustível com os objetivos de melhorar a octanagem da gasolina, reduzir a emissão de poluentes (principalmente CO), atuar como anticorrosivos ou anticongelantes, dentre outras coisas. Devido a sua importância são considerados como parâmetros para a determinação da qualidade de combustíveis. Antigamente, o aditivo mais utilizado era o chumbo-tetraetila, adicionado à gasolina para melhorar sua octanagem. Devido aos problemas ambientais causados pela emissão de gases tóxicos no ambiente, este aditivo vem sendo substituído por novos aditivos menos prejudiciais ao ambiente, como os éteres Metil terc-butil éter (MTBE), Etil terc-butil éter (ETBE), terc-amil metil éter (TAME) e o etanol (EtOH), que é utilizado no Brasil para a melhora da octanagem da gasolina e diesel (em fase de testes).

Desde janeiro de 1992, a gasolina brasileira é isenta de chumbo. O Brasil foi um dos pioneiros na eliminação deste componente da gasolina.

As propriedades do etanol (como combustível) levaram ao desenvolvimento no Brasil, de motores a álcool e motores para a mistura álcool-gasolina. Até 1988, os



desenvolvimentos foram realizados pela indústria automobilística para sistemas carburados; atualmente, encontram-se disponíveis para todos os motores sistemas com injeção eletrônica.

O etanol é um excelente combustível automotivo: apresenta um índice de octanagem superior ao da gasolina e tem uma pressão de vapor inferior, resultando em menores emissões evaporativas. A combustão no ar é inferior a da gasolina, o que reduz o número e a severidade de fogo nos veículos. O etanol anidro tem poder calorífico inferior e superior a 21,2 e 23,4 megajoule por litro, respectivamente, contra 30,1 e 34,9 megajoule por litro da gasolina.

1.7.2 Teor de Etanol em Gasolinas

No Brasil é utilizada uma gasolina única no mundo, pois se trata de uma mistura de 75 a 80% de gasolina e 25 a 20% de álcool etílico (etanol). O teor de álcool na gasolina é objeto de Lei Federal, cuja especificação final é de responsabilidade da Agência Nacional do Petróleo - ANP. Conforme estabelecido primeiramente na Lei nº 8.723, de 28/10/93, e de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1002, da portaria nº 309 de 27 de dezembro de 2001, toda a gasolina brasileira deve conter $25 \pm 1\%$ de álcool etílico anidro. Esse teor pode, porém, variar de acordo com os estoques de etanol no Brasil ou por regulação econômica.

Atualmente, a gasolina que compõe esta mistura é produzida, em sua quase totalidade, pelas refinarias da PETROBRAS. A composição final da chamada gasolina brasileira, ou seja, a mistura de gasolina e álcool, é realizada pelas Companhias Distribuidoras, responsáveis também pela comercialização final do produto junto aos postos de serviço. Já o álcool é produzido a partir da cana-de-açúcar em diversas destilarias espalhadas pelo país.

No Brasil, o etanol é utilizado de duas maneiras:



- Como mistura na gasolina, na forma de 25% de etanol anidro, a 99,6° Gay-Lussac (GL) e 0,4 % de água, formando uma mistura denominada "gasonol" com o objetivo de aumento da octanagem da gasolina;

- Na forma de etanol hidratado, a 95,5° GL.

Nos outros países, as misturas de "gasonol" contêm tipicamente apenas 10% (ou menos) de etanol.

No Brasil, devido à adição do etanol as gasolinas são classificadas como:

- Gasolina A: produzida no país, importada ou formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao regulamento técnico.
- Gasolina C: é aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao regulamento técnico (Portaria 309/01 ANP Art. 2º)^[9].

As principais propriedades da gasolina e do álcool estão indicadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades e características dos combustíveis

	GASOLINA	ETANOL
Calor específico (kJ/kg)	34900	26700
Número de octanas (RON/MON)*	91/82	109/98
Calor latente de vaporização (kJ/kg)	376 ~ 502	903
Temperatura de ignição (°C)	220	420
Razão estequiométrica Ar/Combustível	14,5	9

* RON - research octane number, MON - motor octane number

1.7.3 Determinação do Teor de Etanol em Gasolinas

Devido a sua importância na composição final da gasolina brasileira, o teor de etanol é considerado um dos parâmetros de qualidade da gasolina^[59,60]. Atualmente o método padrão de determinação do teor de etanol é o teste da proveta baseado na norma brasileira NBR13992^[61]. Para fazer o teste, basta misturar uma parte de água e uma de gasolina em uma proveta (com no mínimo 100 divisões, para proporcionar uma leitura precisa), agitar e deixar descansando até que as duas fases se separem completamente. A fase superior é gasolina pura; a inferior é mistura de água e álcool. A fase de água e álcool irá sofrer um acréscimo de volume correspondente à fração de álcool na gasolina. A taxa de álcool deve ser, por força de lei, de 24 a 26 %. Porém,



este teste não é completamente eficaz, uma vez que adulterações com metanol ou outros álcoois passam despercebidas.



1.8 Tipos de Gasolina

Gasolina Comum, Comum Aditivada e Premium

As gasolinas são classificadas, mundialmente, de acordo com a sua octanagem.

São definidos e especificados, atualmente, pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, quatro tipos de gasolina para uso em automóveis, embarcações aquáticas, motos e etc.:

Gasolina automotiva tipo A: É a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação prevista. Este produto é a base da gasolina disponível nos postos revendedores.

Gasolina tipo A - Premium: É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de Naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) e que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela gasolina tipo A comum. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da gasolina C Premium disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda.

Gasolina tipo C: É a gasolina comum que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A. O teor de álcool na gasolina final atinge à faixa de 20 a 25 por cento em volume, conforme prevê a legislação atual. Esta gasolina apresenta uma octanagem no mínimo igual a 87 (IAD) (82 de MON).

Gasolina tipo C Premium: É a gasolina elaborada pela adição de 20 a 25% de álcool anidro à gasolina tipo A - Premium. Essa gasolina foi desenvolvida com o objetivo principal de atender aos veículos nacionais e importados de altas taxas de compressão e alto desempenho e que tenham a recomendação dos fabricantes de utilizar um combustível de elevada resistência à detonação o que no caso da gasolina Premium, é expresso pelo índice antidetonante (IAD) 91^[57,62].



Gasolina tipo C Aditivada: As companhias distribuidoras adicionam a uma parte da gasolina do tipo A, comum ou Premium, além do álcool etílico, produtos (aditivos) que conferem à gasolina características especiais. Nesse caso, a gasolina comum passa a ser comercializada como *gasolina aditivada*. A gasolina Premium, quando aditivada continua a ser denominada como gasolina Premium.

O aditivo multifuncional adicionado na gasolina possui, entre outras, características detergentes e dispersantes e tem a finalidade de melhorar o desempenho do produto. Testes efetuados em motores com a gasolina aditivada demonstraram que o aditivo contribui para minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como no coletor e hastes das válvulas de admissão. A gasolina aditivada pode receber um corante que lhe confere uma cor distinta daquela apresentada pela gasolina comum. Além destes tipos básicos existem os seguintes tipos de gasolina:

Gasolina padrão: É uma gasolina especialmente produzida para uso na indústria automobilística nos ensaios de avaliação do consumo e das emissões de poluentes como gases de escapamento e hidrocarbonetos (emissões evaporativas), dos veículos por ela produzidos.

As gasolinas comum e comum aditivada têm a mesma octanagem de 87 $[(RON + MON)*/2]$. Diferem entre si apenas pela presença de um aditivo, do tipo "detergente dispersante", que tem a função de manter limpo todo o sistema por onde passa a gasolina. Para diferenciá-las, as distribuidoras usam um corante, cuja cor pode variar de uma companhia para outra. Estas gasolinas, comum e comum aditivada, são indicadas para a maioria da frota circulante no Brasil.

A gasolina Premium possui maior octanagem, 91 $[(RON+MON)*2]$, e é equivalente às demais gasolinas Premium disponíveis no mundo. Pode ser utilizada em qualquer veículo, mas não trará nenhum benefício se o motor do mesmo não exigir este tipo de combustível. As gasolinas comum e comum aditivada possuem a mesma octanagem. A gasolina Premium pode ou não estar aditivada, a critério da companhia distribuidora que a comercializa.

A gasolina Podium[®] é uma gasolina de alto desempenho desenvolvida pela Petrobras e possui octanagem 95. É usada atualmente por uma equipe de fórmula 1.



As principais características que diferenciam a gasolina tipo C - Premium da gasolina C comum são: Maior IAD – Índice antidetonante (gasolina C - Premium: 91 mínimo; gasolina C comum: 87 em média) e menor teor de enxofre (gasolina C - Premium: 0,10% máximo; gasolina C comum 0,20% máximo).

A característica antidetonante da gasolina Premium produzida no Brasil apresenta uma performance no mesmo nível daquela existente na Europa e nos EUA. O que, basicamente, diferencia a gasolina brasileira da gasolina existentes nesses países é o produto oxigenado utilizado em sua composição: enquanto lá utilizam o MTBE, no Brasil, por força da legislação vigente, utiliza-se o Etanol Anidro, tanto na gasolina Premium quanto na gasolina comum.

Com o passar do tempo, as gasolinas sofrem um processo de oxidação natural, o que leva à formação de uma goma que, lentamente, vai se depositando no sistema de alimentação do veículo. O acúmulo desta goma acarreta aumento do consumo de combustível e mau desempenho do motor, podendo causar falhas em seu funcionamento, como entupimento dos bicos injetores, travamento da borboleta do carburador, além de outros problemas.

A adição deste "detergente" à gasolina é feita pelas companhias distribuidoras em proporções estabelecidas pelas mesmas no sentido de, efetivamente, promover a manutenção da limpeza do sistema.

Ao rodar com gasolina aditivada, os sistemas de alimentação dos veículos permanecerão mais limpos e em condições de bom funcionamento por mais tempo, diminuindo, assim, os gastos com consumo e manutenção do veículo^[10,62].



1.9 Emprego do NIR no Monitoramento da Destilação

A utilização da espectroscopia na análise de derivados de petróleo cresceu muito nos últimos anos, crescendo também a idéia de utilizá-la diretamente no processo, como em destilações de petróleo ou combustíveis^[63], nas torres de fracionamento ou reatores. Observa-se, hoje em dia, a melhoria no uso potencial da espectroscopia NIR para monitorar a destilação de combustíveis e petróleo. Este fator deve-se a instrumentação moderna, fácil uso, componentes ópticos não-restritivos, aliado a alta capacidade de armazenamento de dados em microcomputadores pessoais. Apenas alguns trabalhos no campo do infravermelho médio e distante informaram seu uso na avaliação da composição de frações de condensado gerada por destilação de combustíveis ou misturas de hidrocarbonetos^[28-29]. Porém, os procedimentos foram trabalhados de modo descontínuo; cada fração foi coletada e levada a um espectrômetro para aquisição de espectro.

A destilação é uma técnica de separação rotineiramente empregada na indústria ou laboratórios para isolar uma substância pura ou uma fração bem definida de constituintes de uma mistura baseada nos distintos pontos de ebulição das substâncias. Particularmente, a destilação é empregada como um procedimento padrão no controle de qualidade e na produção de combustíveis derivados do petróleo^[48-49]. Protocolo-padrão de destilação são empregados em destiladores comerciais automáticos para acessar a curva de destilação a um fluxo constante de condensado. Por exemplo, a curva de destilação de gasolina provê as temperaturas às quais a destilação inicia e termina, como também os pontos quando 10, 50, e 90 % em volume da amostra são evaporados. Faixas de tolerância para estes pontos de temperatura, refletindo grosseiramente faixas de massa molar e tipo de hidrocarboneto presente na gasolina ou diesel, são usadas para certificar a qualidade do combustível. A destilação também é empregada para a determinação das propriedades de processamento de petróleo, cuja real curva de destilação serve como um guia a indústria de refino de petróleo. Como dito anteriormente, a espectroscopia NIR está sendo intensivamente empregada na indústria de petróleo devido a sua capacidade de produzir informação sobre conteúdo de hidrocarbonetos. Mais especificamente gera um espectro de absorção que



resulta principalmente da presença do C-H presente em grande quantidade de combinações de hidrocarbonetos encontrados em um combustível obtido de petróleo. Por exemplo, a espectroscopia NIR foi usada na determinação de propriedades como MON, RON, e parâmetros^[53,64-67] de destilação, bem como para determinação do conteúdo individual de componentes de combustíveis^[68-70] ou até mesmo para análises de petróleo cru^[71,72].

Recentemente, o uso da espectroscopia NIR, no monitoramento da qualidade de solventes orgânicos recuperados dentro de uma planta de destilação foi descrito^[73]. Em termos de composição global, o NIR pode facilitar a distinção dos três tipos principais de ligações C-H existentes em hidrocarbonetos presentes em combustíveis, entre o linear, o ramificado, e C-H's aromáticos. Baseando-se nesta informação é possível, por exemplo, prever a composição de um condensado em termos de conteúdo para os principais tipos de C-H, considerando-se as características espectrais do primeiro e segundo sobretom de C-H, que ocorrem nas regiões espectrais de 1600 a 1900 e 1100-1300 nm, respectivamente. É claro que, se um aparato de destilação de alta eficiência é empregado e um composto puro pode ser isolado, seu espectro NIR e métodos quimiométricos, como métodos de reconhecimento de padrão, permitem uma identificação positiva do composto.

A mais importante melhoria instrumental considerada no monitoramento em tempo real de uma destilação é a alta velocidade de varredura dos espectrômetros modernos. Instrumentos baseados no uso de filtros óptico-acústicos sintonizáveis (AOTF) podem prover uma alta velocidade de varredura (6000 comprimentos de onda / s). Além da alta velocidade, provê também uma inerente precisão de comprimento de onda e repetibilidade que são fatores pertinentes considerando o processo de monitoramento.

Outro aspecto importante, relativo ao monitoramento em tempo real de uma destilação através da espectroscopia NIR, está na disponibilidade de modernas técnicas de quimiometria como análise de componentes principais (PCA). Esta técnica estatística multivariada pode ajudar na extração de informação e interpretação dos dados por condensação da informação multivariada em algumas novas variáveis. Aplicando-se esta técnica a um grupo de espectros NIR, podem ser facilmente observadas semelhanças e diferenças entre eles, em um gráfico onde os pontos que



representam cada espectro (*scores*) nos mais importantes componentes principais (PCs) é plotado. Os valores de *scores* são as coordenadas da amostra em cada componente principal. Amostras com *scores* semelhantes no primeiro e segundo PCs (que normalmente explicam a maior parte da variabilidade entre os espectros) apresentam espectros semelhantes, e como consequência são de composição similar (pelo menos em relação as substâncias presentes capazes de produzir espectros NIR distintos).

Estas características modernas de instrumentação de NIR e tratamento quimiométrico de dados não têm, contudo, sido exploradas para monitorar a composição de uma fração de condensado de uma destilação e, em particular, da destilação de petróleo ou produtos de petróleo.

A junção de informação espectral NIR com a capacidade da destilação para separar e concentrar as espécies dentro uma mistura complexa pode constituir uma ferramenta poderosa para melhorar a informação sobre amostras complexas como petróleo e derivados. As informações juntas podem abrir as portas para o desenvolvimento de métodos analíticos novos, utilizados, por exemplo, no controle de qualidade de combustíveis e para classificação de petróleo antes do processamento.



1.10 Funcionamento de Motores de Combustão

Para se entender melhor a necessidade de alguns testes analíticos que determinam a qualidade de uma gasolina, faz-se necessário o conhecimento prévio do funcionamento de um motor a combustão. Este item proporciona um entendimento melhor dos fatores que influenciam na qualidade de uma gasolina, tais como a determinação de parâmetros como o MON, RON e PVR.

O motor é um equipamento que transforma alguma forma de energia em energia mecânica. Quando se utilizam produtos combustíveis como gasolina ou álcool ele é classificado como motor de combustão interna por centelha, e para que haja um bom funcionamento do motor automotivo, é necessário que o combustível utilizado esteja de acordo com os parâmetros de qualidade exigidos pela legislação em vigor.

Os chamados motores de combustão interna, que equipam a maioria dos veículos de passeio, operam segundo os mesmos princípios e são denominados motores de quatro tempos ou motores de ciclo Otto. Nesses motores, a queima da mistura ar-combustível é efetuada no interior de uma câmara de combustão (cilindro), cujo arranjo mais comum é a disposição dos cilindros em linha^[74].

Esses motores aproveitam a energia da queima do combustível dentro de câmaras, que geram energia mecânica. Nestes motores, uma mistura ar-combustível é comprimida, e uma faísca (de uma vela, por exemplo) inicia o processo de queima. Durante a expansão dos gases há o deslocamento do pistão de cada cilindro, movimentando o veículo.

A gasolina é, talvez, o combustível mais usado em motores à combustão. Quanto mais eficiente a explosão, maior será a potência do motor.

Grande parte dos veículos automotores utilizam a gasolina como combustível de um motor de 4 tempos (Figura 15). A denominação de motor de quatro tempos é atribuída às quatro etapas necessárias para que o processo pelo qual o motor se movimenta ocorra:

- 1 . Influxo ou admissão – o combustível é injetado no pistão;
- 2 . Compressão – a mistura combustível/ar é comprimida;
- 3 . Explosão – ocorre a combustão da gasolina;
- 4 . Exaustão – os gases formados são expelidos.

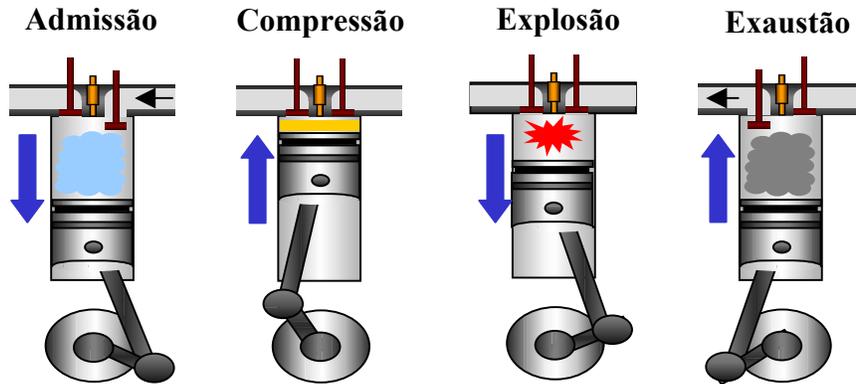


Figura 15: Funcionamento de motor 4 tempos.

No 1º tempo ocorre a admissão da mistura explosiva de gasolina e ar do carburador ou injetor para dentro do cilindro dotado de um pistão. O pistão movimentar-se para baixo e a mistura penetra por uma válvula para dentro do cilindro.

No 2º tempo ocorre a compressão da mistura explosiva com movimento ascendente do pistão até o ponto morto. O pistão sobe e comprime a mistura no interior do cilindro; as válvulas se encontram fechadas. O grau de compressão é dimensionado por um número, denominado taxa de compressão. Um veículo esportivo movido à gasolina possui um motor com alta taxa de compressão igual ou superior a 10:1. Isto significa que o motor comprime 10 vezes o volume inicial da mistura. Já um veículo de passeio tradicional, deve apresentar um motor com taxa de compressão em torno de 8:1. Essa taxa de compressão também varia de acordo com o tipo de combustível empregado, motores movidos a álcool combustível possuem uma taxa de compressão ao redor de 12:1, pois permitem uma maior compressão da mistura ar-combustível sem sofrer auto-ignição. Veículos *Flex* apresentam taxa de compressão intermediária.

No 3º tempo o êmbolo chega bem próximo a parte superior do cilindro, comprimindo ao máximo a mistura de ar e gasolina; a vela de ignição produz uma faísca elétrica, que provoca a combustão dos gases, que empurram o pistão para a posição inicial. A expansão destes gases gerados pela combustão da mistura ar-combustível impulsiona o pistão para baixo, realizando assim trabalho (movimento do motor).

No 4º tempo terminada a explosão, o pistão retorna à parte superior do cilindro, expulsando pela válvula de exaustão os gases formados pela combustão. Inicia-se então um novo ciclo.



A execução sincronizada dessas quatro etapas pelos cilindros, em tempos diferentes proporcionam o movimento contínuo do veículo.

A força com que os gases formados na explosão da gasolina empurram o pistão para a posição inicial determina a potência do carro e a regulação do motor.

Se determinada gasolina, porém, for sensível à compressão e explodir ao ser comprimida antes que o pistão atinja o ponto morto, o motor ficará desregulado, além de perder o sincronismo entre os quatro tempos no movimento, num fenômeno conhecido como “knocking” ou “batida de pino”. Então a qualidade da gasolina está diretamente relacionada a quanto essa gasolina pode resistir à compressão sem sofrer explosão ou também chamada octanagem da gasolina.

Como dito anteriormente, a gasolina deve entrar em combustão no momento certo, ou seja, sob ação da faísca da vela, no máximo de deslocamento do pistão durante a compressão. Gasolinas que possuem baixa octanagem ou adulterantes podem entrar em combustão antes do deslocamento total do pistão durante a compressão, causando uma alteração na frequência dos pistões e a chamada “batida de pino”. Alguns adulterantes podem, devido a sua alta volatilidade entrar em ignição por compressão antes mesmo da produção da faísca da vela, causando uma disritmia no deslocamento dos pistões do motor e conseqüentemente uma queda da potência do veículo. O mesmo ocorre com a adição de adulterantes de baixa volatilidade à gasolina que terão dificuldade de entrar em ignição e causarão os mesmos efeitos no motor.



1.11 Análise Quimiométrica

É importante observar que, devido à não especificidade das ocorrências espectrais na região NIR, é praticamente impossível se fazer uso quantitativo ou qualitativo desta técnica sem se valer do espectro total ou pelo menos de inúmeras medidas tomadas em um número de comprimentos de onda distintos. Os dados espectrais são tratados, atualmente, com o uso de técnicas quimiométricas que envolvem principalmente o uso de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), e Análise de Componentes Principais (PCA) e Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA).

A *Análise de Componentes Principais* (PCA) é um método matemático de tratamento de dados baseado em álgebra linear (Figura 16). O método é utilizado para transformação de dados complexos, com a finalidade de extrair informações relevantes do conjunto de dados e torná-las de fácil interpretação. Um novo conjunto de variáveis é constituído (Fatores, Componentes Principais, Autovetores, Variáveis Latentes) a partir da combinação linear das originais, criando assim novos eixos no espaço multidimensional que são ortogonais entre si e construídos em ordem decrescente da quantidade de variância que descrevem. O PCA tenta agrupar variáveis que estão altamente correlacionadas numa nova variável chamada componente principal (PC), criando um conjunto que contém apenas as informações importantes e descartando informações redundantes, diminuindo o número de dimensões exigidas. Assim, cada amostra acaba sendo representada por um ponto no espaço de dimensão **M** do qual é possível a extração de informações das amostras e de agrupamento de amostras que apresentem características semelhantes. É através da Análise de Componentes Principais que se determina a dimensionalidade do conjunto de dados.

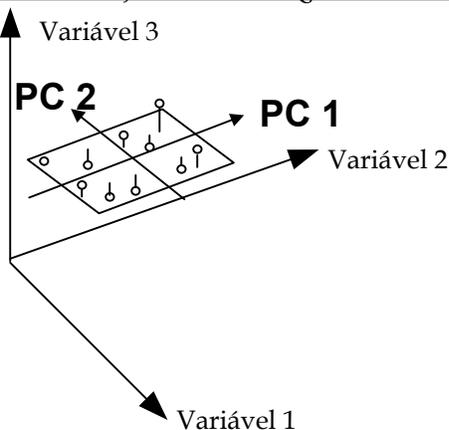


Figura 16: Primeira Componente Principal (PC 1) e Segunda Componente Principal (PC 2) em um espaço multidimensional.

SIMCA é um método quimiométrico probabilístico, paramétrico, que modela a localização das classes de amostras através do uso de componentes principais (Figura 17). O *SIMCA* é fundamentado na Análise de Componentes Principais (PCA). Para cada determinado agrupamento ou classe de amostras, é criado um modelo PCA que delimita uma região espacial multidimensional. Uma nova amostra pode ser classificada como pertencendo a uma das classes, quando possuir características semelhantes que a permitam ser inserida neste espaço multidimensional de um dos agrupamentos. Os métodos matemáticos utilizados no *SIMCA* estão baseados no cálculo da distância da amostra ao modelo, que é a variância residual para cada amostra da classe q (S_i) e da variância residual total (S_o) (equações 11 e 12). Então é aplicado um teste F (equação 13) para verificação da posição da amostra no modelo. Este valor é comparado com um valor crítico tabelado de F para um determinado nível de probabilidade e graus de liberdade, determinando a classificação ou não da amostra no modelo.

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M (res_j^q)^2}{(M - A)}} \quad (11)$$

$$S_o = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_q} \sum_{j=1}^M (res_j^q)^2}{(N_q - A_q - 1)(M - A_q)}} \quad (12)$$

$$F = \frac{(S_i^q)^2}{(S_o^q)^2} \frac{N_q}{(N_q - A_q - 1)} \quad (13)$$

Nas equações 11, 12 e 13, N_q é o número de espectros ou amostras utilizadas na classe de treinamento (q), A_q é o número de componentes principais utilizados no modelo da classe q , M é o número de variáveis, i e j representam os índices de



amostras e variáveis respectivamente. Amostras com um nível de probabilidade na faixa de 0,1 - 1,0 são classificadas como pertencendo ao modelo, enquanto que amostras com valores abaixo de 0,05 são classificadas como não pertencendo ao modelo e amostras com valores intermediários a 0,05 – 0,1 são consideradas como Outliers.

É considerado também na classificação por SIMCA o valor de Leverage da amostra (H_i) mostrado na equação 14, que é a medida de quão distante a projeção de uma amostra no modelo está em relação ao centro da classe modelada. Esse parâmetro reflete a influência que a amostra exerce sobre o modelo ou sua classe.

$$H_i = \frac{1}{I} + \sum_{a=1}^A \frac{t_{ia}^2}{t_a^T t_a} \quad (14)$$

A leverage de um objeto, uma amostra ou uma variável, descreve sua singularidade influencial na matriz X ou sua contribuição real para o modelo de calibração. Um valor de leverage perto de zero indica que a amostra correspondente ou variável tiveram importância muito pequena para o modelo de calibração. Onde I é o n^o de amostras, A é o n^o de componentes principais, a é o índice da componente principal, i é número da amostra, t_{ia} é o valor do *score* da amostra no componente principal a , e t_a é o vetor dos *scores* das amostras empregadas no modelo. O T da equação significa que o vetor de *scores* deve ser transposto.

O cálculo destas duas distâncias (F e H_i) é que determina a classificação de uma nova amostra. O SIMCA operado pelo Unscrambler fornece como resultado de uma classificação, uma tabela de onde são mostradas com asteriscos, as amostras que são classificadas e à que classes estas amostras pertencem. Ele também fornece como resultado possibilidades de gráficos, como o de S_i/S_o vs Leverage (H_i). No gráfico de S_i/S_o x Leverage (H_i), S_i/S_o é a distância relativa da nova amostra ao modelo (Desvio padrão residual) e H_i é a projeção da distância da amostra ao centro do modelo. A amostra é considerada como pertencendo à classe modelada se ambas as distâncias medidas S_i/S_o e H_i forem menores que um valor crítico de distância da classe modelada. O resultado é fornecido para cada classe separadamente. Quando uma nova amostra obtém valores de distâncias superiores aos valores estipulados para cada classe, a amostra é classificada como não pertencendo a nenhuma classe. Este tipo de



classificação é normalmente realizada a uma probabilidade de 95 %, ou seja, uma confiabilidade de 95 % de um resultado correto (Significância de 5 %).

Este valor da distância crítica da classe, delimitada pela linha no gráfico, é calculado a partir do teste **F** do SIMCA e possui um valor que depende do número de amostras e componentes principais da classe modelada. [75].

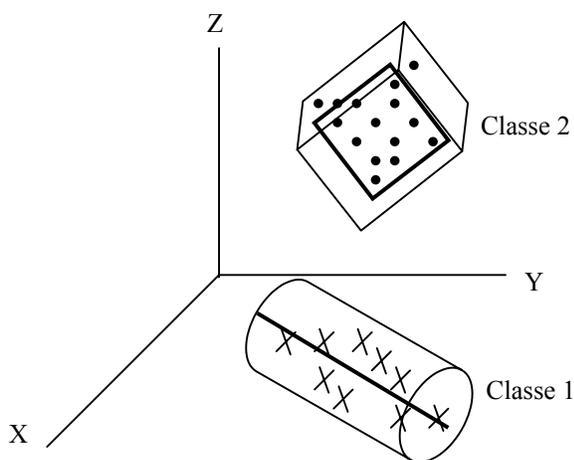


Figura 17: Modelo SIMCA de Classificação. As classes são modeladas de acordo com o número de componentes principais requerido.

A *Regressão por Mínimos Quadrados Parciais* (PLS), faz parte de um conjunto de métodos denominados de calibração multivariada. O PLS é um método de previsão de uma informação quantitativa **Y**, a partir de valores de medida **X** (como absorvância), via alguma função de transferência:

$$Y = f(X) \quad (15)$$

A calibração multivariada relaciona a matriz de dados das variáveis medidas ou matriz de resposta instrumental ou matriz de variáveis independentes (X_1, X_2, \dots, X_n) com uma matriz de dados de concentração ou propriedade **Y** denominado matriz de variáveis dependentes.

De maneira semelhante ao PCA, o PLS decompõe a matriz de dados **X** em componentes principais, relacionando-os com a matriz de dados **Y**, simultaneamente trocando informações entre matrizes até a composição do melhor modelo para a classe analisada. Ambos os modelos das matrizes **X** e **Y** procuram simultaneamente as variáveis latentes em **X** que predizem as variáveis em **Y** da melhor maneira.



Este método apresenta as vantagens de utilizar um maior número de variáveis latentes, simplificando o modelo e, pode ser usado em determinações simultâneas e em dados sem resolução ou na presença de interferentes. A Figura 18 mostra o ajuste do componente principal da matriz de dados X, de acordo com o vetor de concentração ou propriedade Y.

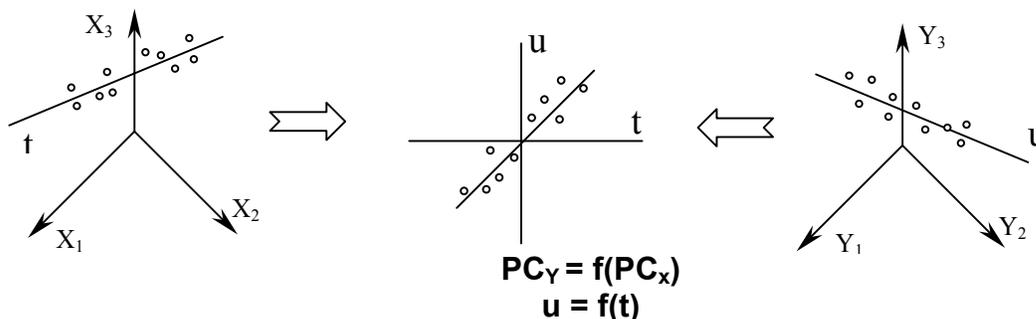


Figura 18: Ajuste do componente principal da matriz de dados X, correlacionado com o vetor de concentração ou propriedade Y na modelagem por PLS.

A quantificação de novas amostras por PLS é baseada em uma equação que relaciona os valores das variáveis de dados (X) com valores de concentração ou uma propriedade de interesse (Y). Quando relaciona apenas uma propriedade de interesse é denominado PLS1 e quando relaciona simultaneamente todas as propriedades de interesse é denominado PLS2. Na calibração, coeficientes ponderam a influência de cada uma das variáveis na relação com um valor de concentração ou propriedade. Essa equação, que atribui um coeficiente ou peso ao valor da variável com a concentração, é utilizada na previsão de novas amostras. Os coeficientes, definidos na equação de calibração para cada variável, são utilizados pela nova amostra que a partir desta equação, retorna o valor de concentração ou da propriedade da nova amostra.

A regressão baseada em PLS segue as etapas de calibração (na qual são utilizados os espectros de absorção das amostras do conjunto de calibração para a construção de um modelo matemático que melhor ajuste os dados espectrais aos valores de referência do parâmetro desejado); a validação interna (que avalia o erro de previsão de amostras que pertencem ao conjunto de calibração, também conhecida como validação cruzada); e validação externa (na qual se avalia o poder de previsão do modelo construído utilizando amostras externas ao conjunto ou que não participaram da



etapa de calibração. Esse conjunto de amostras é conhecido também como conjunto de validação).

A etapa de validação é extremamente importante, pois os resultados dessa etapa indicarão se o modelo construído é adequado ou não para efetuar a determinação do parâmetro desejado.

Para avaliar a qualidade do modelo matemático construído, são encontradas as estimativas dos erros de previsão das amostras do conjunto de calibração (validação interna) ou de um conjunto de amostras que não participaram da calibração (validação externa). A esse grupo de amostras externa dá-se o nome de conjunto teste. Utilizando-se esses valores é calculado o erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV) ou de previsão (RMSEP), como mostra a equação abaixo:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{ip} - y_{iR})^2}{n}}, \quad (16)$$

onde, y_{ip} é o valor estimado pelo modelo quimiométrico para o parâmetro da amostra i , y_{iR} é o seu valor de referência e n é o número total de amostras de validação ou previsão.

Valores baixos de RMSECV ou RMSEP podem indicar que o modelo construído é adequado para efetuar a previsão do parâmetro desejado de amostras desconhecidas, enquanto que altos valores sugerem que o modelo é de baixa qualidade. Na etapa de validação também é muito importante determinar o número de componentes, que também são conhecidos por fatores ou variáveis latentes, necessário para a construção dos modelos baseados no PLS, a correlação entre os valores previstos e medidos e o viés desses resultados.



2. *Objetivos*

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método que emprega a espectroscopia NIR acoplada a um sistema de destilação para a determinação da provável composição química de petróleo e seus derivados em tempo real, por atribuição de bandas de absorção no infravermelho próximo. O fracionamento da amostra possibilita a identificação das regiões espectrais onde ocorre absorção no momento em que se coleta o destilado. As informações geradas podem ser utilizadas na previsão de parâmetros de qualidade e na identificação da não conformidade em gasolinas.



3. Parte Experimental

A parte experimental deste trabalho foi realizada com a utilização de um Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo para análise de gasolina para a determinação de alguns de seus parâmetros de qualidade e monitoramento da sua destilação.

O espectrofotômetro NIR utilizado no projeto, da marca Brimrose modelo Luminar 2000 Dual Mode, foi financiado pela Fapesp como projeto para auxílio individual à pesquisa. Este espectrofotômetro é um dos mais completos do mercado, permitindo que todos os tipos de medidas (refletância, transfectância, transmitância / absorvância) possam ser efetuados. Extremamente rápido, é adequado aos propósitos do projeto de determinação de parâmetros de qualidade de gasolina em tempo real. Sua velocidade de aquisição de dados é essencial para a elaboração de bibliotecas extensas e que possam incorporar a maior variação possível de amostras. Um microcomputador faz o controle e aquisição de dados do instrumento.

3.1 Espectrofotômetro NIR Brimrose Luminar 2000 e Free space 2030

O Espectrofotômetro NIR Brimrose Luminar 2000 Dual Mode é, na verdade, composto por dois espectrofotômetros (Figura 19). O espectrofotômetro denominado Luminar 2000 é composto por uma fonte (lâmpada com filamento de tungstênio), um monocromador baseado em um filtro óptico-acústico sintonizável de TeO_2 (AOTF) com faixa espectral de 850 nm a 1800 nm, um detetor de Arseneto - Gálio - Índio e fibras ópticas para obtenção dos espectros nos modos absorvância, transmitância e transfectância. O outro espectrofotômetro denominado Free Space Luminar 2030 é acoplado ao Luminar 2000 e possui os mesmos componentes, exceção feita à faixa de atuação do AOTF de 1100 nm a 2400 nm e que não utiliza fibras ópticas para a obtenção dos espectros no modo refletância.

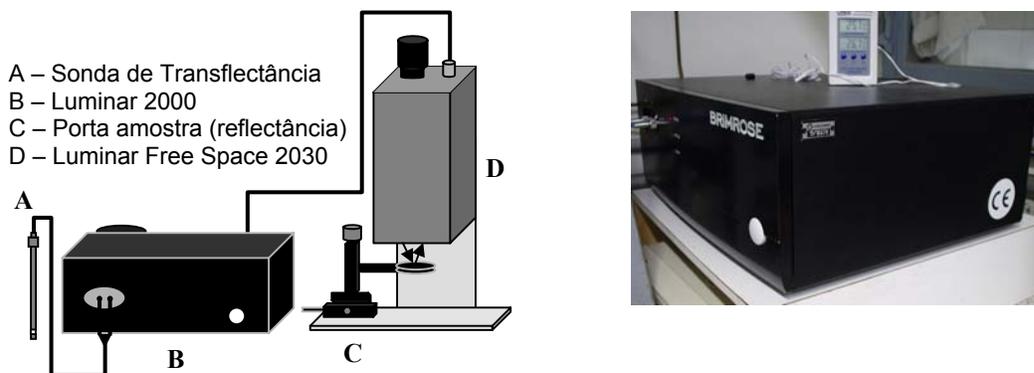


Figura 19: Espectrofotômetro NIR Brimrose Luminar 2000 e Luminar Free Space 2030.

3.2 Aquisição dos Dados - Parâmetros de Qualidade

Para a determinação dos parâmetros de qualidade (MON, RON, PVR, Densidade relativa e temperaturas de destilação), os espectros das gasolinas foram obtidos pelo espectrofotômetro Luminar 2000 através de uma sonda de transflectância com caminho óptico total de 1 mm em toda a faixa espectral (850-1800 nm) (Figura 20), onde o sinal proveniente da fonte de radiação e o sinal analítico proveniente da interação desta radiação com a amostra é transportado por fibras ópticas. Esta sonda é mergulhada na amostra e a luz emanada da fibra, atravessa o líquido, reflete em um espelho, atravessa novamente o líquido e retorna para a fibra. Este tipo de sonda é de fácil manipulação, permitindo sua introdução direta no frasco onde foi coletada a amostra, diminuindo, desta forma, a manipulação das amostras, evitando contaminação e, principalmente, a perda de espécies voláteis. A amostragem pode ser feita no próprio frasco da amostra, minimizando as perdas de substâncias voláteis.

Os espectros são médias de 300 varreduras na faixa espectral e levam 28 segundos para serem gerados, o que demonstra a rapidez de aquisição de dados do espectrofotômetro.



Figura 20: Esquema e foto da sonda de transflectância.



3.3 Aquisição dos Dados – Sistema de Destilação

A destilação de petróleo e gasolina foi feita em um sistema de destilação composto por um balão de 50 mL acoplado a uma coluna tipo Vigraux de 20 cm de altura por 2 cm de largura e a um condensador (Figura 21). Para cada destilação são utilizados 20 g de amostra. O condensado destilado é coletado em uma célula de vidro com capacidade para 150 μL na forma de **U** com diâmetro externo de 4 mm e interno de 3 mm e que possui um pequeno funil na parte superior que coleta o condensado na saída do destilador, onde, com o auxílio de fibras ópticas são obtidos os espectros no espectrofotômetro NIR Brimrose. Uma manta térmica faz o aquecimento constante do sistema de destilação utilizando 70 % da potência de um potenciostato para gasolinas e até 100% para destilação de petróleos. A tensão de saída do potenciostato com 70% de sua potência nominal é de 102 V e a resistência da manta é de 216 Ω , o que fornece uma potência real de 48,16 W (rms). Para 100% da potência nominal a potência real é 102,78 W (rms).

Os espectros foram obtidos em 3 segundos, com intervalos de 5 s entre espectros, totalizando 160 espectros ao final de uma destilação. Os espectros gerados são médias de 50 varreduras na faixa espectral (realizados nos 3 segundos do tempo de aquisição) e foram obtidos utilizando-se como referência (“background”) a própria célula de análise contendo CCl_4 .

A temperatura durante a destilação é medida com o auxílio de um termopar acoplado a um multímetro digital.

A obtenção dos espectros inicia-se juntamente com o acionamento da manta de aquecimento do sistema. Portanto, os primeiros espectros da destilação apresentam apenas absorção devida à célula de medida utilizada vazia e o número de espectros registrados depende da amostra e sua composição química.

O espectro de cada amostra, bem como o de substâncias puras, também foi obtido diretamente na célula de medida de vidro de 0,5 cm de diâmetro utilizando-se como referência (“background”) a própria célula de análise contendo CCl_4 (Exceção ao petróleo).

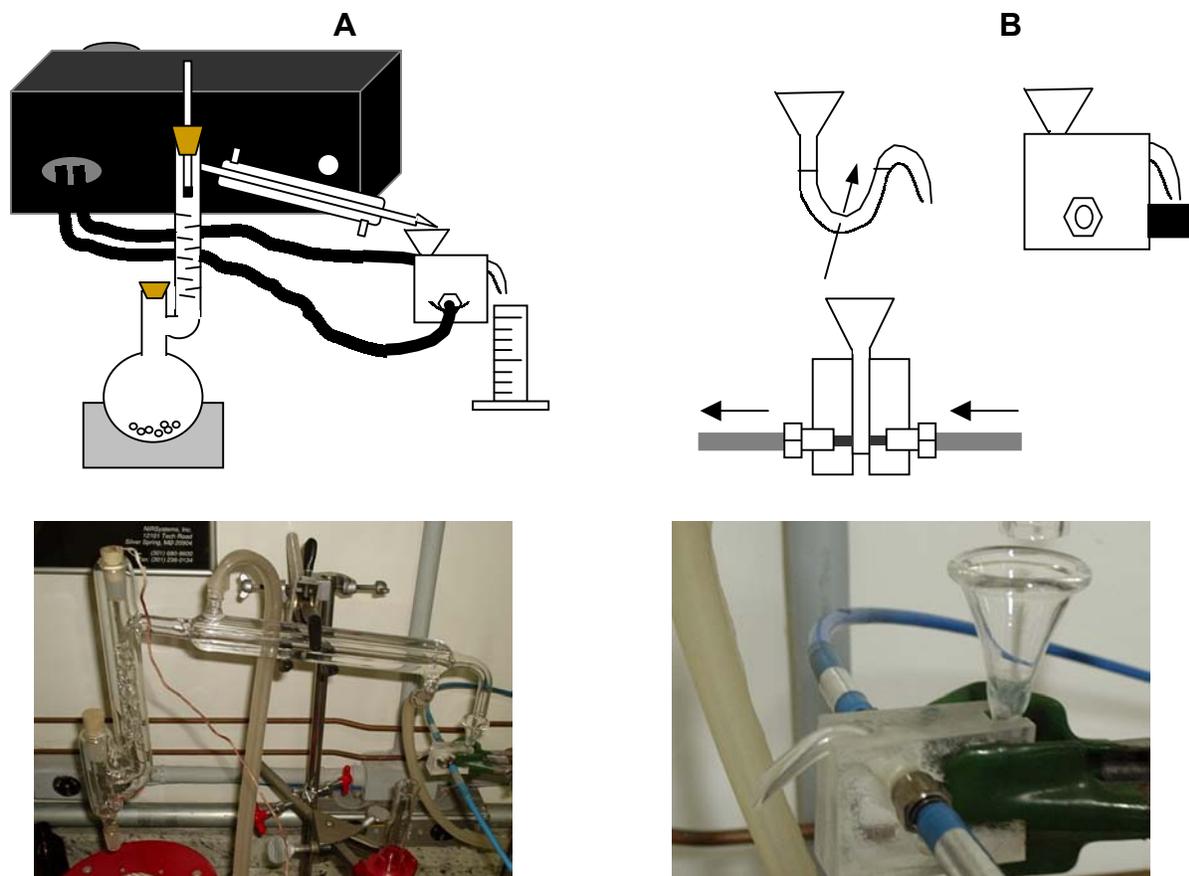


Figura 21: Esquema e fotos do sistema completo de microdestilação (A) e Célula para medida (B).

3.4 Amostras Reais e Preparadas

Para a determinação dos parâmetros de qualidade (MON, RON, PVR, Densidade relativa e temperaturas de destilação), foram utilizadas 313 amostras de gasolinas sintéticas gentilmente cedidas pela Braskem, Camaçari-BA. Porém, nem todas as amostras foram analisadas para todos os parâmetros estudados e, portanto, cada modelo construído para a determinação de parâmetros de qualidade utiliza um número diferente de amostras.

Para a determinação do teor de etanol em amostras de gasolina, foram preparadas, a partir de gasolinas tipo A (que não contém etanol), 80 amostras de gasolina em 8 concentrações diferentes com teores de até 40% (m/m) de etanol. Essas amostras foram divididas em dois grupos: 64 amostras para calibração e 16 para previsão.



Para a determinação dos teores de etanol e metanol simultaneamente em amostras de gasolina, foram preparadas 25 amostras (em duplicata, totalizando 50 amostras) de gasolina contendo teores de até 40% (m/m) de etanol e até 10 % (m/m) de metanol, em proporções pré-definidas. Para a calibração, foram utilizados os espectros das médias das 25 duplicatas. Outras 9 amostras foram utilizadas em uma previsão externa.

Para a destilação, foram utilizadas 258 amostras de combustíveis. As amostras de gasolina previamente analisadas foram cedidas pela Central Analítica da Unicamp. Dentre estas amostras encontram-se 151 gasolinas conformes (cujos parâmetros de qualidade se encontram em valores aceitáveis) e 50 não-conformes.

As amostras propositadamente adulteradas foram preparadas para conter 1%, 2%, 3% ,5% ,10% e 20% (m/m) de adulterantes, em gasolinas tipo C comum conformes contendo 25% de etanol. Os adulterantes utilizados foram Tíner, Tolueno, Hexano e Água Raz. Treze amostras foram preparadas a partir da adição de 5 até 60% m/m (de 5 em 5%) de etanol à gasolina A. Além desses, foram feitas destilações de outros combustíveis como Diesel, Querosene comercial (2 amostras), Querosene de aviação (JET A1) (3 amostras), Gasolina A (3 amostras), Gasolina azul (Avigas), e Álcool etílico hidratado carburante (AEHC) (10 amostras) e cinco amostras de petróleo bruto gentilmente cedidas pela refinaria do Vale do Paraíba (REVAP).

O Tíner (do inglês Thinner) é um solvente orgânico de composição variada dependendo do fabricante. Pode ser considerado uma nafta constituída por hidrocarbonetos alifáticos com destilação entre 150 e 210 °C e densidade 20/4 °C de 0,760 a 0,768. Pode conter álcoois (etanol, metanol, butanol, isopropanol), cetonas (acetona, MEC, MIC), acetatos alifáticos, tolueno, xileno e vários outros hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos. Um dos principais produtos comercializados é composto por hidrocarbonetos aromáticos, ésteres, glico-éteres, cetonas, álcoois (não contém Benzeno). Outro produto comercializado é composto por hidrocarbonetos aromáticos, ésteres, glicóis e cetonas.

A Água Raz apresenta como composição básica: hidrocarbonetos alifáticos e não contém benzeno. Uma das marcas comerciais apresenta 18% de aromáticos, 40% de naftalênicos e 42% de parafínicos.



A gasolina de aviação é uma gasolina de alta pureza e octanagem. Não contém etanol em sua composição, mas apresenta chumbo tetraetila como aditivo.

3.5 Tratamento dos Dados

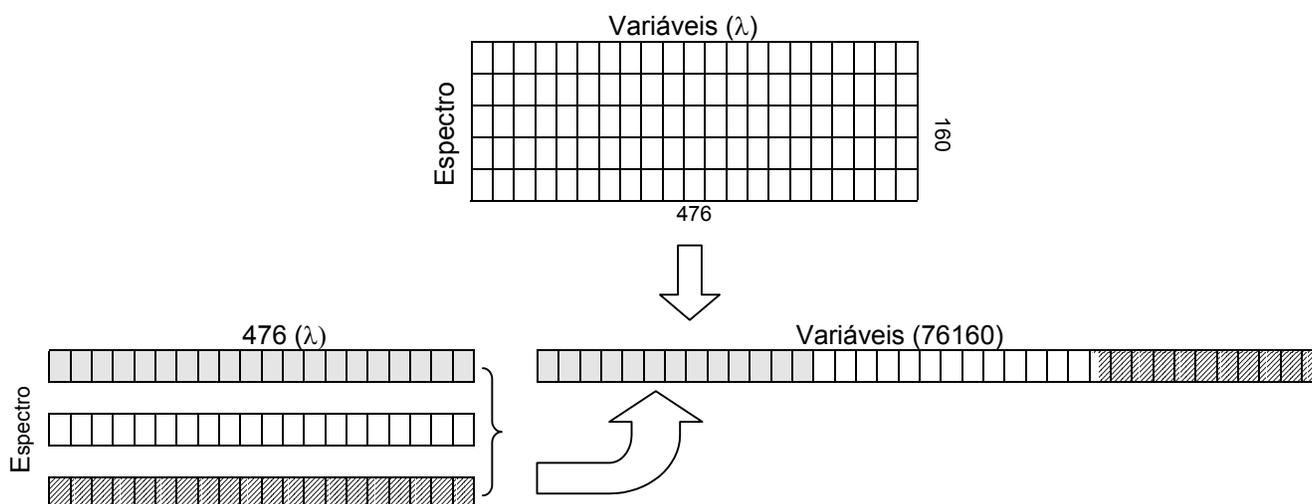
Para o tratamento de dados dos espectros coletados das amostras foi utilizado o programa quimiométrico *Unscrambler 7.5*. O programa *Unscrambler*[®] 7.5 da CAMO A.S.A., permite o uso de ferramentas quimiométricas tais como: Análise de Componentes Principais (*PCA*), técnicas de classificação como *SIMCA* (Soft Independent Modeling of Class Analogy) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*PLS*). Os espectros obtidos foram matematicamente convertidos à sua primeira derivada por alisamento Savitsky-Golay em 5 pontos e centrados na média.

3.6 Conversão de Informações Espectrais.

Para uma comparação segura e direta dos espectros de uma destilação, foram desenvolvidas e testadas várias técnicas de converter e agrupar os 160 espectros de uma destilação de forma a considerá-los representativos de uma única amostra.

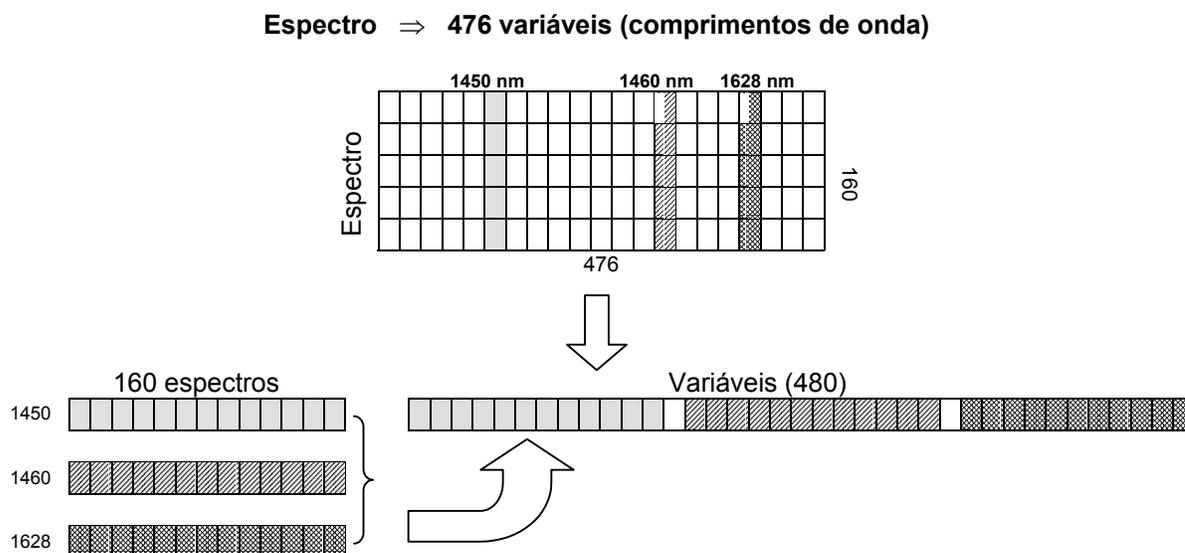
Desdobramento: Uma primeira técnica chamada de *desdobramento* consistiu em colocar em seqüência os 160 espectros, totalizando 76160 variáveis. Assim, estes 160 espectros antes separados no tempo passam agora, a representar uma amostra (cada 476 variáveis corresponde a 1 espectro).

Espectro \Rightarrow 476 variáveis (absorbância em comprimentos de onda)





Faixas: Outra técnica chamada de *Faixas* consistiu em escolher comprimentos de onda onde as absorções são máximas ou que podem conter diferenças espectrais entre as diferentes gasolinas. Foram escolhidos 3 comprimentos de onda: 1450 nm, 1460 nm e 1628 nm. As absorbâncias de cada um dos 160 espectros em cada comprimento de onda passam a ser as variáveis que representam aquela amostra. Foram feitos testes com as faixas separadas ou combinadas.



Scores: A principal técnica desenvolvida e utilizada para o tratamento de dados foi a conversão das informações espectrais dos valores de absorbância de cada espectro em *scores* nas cinco primeiras componentes principais de um modelo PCA. Estes *scores* servirão como variáveis de entrada para um novo modelo de análises de componente principais, que representarão a amostra de gasolina como um todo.

Todas as técnicas de tratamento de dados empregadas utilizavam os espectros na forma de sua primeira derivada da absorbância.

As mesmas técnicas de tratamento de dados foram também empregadas utilizando-se espectros de absorbância apenas submetidos a correção de linha de base.



3.6.1 *Conversão de Informações Espectrais para Scores.*

A técnica de conversão de informações espectrais para *scores* consiste na conversão dos espectros que compõem um conjunto de calibração em *scores* do primeiro ao quinto componente principal de um modelo PCA. Os *scores* obtidos neste modelo PCA servirão como variáveis de entrada para um novo modelo de análises de componentes principais, onde os *scores* obtidos representam as amostras de gasolina. Em resumo, os 160 *scores* obtidos numa primeira Análise de Componentes Principais representam os 160 espectros da destilação de uma gasolina e os *scores* obtidos em uma análise de componentes principais (ou PLS) posterior representam cada amostra de gasolina.

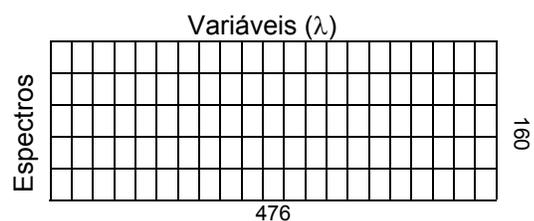
Na etapa de calibração transformam-se planilhas contendo 21600 espectros x 476 variáveis para 135 amostras (destilações) x 160 variáveis (*scores*).

No tratamento de dados foram utilizados os *scores* do primeiro ao quinto componente principal combinados de várias formas (em seqüência de componentes principais, combinando-se apenas dois componentes ou efetuando uma seleção de variáveis).

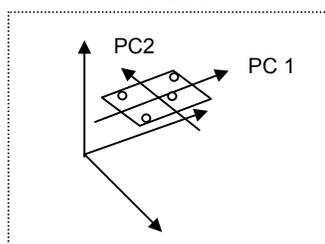
O esquema a seguir exprime de forma resumida a conversão de dados para *scores*:



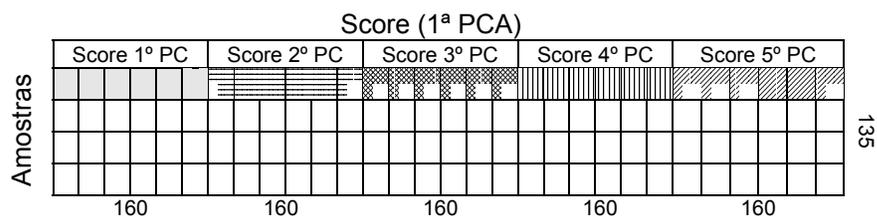
Espectro \Rightarrow 476 variáveis (comprimentos de onda)



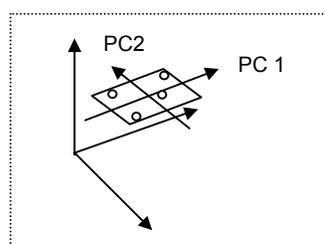
1ª PCA



Scores no x Componente Principal da 1ª PCA (Variáveis de entrada de novo modelo)



2ª PCA (ou PLS1)



SIMCA ou previsão quantitativa por PLS



As amostras usadas na previsão (amostras externas), como na calibração, apresentam 476 comprimentos de onda como variáveis. Para serem comparadas às amostras do conjunto de calibração na forma de *scores*, elas passam por um processamento matemático para a transformação de 160 espectros de uma amostra em *scores*.

Para uma matriz de dados tem-se $\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T$, onde X são os valores medidos, T é a matriz de *scores* e P são os *loadings* desta matriz.

Para se obter um *score* a partir de um espectro, subtrai-se deste espectro, ponto a ponto (a cada comprimento de onda), a média dos espectros das amostras de calibração (pois os espectros estão centrados na média). Posteriormente esta diferença é multiplicada pelos vetores *loadings* para cada componente principal do modelo PCA de calibração, como mostrado na equação abaixo.

$$(\text{Espectro} - \text{média}) \times \text{Loading (PC)} \quad (17)$$

Assim, os 160 espectros de uma destilação são convertidos em 160 *scores*, e os valores destes *scores* serão utilizados como variáveis na posterior previsão em classificações via SIMCA no modelo PCA ou previsões quantitativas via PLS.

Durante o projeto foi utilizado o programa *Excel* para a conversão de dados de espectros para *scores*.



4. Resultados e Discussão

4.1 Destilação Monitorada por NIR

A proposta principal deste trabalho é o monitoramento em tempo-real de destilações de petróleo e gasolina por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).

Este estudo teve por objetivo o estabelecimento, em tempo real, da relação das características espectrais de cada fração destilada com sua composição química, relacionar a destilação à determinação dos parâmetros que compõe a qualidade de combustíveis e posterior averiguação da possibilidade de identificação de adulterações^[63].

Sendo assim, a espectroscopia NIR poderia ser utilizada como ferramenta em análises reais e em tempo real, diretamente em processos ou torre de destilação para monitoração das frações recuperadas de destilado, a fim de se identificar a provável composição química do mesmo. Neste projeto foram destiladas e analisadas amostras de misturas comuns de etanol e tolueno, tolueno e hexano, petróleo e gasolinas tipo A e C.

Este monitoramento das frações destiladas foi realizado no sistema de destilação com o auxílio da célula com capacidade de 150 μ L de destilado acoplada a fibras ópticas conforme descrito na parte experimental. Os espectros iniciais da destilação correspondem apenas à célula vazia (não ocorrendo ainda a saída de nenhuma gota de destilado) e apesar de não conterem informação sobre as espécies químicas utilizadas, fornecem informações relevantes de repetibilidade do processo e marca um início, podendo indicar diferenças de composição química entre amostras. Uma amostra pode levar mais ou menos tempo que outra para apresentar frações destiladas, o que significa dizer que, quanto mais espécies voláteis apresentar, mais rápida será a saída destes compostos. Amostras voláteis fornecerão mais rapidamente frações destiladas (que apresentam absorção NIR) e, assim, aparecerão em espectros correspondentes ao início da destilação. Conseqüentemente, será obtido um número menor de espectros correspondente à célula vazia.

Antes de serem efetuadas as análises de petróleo e gasolinas através de destilação, foram realizados estudos preliminares com misturas binárias para



possibilitar uma melhor compreensão do comportamento do sistema de destilação e das possibilidades de separação efetiva de misturas.

A composição do vapor condensado depende do tipo de equipamento de destilação empregado. Uma coluna eficiente com uma alta relação de refluxo produzirá uma separação melhor entre componentes com pontos de ebulição próximos e pode levar até mesmo à identificação de uma fração que contém uma substância pura, se a eficiência de coluna prover o número adequado de pratos teóricos. Porém, este tipo de coluna requer um tempo grande de análise. Portanto, a escolha da coluna de destilação depende do interesse da relação resolução/tempo.

Devido a grande quantidade de informações geradas por experimento, faz-se necessário uma conversão de dados, transformando espectros em novas composições de variáveis que também serão denominadas de espectros, e que podem ser absorbâncias em pontos máximos, absorbâncias de cada espectro dispostas em seqüência ou valores de *scores* em componentes principais.

O aparato de destilação empregado no presente estudo foi construído com o intuito de efetuar uma destilação utilizando-se pequena quantidade de material e, se possível, assemelhando-se aos sistemas comerciais empregados para os testes-padrão de destilação feitos no controle de qualidade de gasolina e diesel combustível.



4.2 Destilação da Mistura Etanol-Tolueno

Diante da hipótese da formação de azeótropos do etanol com componentes da gasolina e para avaliar a capacidade de separação e identificação do sistema e da possibilidade da obtenção de frações puras dos compostos, foi feita a destilação de uma mistura binária contendo 50:50% (v/v) de etanol e tolueno que é capaz de formar azeótropos.

Como é sabido, o etanol representa 25% da composição de uma gasolina tipo C brasileira e pode formar azeótropos com diversos compostos presentes na gasolina (etanol-tolueno, etanol-benzeno, etanol-hexano, etanol-n-heptano), causando assim uma interferência na determinação de alguns adulterantes mais comuns da gasolina^[76-78]. Sendo assim, seu comportamento durante uma destilação deve ser motivo de estudo.

Os principais azeótropos formados por etanol e substâncias comumente encontradas na gasolina estão na Tabela 2.

Tabela 2. Composição da fração molar de azeótropos.

Azeótropo	Fração molar					PE (°C)
	Etanol	Tolueno	benzeno	n-hexano	n-heptano	
Etanol-tolueno	0,8095	0,1905	-	-	-	76,7
Etanol-benzeno	0,4483	-	0,5517	-	-	67,8
Etanol-hexano	0,3321	-	-	0,6679	-	58,7
Etanol-heptano	0,6675	-	-	-	0,3325	72,0

O benzeno forma um azeótropo com o n-heptano com ponto de ebulição de 80,05° C e fração molar de 0,9945 e 0,0055, respectivamente.

Etanol e tolueno, ambos P.A., foram misturados na proporção de 50% (v/v) e vinte e cinco mililitros dessa mistura foram destilados no sistema de destilação e 130 espectros do condensado foram obtidos. A Figura 22 corresponde aos espectros em duas dimensões (2D) na forma de absorbância (esquerda) e a direita aos espectros em duas dimensões convertido à primeira derivada. A Figura 23 esquerda corresponde aos espectros em três dimensões (3D) obtidos durante a destilação que contêm informação sobre os destilados (eliminando-se os espectros iniciais) e ao conjunto total de espectros, incluindo-se os espectros da célula vazia (direita).



A literatura apresenta o azeótropo formado entre o etanol e o tolueno como possuindo uma temperatura de ebulição de $76,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[78], mais baixa que a temperatura de ebulição do etanol puro, que é de $78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e do tolueno puro, que é de $110,63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[78,79].

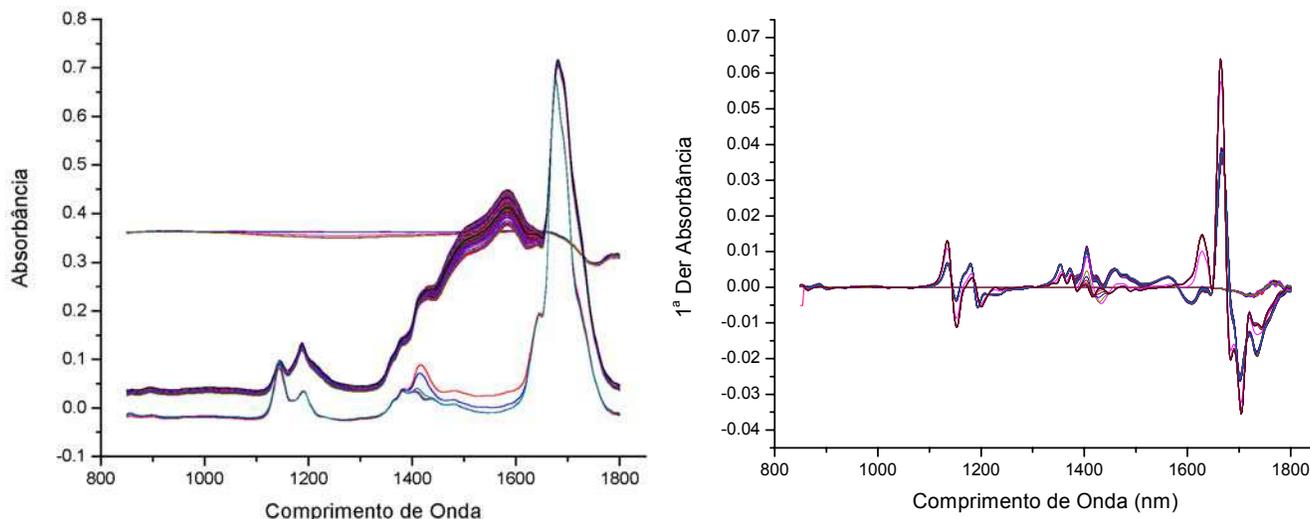


Figura 22. Todos os espectros de absorção da destilação da mistura de etanol e tolueno em gráfico bidimensional 2D (esquerda) e na forma de sua primeira derivada (direita).

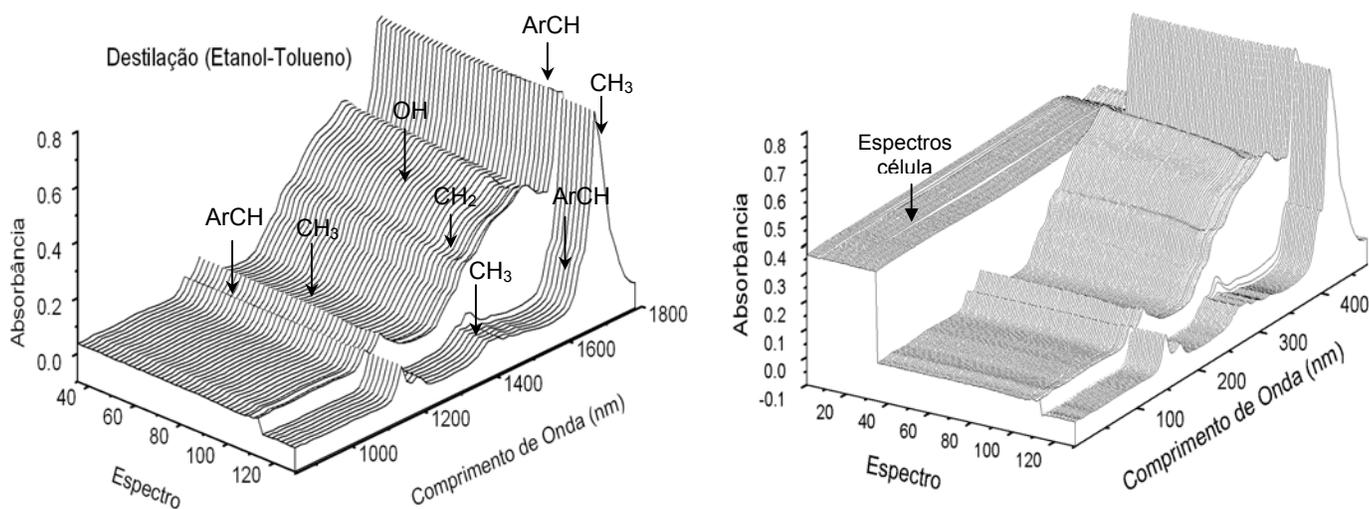


Figura 23. Espectros da destilação da mistura etanol-tolueno em gráfico tridimensional (3D) incluindo-se os espectros da célula vazia (direita) e em gráfico tridimensional (3D) com as bandas de absorção características (esquerda).

Os 34 primeiros espectros da destilação correspondem apenas à célula vazia. A partir do espectro 35 no início da destilação as características espectrais se mantêm, ocorrendo apenas uma variação brusca a partir do espectro 113. Isto se deve ao fato de existir apenas duas frações de destilado: a do azeótropo e do tolueno puro.



Espectros obtidos no início da destilação não apresentam apenas características de absorção de grupos presentes no etanol, principalmente o grupo OH. Eles apresentam, por exemplo, regiões de absorção em 1400 nm características de grupos aromáticos como os presentes na molécula do tolueno, confirmando-se, assim, a formação de azeótropos entre o etanol e o tolueno. É possível também a observação de pequenas variações espectrais causadas por uma variação na composição do azeótropo durante a destilação. Porém, estas só podem ser observadas utilizando-se técnicas quimiométricas, onde se verifica uma variação nos valores dos *scores*.

O experimento mostra que a composição do vapor no começo da destilação apresenta bandas espectrais entre 1420 e 1640 nm relacionadas às ligações O-H (1° sobretom), características de álcoois e, regiões de absorção espectral característica de compostos aromáticos como o tolueno em 1146, 1646 nm e 1676 nm, comprovando a presença do azeótropo. Há também o aparecimento de bandas de absorção intensas sobrepostas com máximo de intensidade em 1682 nm referente provavelmente às ligações C-H no primeiro sobretom de grupos C-H presentes no tolueno com sobreposição de bandas de absorção de grupos CH₃ presentes tanto no etanol quanto no tolueno na região de 1700 nm. A partir do espectro de número 113 as regiões de absorção são características apenas de compostos aromáticos como o tolueno, como fica evidenciado na Figura 23. Há um pequeno deslocamento das bandas de absorção em 1682 nm para 1674 nm referente a grupos ArC-H presentes apenas no tolueno. A localização em regiões mais energéticas do espectro é característica de compostos que apresentam anéis aromáticos em sua estrutura.

O etanol e o tolueno formam um azeótropo na proporção de 71% de etanol e 29% de tolueno (v/v) com um ponto de ebulição a 76,7 °C, e devido a sua composição química e frações molares, há o consumo de todo o etanol na formação do azeótropo, restando uma pequena quantidade de tolueno puro ao final da destilação.

Baseando-se nas frações molares de etanol e tolueno no azeótropo, a proporção de 50:50% (v/v) de etanol e tolueno apresenta um excesso de tolueno durante a destilação. O azeótropo é destilado antes do excesso de tolueno, como observado na Figura 24 no gráfico de *scores* obtidos na Análise de Componentes Principais (PCA) da destilação de etanol e tolueno, onde há apenas dois tipos de espectros: do azeótropo



formado e do tolueno, com *scores* produzidos por estes espectros formando um grupo com pequenas variações durante a maior parte da destilação.

Após a destilação completa do azeótropo, há uma variação brusca na temperatura da destilação, atingindo-se o valor de 110 °C. Os espectros subseqüentes passam a apresentar regiões características de grupos aromáticos presentes no tolueno.

Através de uma análise de componentes principais (PCA) foi possível a verificação do comportamento no primeiro componente principal (PC) mostrando uma variação lenta e contínua nos *scores* durante grande parte da destilação e uma mudança abrupta quando tolueno puro está sendo destilado.

Para a realização da PCA foram utilizados os 130 espectros obtidos na destilação adicionados de 5 espectros de etanol e tolueno puros e 5 espectros de uma mistura azeotrópica preparada no laboratório inserida diretamente na célula do sistema de destilação.

Dois PC's explicam 99% da variância dos dados. Baseado na Figura 24 torna-se possível a observação do agrupamento dos *scores* dos espectros finais da destilação com os espectros de tolueno puro e a separação dos *scores* do etanol puro. O espectro de tolueno puro medido diretamente na célula apresenta-se coincidente com os espectros de tolueno obtidos durante a destilação. O espectro de etanol puro ficou muito distante dos espectros da destilação, até mesmo dos iniciais. O não agrupamento do etanol puro deve-se ao fato de na destilação não serem obtidas frações puras do mesmo, confirmando as informações espectrais e teóricas das frações molares e a formação do azeótropo. Este fato era de se esperar, pois o etanol sairá completamente na forma de azeótropo, não sendo assim, obtidos espectros puros dessa substância. A aproximação, porém sem coincidência, do azeótropo formulado no laboratório pode estar relacionada ao preparo do mesmo que não reproduziu suas características nas condições da destilação, principalmente em relação à pressão ambiente.

Outra importante informação que comprova a formação de azeótropos entre o etanol e o tolueno é a curva de temperatura de destilação obtida (Figura 25). Esta curva da temperatura em função do espectro representa bem o comportamento de misturas azeotrópicas, com o aparecimento de um patamar de temperatura em torno de 77 °C (muito próximo do valor de ponto de ebulição do azeótropo) que permanece



praticamente constante durante grande parte da destilação e um outro em 110 °C (ponto de ebulição do tolueno) a partir do espectro 113.

O sistema proposto para monitoramento em tempo-real de destilações pode, devido aos dados apresentados, ajudar na otimização de protocolos de destilação e determinar os parâmetros para uma separação eficaz ou as propriedades da mistura destilada como, por exemplo, a formação de azeótropos. A composição de um azeótropo pode ser determinada facilmente através de calibração multivariada feita com o uso de misturas de referência preparadas com substâncias puras.

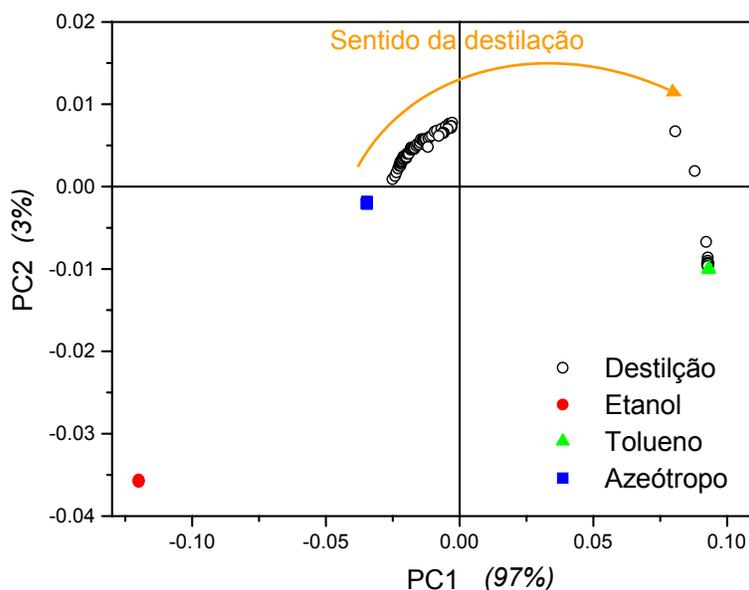


Figura 24. Gráfico de scores dos espectros obtidos na destilação de uma mistura etanol-tolueno 50:50%.

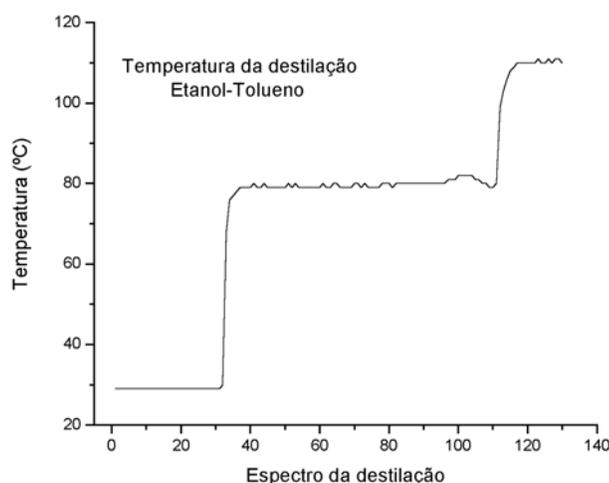


Figura 25. Curva de temperatura de destilação da mistura etanol-tolueno.



Para a mistura de etanol-tolueno, por exemplo, a inclusão de cinco espectros (obtidos dentro da célula de fluxo usada durante a destilação) de uma mistura cuja composição simula a do azeótropo no conjunto de dados da destilação, produz valores de *scores* de PCA para o primeiro e segundo componente principal, semelhantes aos *scores* obtidos para a maioria dos espectros do condensado no ponto de ebulição conhecido do azeótropo. Isto confirma a composição do condensado como sendo a do azeótropo.



4.3 Destilação da Mistura Hexano-Tolueno

Outro estudo realizado com uma mistura binária teve por objetivo a verificação da possibilidade de distinção entre compostos alifáticos e aromáticos e verificação da possibilidade da obtenção de frações puras dos compostos, avaliando-se a capacidade de separação e identificação do sistema. Foi realizada a destilação de uma mistura binária contendo 50:50% (v/v) de hexano, um hidrocarboneto alifático linear e tolueno, um hidrocarboneto aromático.

Espectros de hexano e tolueno puros e misturas de hexano e tolueno, ambos P.A., preparadas na proporção de 70% de hexano e 70% de tolueno e 50% de cada, foram obtidos. Vinte e cinco mililitros de uma mistura contendo 50% de cada substância foram destilados no sistema de destilação e 110 espectros obtidos. A Figura 26 representa os espectros bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) obtidos durante a destilação e a Figura 27 os espectros que contêm informações sobre as substância destiladas (eliminando-se os espectros iniciais da célula vazia). A literatura apresenta a temperatura de ebulição do hexano puro de 68,73 °C e do tolueno puro que é de 110,63 °C^[78,79].

Os 30 espectros iniciais da destilação apresentam informações apenas da célula vazia. Os espectros subseqüentes, obtidos logo após o início da destilação não apresentam apenas características de absorção de grupos presentes no hexano. Eles apresentam também regiões de absorção características de grupos aromáticos como os presentes na molécula do tolueno. Uma hipótese para tal fato é a de não ter ocorrido uma separação efetiva graças à baixa eficiência do sistema de destilação na separação destes compostos. Tal fato fica evidenciado nos espectros da Figura 27 onde se observam as transições entre espectros e as variações que ocorrem em algumas regiões do espectro.

A diferença entre os pontos de ebulição das substâncias puras é de 42 °C. Porém, apenas o final da destilação produz um condensado contendo tolueno puro, devido à ineficiência da separação do aparato de destilação empregado. A destilação inicia-se e os primeiros espectros com informação começam a sair a 73 °C. Esta temperatura gradualmente aumenta até atingir o valor de 110 °C. Os primeiros espectros já apontam a presença do hexano em altas concentrações no destilado. Durante um longo intervalo



de tempo, a temperatura do vapor aumenta lentamente e os espectros NIR do condensado mostram que ambos hidrocarbonetos estão sempre presentes no condensado, ocorrendo o aumento de um e diminuição do outro na composição do destilado durante a destilação.

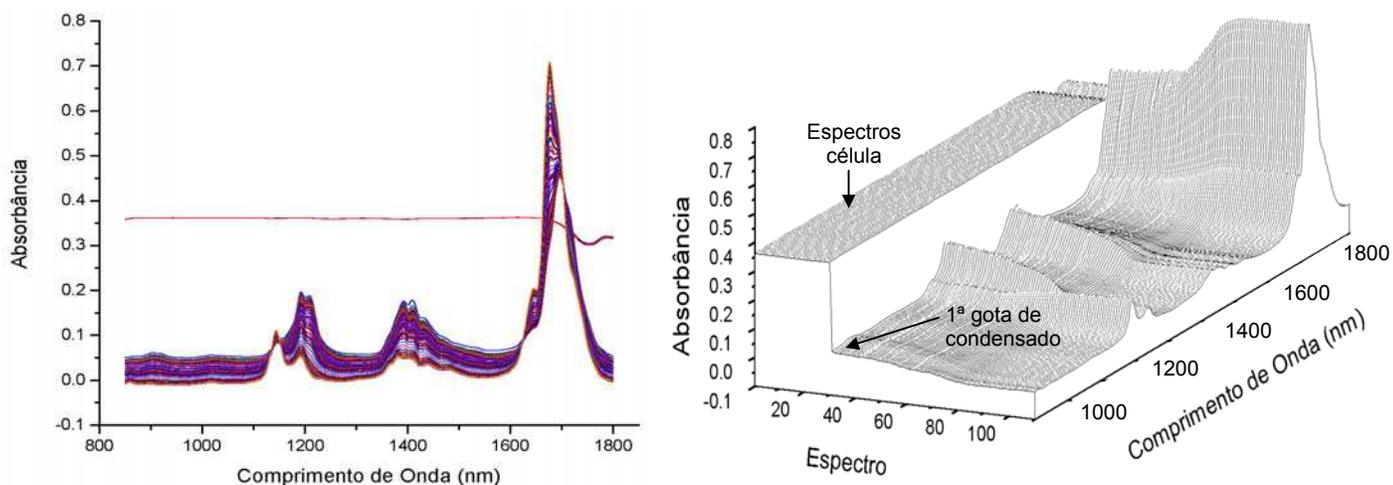


Figura 26. Todos os espectros da destilação da mistura de hexano e tolueno em gráfico bidimensional 2D (esquerda) e tridimensional 3D (direita).

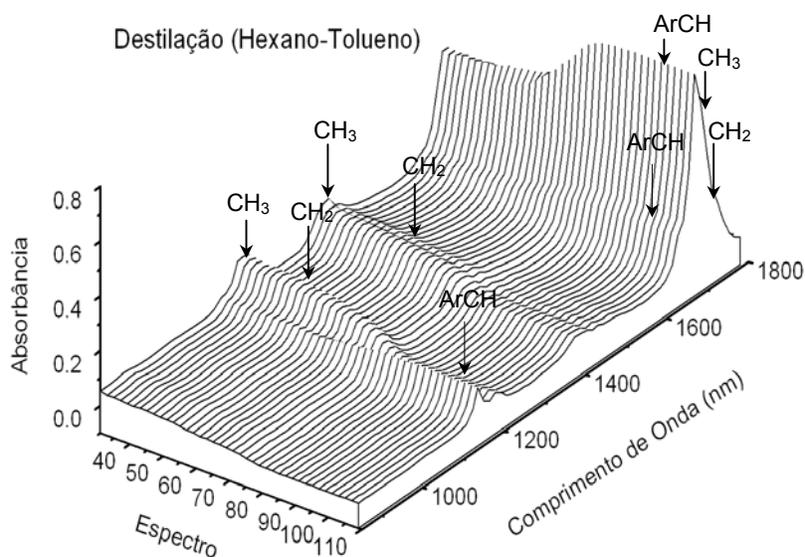


Figura 27. Espectros da destilação da mistura hexano-tolueno.

Em termos químicos, o experimento mostra que o vapor é, no começo da destilação, mais rico em hidrocarbonetos lineares mais voláteis (como o hexano), com predominância de características espectrais (de segundo sobretudo de C-H)



relacionadas às ligações C-H características de compostos alifáticos e no final da destilação, mais rico em hidrocarbonetos menos voláteis (como o tolueno), com predominância de características espectrais (de segundo e primeiro sobreton de C-H) relacionadas às ligações C-H características de compostos aromáticos. Isto fica evidente na observação da Figura 27 onde há o aparecimento de regiões espectrais características de compostos aromáticos como o tolueno em 1144, 1644 nm e 1676 nm e a diminuição da intensidade das bandas de absorção em 1192 e 1392 nm (referentes a grupos CH_3) e 1210 nm e 1410 nm (referentes a grupos CH_2), características de compostos lineares como o hexano.

Durante a destilação registra-se, também, bandas de absorção intensas sobrepostas em 1696 nm com máximo em 1676 nm, referente provavelmente às ligações no primeiro sobreton de grupos C-H presentes no tolueno e CH_3 no tolueno e no hexano, além de absorções em 1700 nm de grupos CH_3 e em 1716 nm de grupos CH_2 presentes no hexano. No final da destilação há um aumento na intensidade da banda de absorção em 1676 nm referente a grupos ArCH presentes apenas no tolueno, confirmando a saída de tolueno puro. Anéis aromáticos exibem absorções referentes a estiramentos de C-H em regiões mais energéticas, ou seja, de menor comprimento de onda. Sendo assim, à medida que a destilação se processa, ocorre uma diminuição da absorção em 1696 nm e um aumento da absorção em 1676 nm, além da diminuição da absorção em 1716 nm, referentes à grupos CH_2 , o que confirma o decréscimo na proporção de hexano no destilado e o aumento da fração do tolueno.

A partir do espectro número 84 a destilação começa a assumir características das regiões de absorção de compostos aromáticos como o tolueno.

O tratamento de dados, feito submetendo o conjunto de espectros à análise de Componentes Principais (PCA), pode ser usado para reduzir os dados e facilitar sua interpretação, tornando possível a verificação deste comportamento. Dois PC's explicam 100% da variância dos dados. Cada *score* representa a nova coordenada do espectro do condensado em um determinado PC. Condensados com *scores* semelhantes apresentam espectros semelhantes e provavelmente possuem composição química semelhante.



Para a realização da PCA foram utilizados os espectros obtidos na destilação e 5 espectros de hexano e tolueno puros, 5 espectros de misturas contendo 70, 50, e 30% de hexano e 30, 50, e 70% tolueno, respectivamente, preparadas no laboratório e medidos diretamente na célula.

Na Figura 28 torna-se possível a identificação do agrupamento dos scores dos espectros finais da destilação com os espectros de tolueno puro. Um aquecimento muito rápido e/ou elevado ou a baixa eficiência da coluna de destilação podem ter influenciado para que não houvesse uma separação efetiva dos compostos para a obtenção do hexano puro.

Um fato interessante ocorre com as formulações contendo 70% e 50% de cada composto, onde podem ser observadas a congruência das informações geradas na destilação com a medida direta destas preparações. No início da destilação, com temperaturas mais baixas, é esperado que o hexano seja destilado em maior proporção, coincidindo com o agrupamento observado com os scores obtidos para a mistura contendo 70% de hexano e 30% de tolueno. À medida que se processa a destilação, a proporção de ambos compostos varia, aumentando a quantidade de tolueno e diminuindo a de hexano no destilado.

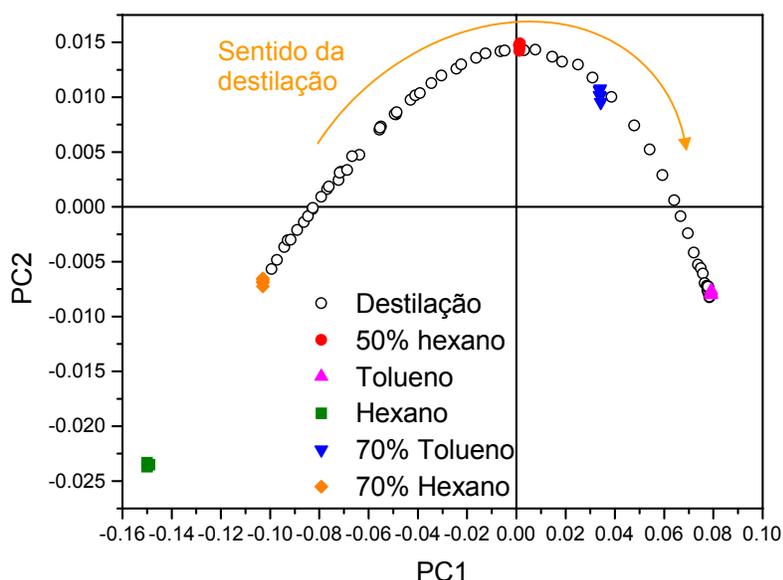


Figura 28. Gráfico de scores dos espectros obtidos na destilação de uma mistura de hexano e tolueno.

Isto fica evidenciado pelo agrupamento de scores das misturas contendo 50% de cada composto e da mistura contendo 70% de tolueno e 30% de hexano. De maneira semelhante à destilação de etanol e tolueno, os espectros finais da destilação da mistura hexano-tolueno apresentam características semelhantes à dos espectros de tolueno

puro, ficando evidenciado pelo alto grau de coincidência dos scores de ambos.



De maneira semelhante a mistura etanol-tolueno, a curva obtida, de temperatura de destilação em função do espectro (Figura 29), representa o comportamento de misturas comuns (não azeotrópicas), com um aumento gradual da temperatura devido a variação também gradual da composição destilada até atingir o patamar em 110 °C (ponto de ebulição do tolueno) correspondentes ao tolueno puro.

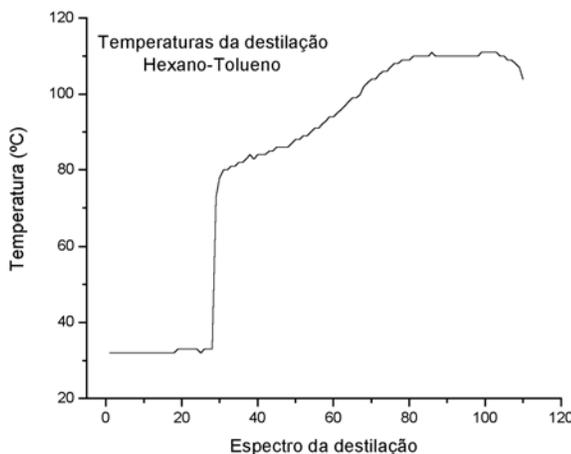


Figura 29. Curva de temperatura de destilação da mistura hexano-tolueno.

Nos estudos efetuados nos itens que envolvem a destilação da mistura *Etanol-Tolueno* e destilação da mistura *Hexano-Tolueno*, fica evidente que há a formação de azeótropo entre o etanol e o tolueno, fato que pode ser estendido a outros compostos presentes na gasolina. Outra importante informação obtida é a observação da variação na composição química do destilado durante a destilação e a discriminação entre compostos químicos diferentes. Disso pode-se concluir que a espectroscopia NIR é capaz de identificar em tempo real, durante a destilação, a composição química provável do destilado.

Apesar do sistema de destilação montado não ter possibilitado uma alta qualidade de separação, as informações obtidas utilizando-se misturas binárias foram úteis no entendimento do processamento de uma destilação de gasolina. Os resultados permitem, também, apontar que o monitoramento de misturas padrão pode ser empregado na avaliação do desempenho de aparelhos de destilação.



4.4 Avaliação dos Modos de Conversão de Dados Espectrais

A comparação direta de cada um dos 160 espectros de uma destilação além de muito difícil, poderia incorrer em um erro analítico grave, pois, em uma previsão de parâmetros de qualidade ou suspeita de adulteração de combustíveis, espectros de uma gasolina adulterada podem ser iguais aos de uma gasolina conforme, se o adulterante for destilado em uma fração da destilação diferente da analisada. Para minimizar ou evitar este tipo de erro a amostra da gasolina deve ser considerada como um todo para que todas as possibilidades de adulteração possam ser detectadas. Cada destilação pode apresentar diferenças de espectros registrados a um dado tempo devido à variação da composição química de cada gasolina. Sendo assim, a fração monitorada num espectro de número 80 da destilação de uma amostra pode não possuir composição química semelhante a uma fração monitorada num espectro de mesmo número na destilação de outra amostra.

Devido a grande quantidade de informação gerada por experimento e a dificuldade para o trabalho com esta informação, três técnicas ou algoritmos para o tratamento dos dados foram criadas para converter os 160 espectros tipicamente obtidos em uma destilação em um único conjunto de dados representativo do processo. Cada técnica foi testada separadamente e seu resultado comparado à previsão na medida direta das amostras de gasolina na célula de destilação.

Elas fornecem uma diminuição do universo dos dados e permitem uma comparação direta dos espectros de uma destilação, convertendo-os e agrupando-os como uma única amostra. Todas as técnicas de tratamento de dados empregadas utilizavam os espectros na forma de sua primeira derivada da absorbância. As mesmas técnicas de tratamento de dados foram empregadas utilizando-se espectros de absorbância apenas com correção de linha de base. Porém, os melhores resultados obtidos utilizam a primeira derivada como processo de pré-tratamento.



4.4.1 Desdobramento

A primeira técnica denominada **desdobramento** consistiu na colocação seqüencial dos 160 espectros obtidos em uma destilação, que passam a representar apenas um conjunto de dados por destilação de uma amostra.

A Figura 30 (esquerda) representa um espectro da destilação de gasolina e o “espectro” de uma amostra de gasolina obtido após conversão dos dados da destilação desta amostra por desdobramento (direita). Esta técnica, além de ser extremamente trabalhosa e gerar arquivos extensos e de difícil manuseio, não obteve o êxito esperado na classificação, por não permitir que fosse feita uma seleção de variáveis adequada e por não melhorar a discriminação de amostras de gasolina que será citada no item 4.9 e, por isso, teve seu uso desestimulado durante a realização do trabalho. Devido ao grande número de variáveis o programa não possibilitou uma seleção de variáveis, por não permitir a escolha de faixas espectrais alternadas.

4.4.2 Faixas

A segunda técnica denominada **Faixas** consistiu na escolha de comprimentos de onda com absorções máximas. Três comprimentos de onda foram trabalhados (1450 nm, 1460 nm e 1628 nm) com as faixas separadas ou combinadas. As absorbâncias de cada um dos 160 espectros em cada comprimento de onda passam a ser as variáveis que representam aquela amostra.

A Figura 31 representa o “espectro” de uma amostra de gasolina obtido após conversão dos dados da destilação desta amostra por faixas.

Esta técnica também é extremamente trabalhosa e, também não obteve o êxito esperado na classificação, por não melhorar a discriminação de amostras de gasolina que será citada no item 4.9 e, por isso, também teve seu uso desestimulado durante o projeto. O resultado não foi bom trabalhando-se com faixas separadas nem com faixas combinadas. A escolha inadequada do comprimento de onda pode ter sido o motivo do não êxito neste tipo de tratamento de dados.

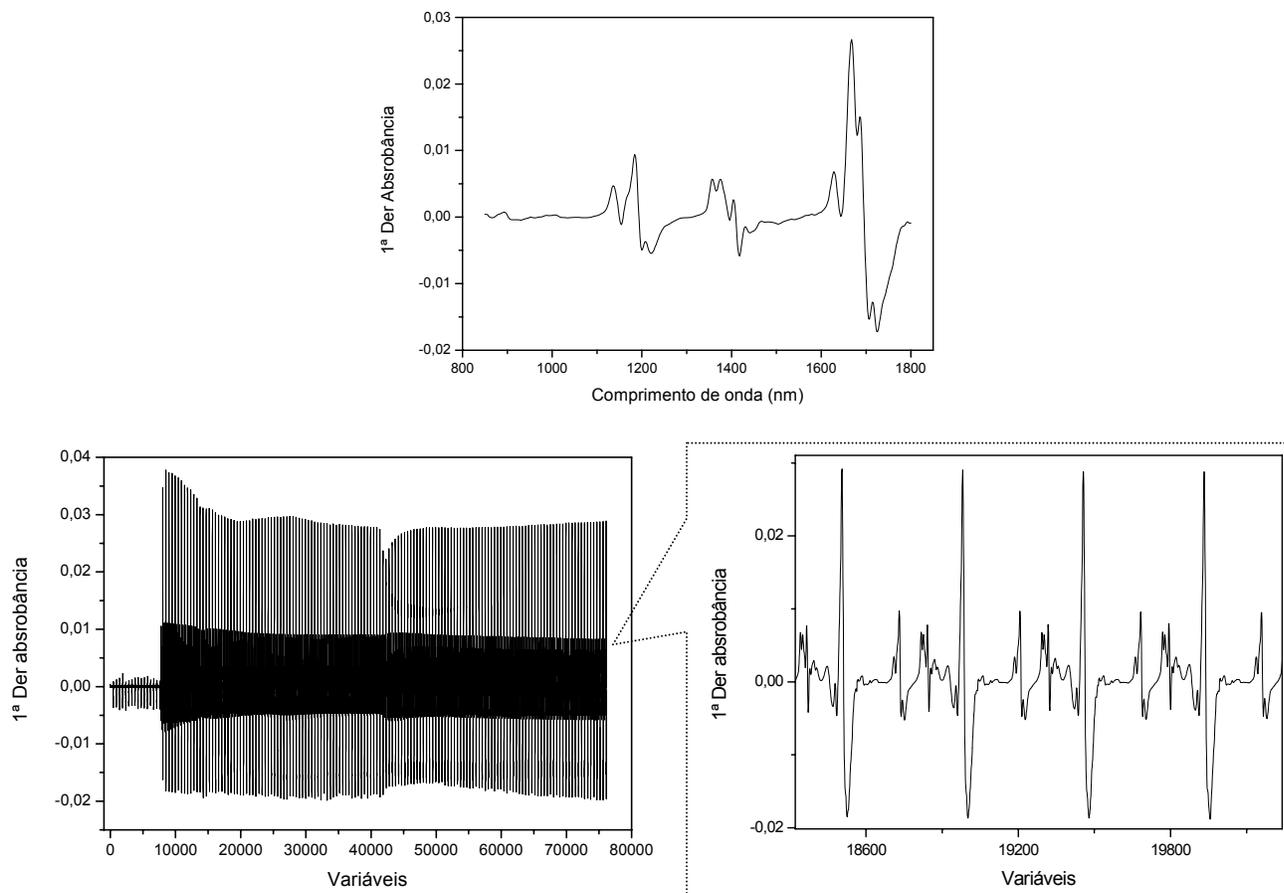


Figura 30. Espectro da destilação de gasolina (acima). “Espectro” gerado pela conversão de dados por desdobramento (esquerda abaixo). Ampliação desse “Espectro” (direita abaixo).

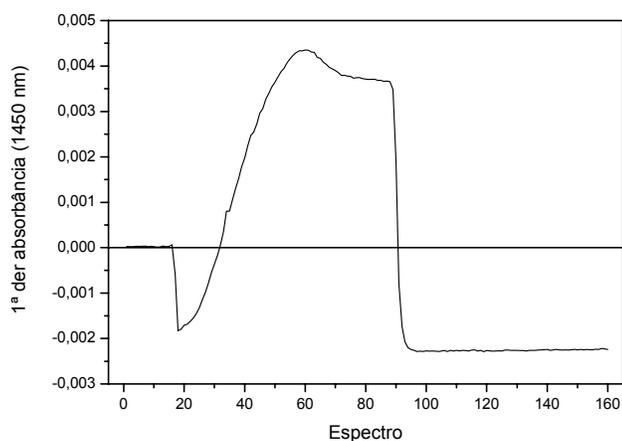


Figura 31. “Espectro” de gasolina gerado a partir da conversão de dados por faixas. Utilização do comprimento de onda 1450 nm.



4.4.3 Scores

A principal técnica desenvolvida e utilizada para o tratamento de dados foi a conversão das informações espectrais dos valores de absorvância de cada espectro em **scores** do primeiro ao quinto componente principal de um modelo PCA. Estes **scores** servirão como variáveis de entrada para um novo modelo de análises de componentes principais ou regressão por mínimos quadrados parciais, que representarão a amostra de gasolina como um todo.

A Figura 32 representa o “espectro” de uma amostra de gasolina obtido após conversão dos dados da destilação desta amostra para **scores**. Ele é composto por todos os 160 **scores** de todos os 5 PC's (800 variáveis).

A escolha do número de 5 PC's deve-se ao fato de que eles explicam praticamente toda a variância dos dados da matriz original de espectros.

Os **scores** iniciais de cada componente apresentam valores muito distintos dos demais, fato esse, devido aos espectros iniciais representarem a célula vazia.

Em alguns estudos foram efetuadas seleções de variáveis que consistiam em excluir os vinte primeiros **scores** (vinte primeiros espectros) e os **scores** de 80 a 100 (espectros 80 a 100) de cada componente principal. Isto foi motivado pelo objetivo de conseguir uma melhor discriminação de amostras, pois os espectros iniciais de uma destilação só possuem informações sobre a célula vazia e os espectros de 80 a 100 apresentam informações referentes ao etanol adicionado à gasolina e azeótropos formados entre o etanol e outros compostos presentes na gasolina que são detectados nesta etapa da destilação. Isto faz com que sejam usadas informações que se assemelham para amostras diferentes, afetando o processo de discriminação.

A exclusão de espectros de 1 a 20 das destilações pode acarretar, por conseqüência, a exclusão dos primeiros espectros da destilação que contém informação sobre algumas amostras, que iniciam o processo de produção do condensado precocemente, porém, faz-se necessário para melhorar o processo de discriminação citado acima.

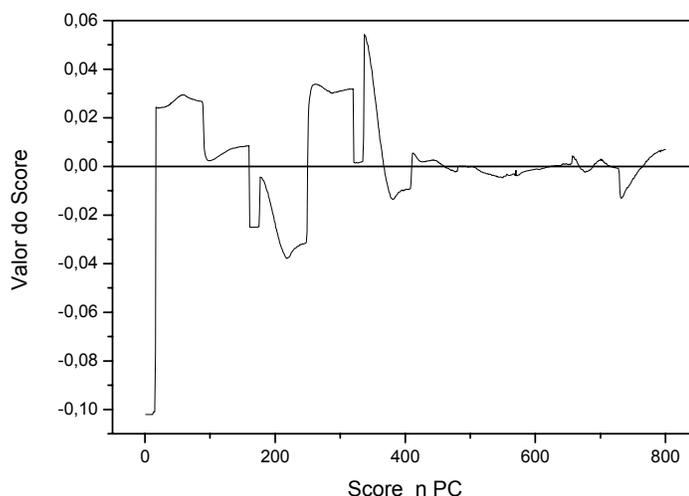


Figura 32. Conjunto de dados de gasolina gerado a partir da conversão de dados a *scores*.

Como descrito na parte experimental, é necessário efetuar primeiramente uma Análise de Componentes Principais com os espectros das amostras de calibração. Os *scores* gerados por este modelo darão origem a um segundo modelo que servirá como modelo de calibração e base de previsão/classificação (PLS/PCA) de novas amostras. Uma vez criado o modelo de calibração, esta técnica só apresenta dificuldade no momento de criar um programa simples de conversão ou adequar a aplicação de planilhas de programas como o *Excel*. Feito isso, a conversão de dados de espectro para *scores* de novas amostras, com o auxílio do programa criado pelo usuário ou do *Excel*, torna-se muito fácil. Basta incluir os dados espectrais na planilha, obter os valores em *scores* e criar uma nova planilha de dados no programa Unscrambler de tratamento de dados quimiométrico.

Esta técnica obteve mais êxito na classificação, por melhorar a discriminação de amostras de gasolina como será mencionado no item 4.9 e foi empregada no tratamento de dados de classificação e previsão quantitativa na análise de petróleos e gasolina.



4.5 Destilação de Petróleo

O petróleo é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, formados por átomos de carbono e de hidrogênio, contando também com pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio, fósforo, oxigênio, ferro e hélio, em proporções variáveis.

De acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, o petróleo bruto pode variar quanto à sua composição química (ex: presença ou não de enxofre) e ao seu aspecto (petróleos pesados e viscosos, outros leves e voláteis, segundo o número de átomos de carbono existentes em sua composição).

Com tão grande variedade de tipos de matéria-prima, a tarefa inicial no processo de refino é conhecer exatamente o petróleo a ser processado, por meio de análises de laboratório. O refino do petróleo constitui-se assim, na mais importante etapa para a obtenção de combustíveis e compostos derivados de petróleo. Antes do processamento, há a necessidade de um conhecimento prévio do tipo de petróleo que se está trabalhando, para que as condições da torre de fracionamento sejam adequadas. O ideal em um método seria a possibilidade de antecipar o tipo de petróleo em termos de composição química e, durante a destilação apresentar a provável composição química da fração destilada e prever os parâmetros de qualidade de petróleo.

As parcelas dos derivados produzidos variam de acordo com o tipo de petróleo processado. Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia estão os derivados médios, como o diesel. Geralmente no Brasil, não são processados petróleos de uma só origem geológica; são feitas misturas (Blends) dos petróleos de diferentes origens para que sejam obtidas todas as frações de interesse como gasolina, diesel e querosene, em quantidade considerável.

O trabalho com petróleo e seus derivados requer muitas vezes a adoção ou conhecimento de termos específicos e o anexo G traz um glossário que auxilia na interpretação de alguns termos comumente empregados na indústria do petróleo.

Neste trabalho a espectroscopia NIR é apresentada como uma possível ferramenta para ser utilizada no intuito de cumprir estas exigências de um método ideal.



A espectroscopia NIR pode servir de ferramenta numa prévia identificação do petróleo a ser destilado e como ferramenta na previsão de alguns parâmetros de qualidade.

Foram destilados cinco petróleos previamente analisados, gentilmente cedidos pela refinaria REVAP da Petrobras, enumerados de 1 a 5, com parâmetros de Grau API ($^{\circ}$ API) e curvas de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) definidos. Em cada destilação foram obtidos duzentos espectros, porém, só foram utilizados no tratamento de dados os cento e sessenta espectros iniciais.

O principal objetivo do trabalho foi a aplicação da espectroscopia NIR como possível ferramenta na identificação em tempo real da provável composição química de destilados durante uma destilação rotineira ou aplicação em processos industriais. A composição global do condensado pode ser analisada observando o comportamento das absorbâncias atribuídas às vibrações da ligação C-H dos hidrocarbonetos. Os espectros da destilação de uma amostra de petróleo podem ser vistos em duas dimensões e em três dimensões na Figura 33.

No início da destilação ocorre a saída de hidrocarbonetos leves, com cadeias menores, que apresentam absorções características das ligações C-H presentes em grupos CH_3 nos comprimentos de onda 1194, 1390 e 1700 nm e CH_2 em 1210 e 1410 nm, em menor intensidade. No final da destilação ocorre a saída de hidrocarbonetos mais pesados, de cadeia maior, que apresentam grupos CH em sua estrutura com absorções nas regiões de 1250 e 1470 nm ou com grupos aromáticos de alta massa molar em sua estrutura química, com absorções nas regiões de 1150 e 1640 nm. Portanto, as variações observadas devem-se ao aumento da cadeia ou mudança nas estruturas da molécula.

Na destilação de um petróleo foi possível observar que a fração que corresponde ao espectro 40 (temperatura de 111 $^{\circ}\text{C}$) é rica em hidrocarbonetos que apresentam grupos CH_3 e CH_2 em sua estrutura devido a absorções nas regiões citadas acima. Provavelmente, essa fração seja composta por hidrocarbonetos lineares de baixa massa molar nos quais a razão CH_3/CH_2 apresenta valores apreciáveis. Esta fração da destilação não possui ou possui menos compostos com grupos aromáticos, visto que as



absorções nas regiões características destes compostos a 1152 e 1640 nm são relativamente menos intensas (Figura 34).

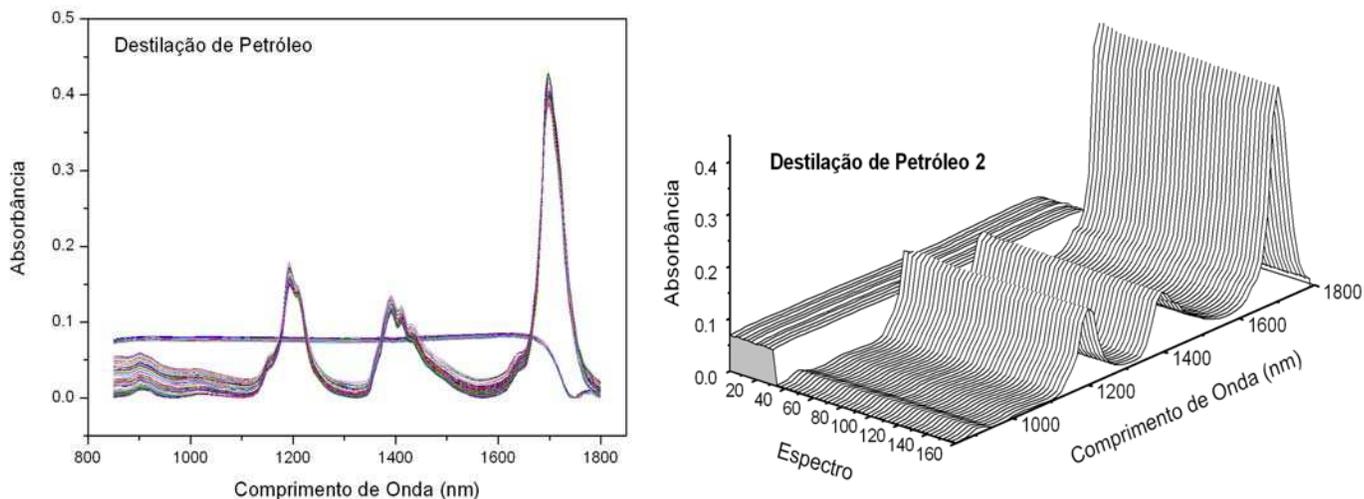


Figura 33. Espectros em 2D e 3D da destilação de petróleo.

A fração que corresponde ao espectro 85 (temperatura de 140 °C) deve ser constituída de compostos com cadeias maiores que os destilados no início da destilação, pois é menos rica em hidrocarbonetos que apresentam grupos CH_3 . É, porém, mais rica em hidrocarbonetos que apresentam em sua estrutura, grupos CH_2 com absorções na região de 1210 e 1412 nm e grupos CH que apresentam absorções na região de 1470 nm.

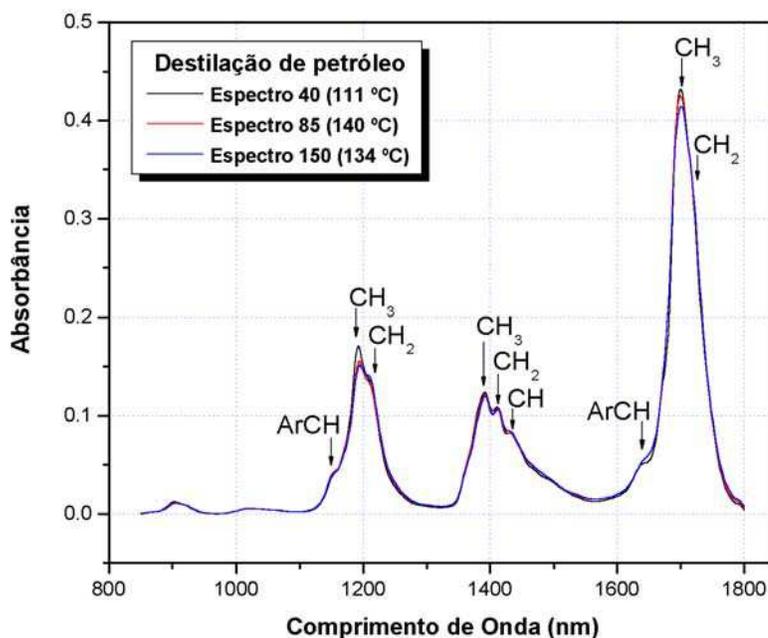


Figura 34. Espectros em etapas da destilação de petróleo.

Esta informação corresponde à estrutura de compostos com cadeias carbônicas longas e ramificadas que possuem muitos grupos CH_2 e CH em sua estrutura (CH_2 - cadeias lineares longas e CH - ramificação, carbono ligado a outros três carbonos). Esta fração da destilação deve possuir também compostos com grupos aromáticos,



visto que apresenta absorções nas regiões características em 1150, 1646 nm e 1676 nm. A temperatura na qual se registra esta informação é condizente com pontos de ebulição de compostos pesados.

A fração que corresponde ao espectro 150 (temperatura de 134 °C), deve possuir compostos com cadeias semelhantes aos destilados na fração 85, pois apresenta um espectro de absorção semelhante ao do espectro 85. Porém, é menos rica em hidrocarbonetos que apresentam grupos CH_3 , visto que há uma diminuição da intensidade de absorção nas regiões correspondentes a esses grupos, só apresentando um pequeno aumento na região de 1210 nm que deve ser referente a grupos CH_2 .

A partir do espectro 40 não houve uma grande variação na temperatura do destilado.

A temperatura é outro fator que pode ser monitorado e complementa as informações sobre a composição química provável do destilado de petróleo. Durante toda a destilação monitorou-se a temperatura do vapor. Esta temperatura em função do espectro é exibida na Figura 35A.

A temperatura monitorada pode informar quais possíveis compostos podem estar sendo destilados em cada etapa permitindo, assim, se estimar a composição química. O aquecimento intenso do petróleo pelo sistema de destilação proposto faz a temperatura aumentar rapidamente passando de 30 °C para 120 °C num intervalo de 10 espectros. Isto pode ser interpretado como uma evaporação rápida dos compostos mais leves e de ponto de ebulição menor. A ineficiência da manta de aquecimento não permitiu que fossem destiladas frações mais pesadas e de maior ponto de ebulição, atingindo-se somente temperaturas máximas de 150 °C.

A informação das regiões de absorção espectral aliada ao tratamento de dados dos espectros obtidos torna possível a identificação da provável composição química das frações destiladas. O tratamento de dados, feito submetendo o conjunto de espectros à Análise de Componentes Principais (Figura 35B), mostrou ser possível a diferenciação do petróleo denominado número **1**, que apresentou *scores* bem distintos dos obtidos pelas outras destilações. As destilações dos petróleos **2** a **5**, mostram-se muito parecidas, apesar de apresentar temperaturas de destilação um pouco distintas. Visualmente também é possível uma discriminação entre o petróleo 1 dos demais pela



simples observação dos espectros obtidos durante a destilação, principalmente os iniciais (Figura 36). O petróleo 1 deve possuir compostos mais leves em sua composição química, visto que nos espectros iniciais da destilação apresenta uma fração rica em grupos CH_3 (observado principalmente na região $\sim 900 \text{ nm}$), que caracteriza a presença de compostos de cadeias menores.

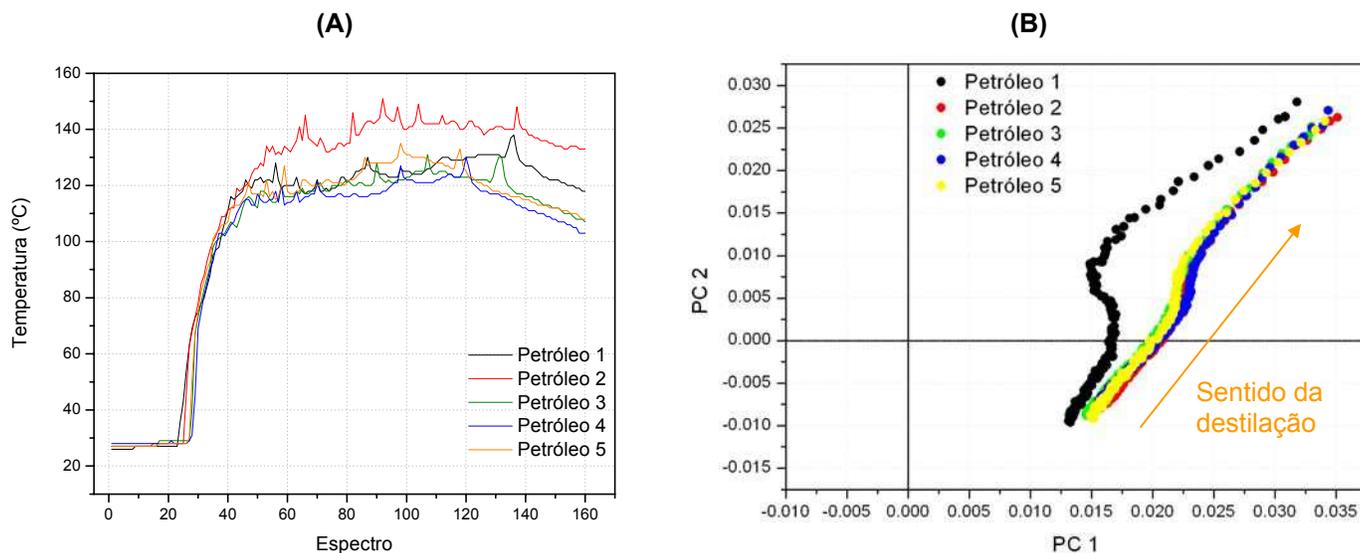


Figura 35. Temperaturas de destilação de cinco petróleos (A) e gráficos de scores da destilação de 5 petróleos (B).

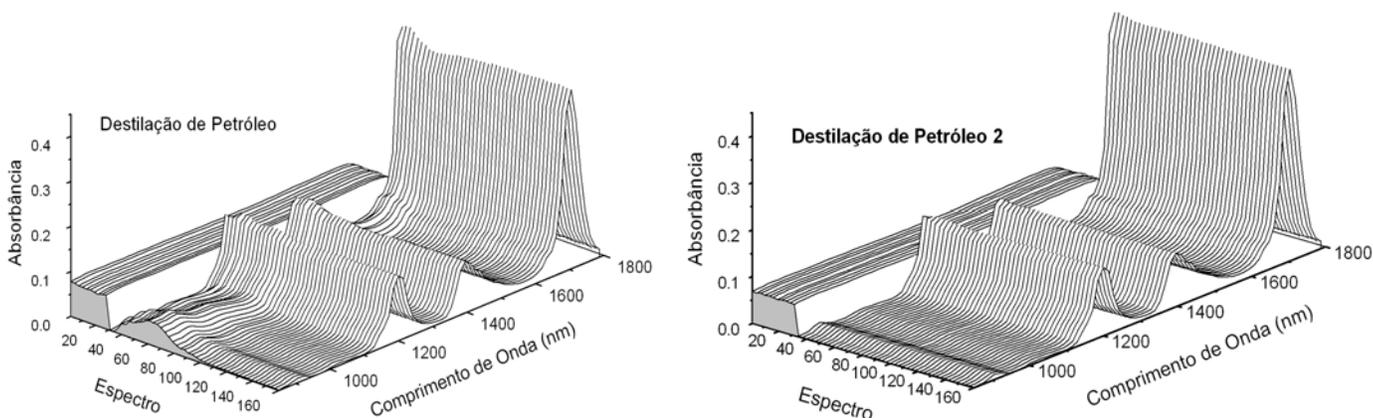


Figura 36. Espectros da destilação do petróleo 1 (esquerda) e petróleo 2 (direita).

Esta informação pode ser confirmada pela diferença das propriedades que estes petróleos apresentam. Por exemplo, o petróleo 1 apresenta um valor de grau API (27,3), muito diferente dos outros petróleos, que apresentam valores parecidos de grau API (média: 25,15).



4.5.1 Previsão dos Parâmetros °API e PEV por Destilação de Petróleo

O Grau API do American Petroleum Institute (**°API**) é a forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente com a densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O valor de Grau API é obtido em laboratório a partir dos métodos ABNT NBR 7148 (método do densímetro) e ASTM D 1298.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}}} - 131,5 \quad (18)$$

onde $d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}}$ é a razão da massa específica do petróleo e a massa específica da água a $15,6^{\circ}\text{C}$.

O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API maior que 30 são considerados leves; entre 22° e 30° API, são médios; abaixo de 22° API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10° , são petróleos extrapesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado.

A simulação das unidades de destilação em refinaria para obtenção de derivados de petróleo depende do conhecimento da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (**PEV**) do petróleo, obtida em laboratório a partir dos métodos ASTM D 2892 e D 5236. A Análise de Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV) é uma técnica laboratorial que fornece as frações volumétricas evaporadas de um dado tipo de petróleo em função da temperatura.

Estes métodos são caros e demorados e estão limitados às condições de pressões subatmosféricas e temperaturas permitidas em laboratório, podendo chegar a temperaturas de ebulição de no máximo 565°C . A extensão do ponto final da curva PEV do petróleo para temperaturas acima de 565°C é muito importante, pois para alguns petróleos o rendimento acima de 565°C pode ser superior a 30%. Esta extensão normalmente envolve equipamentos muito caros ou de difícil manuseio, tais como destilação molecular (*Short Path Distillation*), extrações sucessivas por solventes associadas a técnicas de cromatografia líquida, extração por fluido supercrítico, dentre outros. Uma alternativa rápida e de baixo custo é a utilização da técnica de destilação



simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa (HTSD), na qual temperaturas de aproximadamente 750 °C podem ser alcançadas^[80].

Bueno em sua dissertação de mestrado no Instituto de Química da Unicamp em 2004, orientado pelo professor *Celio Pasquini*^[44], utilizou a espectroscopia no infravermelho próximo para efetuar a caracterização de petróleo de diferentes origens desenvolvendo análises com previsão das propriedades essenciais do petróleo: Grau API e curva de Ponto de ebulição verdadeiro (PEV), obtendo resultados superiores aos obtidos por um simulador de processo, atualmente em uso em uma refinaria da Petrobras. Neste estudo ele encontrou uma repetitividade do método de referência na determinação da curva PEV de 1,029%.

Estes são parâmetros que apóiam o processo de refino de petróleo, pois permitem uma adequação das condições de processamento da coluna de destilação de acordo com o tipo de petróleo a ser refinado. Portanto, faz-se necessária uma caracterização do petróleo para estes ajustes.

O tratamento dos dados submetendo-se o conjunto de espectros à Análise de Componentes Principais provou ser possível a diferenciação, por exemplo, do petróleo 1 que apresenta um valor de grau API muito diferente dos outros petróleos, dos demais que apresentam valores parecidos de grau API.

Como todos apresentam grau API entre 22° e 30° API, eles devem ser compostos por hidrocarbonetos intermediários (nem leve nem pesado). Porém, o petróleo 1 deve possuir cadeias menores e composição mais leve, que o difere dos demais. O mesmo ocorre com a propriedade ponto de ebulição verdadeiro (PEV), onde o petróleo 1 apresenta valores muito distintos dos demais petróleos.

Sendo assim, o NIR conseguiu distinguir, através da monitoração de uma destilação, petróleos que apresentam diferentes propriedades físicas e químicas, podendo ser aplicado como uma ferramenta inicial na análise e determinação da composição química de frações de destilado e como ferramenta na identificação da composição química provável das frações destiladas.

Os valores de °API e da curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) para várias temperaturas estão contidos na Tabela 3.



Tabela 3. Valores de °API e PEV para petróleo bruto (cinco amostras cedidas pela REVAP).

	Petróleo 1	Petróleo 2	Petróleo 3	Petróleo 4	Petróleo 5
Grau API	27,3	25,8	25,3	24,3	25,2
PEV %VOL. - 50°C	2,9	2,6	2,6	2,4	2,5
PEV %VOL. - 75°C	5,7	5,1	4,9	4,5	4,8
PEV %VOL. - 95°C	8,2	7,4	7,0	6,3	6,8
PEV %VOL. - 125°C	12,0	11,0	10,4	9,5	10,2
PEV %VOL. - 149°C	15,3	14,1	13,3	12,3	13,2
PEV %VOL. - 175°C	19,0	17,7	16,8	15,6	16,7
PEV %VOL. - 200°C	22,7	21,3	20,3	19,0	20,3
PEV %VOL. - 225°C	26,6	25,1	23,9	22,6	24,0
PEV %VOL. - 250°C	30,4	28,9	27,7	26,3	27,8
PEV %VOL. - 275°C	34,4	32,9	31,6	30,2	31,8
PEV %VOL. - 300°C	38,4	36,9	35,6	34,2	35,9
PEV %VOL. - 325°C	42,5	40,9	39,7	38,3	40,0
PEV %VOL. - 350°C	46,5	45,0	43,8	42,4	44,2
PEV %VOL. - 400°C	54,5	53,1	52,0	50,8	52,5
PEV %VOL. - 425°C	58,4	57,1	56,1	54,9	56,6
PEV %VOL. - 450°C	62,3	61,1	60,1	59,0	60,7
PEV %VOL. - 500°C	69,7	68,6	67,8	66,9	68,4
PEV %VOL. - 550°C	76,5	75,6	75,0	74,3	75,6
PEV %VOL. - 600°C	82,7	81,8	81,4	80,8	81,9
PEV %VOL. - 700°C	92,1	91,2	91,1	90,8	91,3
PEV %VOL. - 750°C	95,1	94,0	94,1	93,7	93,8

A repetitividade do método de referência na determinação de Grau API é 0,2 °API e a reprodutibilidade é de 0,5 °API. A repetitividade do método de referência na determinação de curva PEV é 3 °C e a reprodutibilidade varia de 4,4 °C a 16,9 °C segundo o método ASTM 5236^[80-82].

Com base nas informações sobre grau API e PEV das cinco amostras de petróleo analisadas pela REVAP, realizou-se também, uma previsão via PLS1 destes parâmetros. Construiu-se primeiramente um modelo de análise de componentes principais e os valores de *scores* deste PCA serviram como variáveis de entrada para a construção de modelos PLS1 de cada um dos parâmetros (°API; PEV 50 °C; PEV 75 °C; PEV 95 °C; PEV 125 °C; PEV 149 °C). Os valores analisados destes parâmetros foram atribuídos à cada amostra. Apesar de possuir informações sobre outras temperaturas de ponto de ebulição verdadeiro, estas não foram utilizadas, pois a destilação feita no laboratório não atingiu valores de temperatura superiores ao último ponto citado (149 °C) e a destilação efetuada não representaria fielmente as informações das propriedades com temperaturas superiores.

Cada um dos 13 modelos de calibração PLS1 construído utiliza um número diferente de variáveis ou combinação de variáveis. Alguns modelos utilizam como variáveis os *scores* no primeiro, segundo, terceiro, quarto e quinto componentes



principais obtidos por PCA e são chamados, respectivamente, de PC1, PC2, PC3, PC4, PC5. Vale lembrar que cada *score* obtido na PCA representa um espectro e que cada composição de no mínimo 160 destes scores formam um novo espectro.

Os outros modelos PLS1 são formados por combinações ou associações:

- **PC1-PC2** ⇒ (utiliza 320 variáveis; 160 scores do PC1 e 160 do PC2).
- **PC1-PC3** ⇒ (utiliza 480 variáveis; 160 scores do PC1, 160 do PC2 e 160 do PC3).
- **PC1-PC4** ⇒ (utiliza 640 variáveis; 160 scores do PC1, 160 do PC2, 160 do PC3 e 160 do PC4).
- **PC1-PC5** ⇒ (utiliza 800 variáveis; 160 scores do PC1, 160 do PC2, 160 do PC3, 160 do PC4 e 160 do PC5).
- **PC1-PC5 sel** ⇒ (este modelo possui 600 variáveis; excluem-se as variáveis de 1 a 20 e 80 a 100 de todos os PC's).
- **PC1PC4** ⇒ (utiliza 320 variáveis – combinação do PC1 + PC4).
- **PC3PC4** ⇒ (utiliza 320 variáveis – combinação do PC3 + PC4).
- **PC1PC3** ⇒ (utiliza 320 variáveis – combinação do PC1 + PC3).

As variáveis são dispostas na planilha de tratamento de dados na seqüência citada. Os erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) através de PLS1 das 5 amostras de petróleo para os parâmetros de qualidade °API; PEV 50°C; PEV 75°C; PEV 95°C; PEV 125°C; PEV 149°C são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) através de PLS1 de 5 amostras de petróleo para os parâmetros de qualidade °API; PEV 50°C; PEV 75°C; PEV 95°C; PEV 125°C; PEV 149°C.

Parâmetro	RMSECV					
	°API	PEV 50°C	PEV 75°C	PEV 95°C	PEV 125°C	PEV 149°C
PC1	0,8468	0,1654	0,3189	0,4663	0,5857	0,6745
PC2	0,8225	0,1729	0,3368	0,4990	0,6270	0,7181
PC3	0,8123	0,1726	0,3333	0,4936	0,6194	0,7077
PC4	0,7622	0,1513	0,3004	0,4663	0,6380	0,7383
PC5	<i>1,0162</i>	<i>0,1835</i>	<i>0,4366</i>	<i>0,7202</i>	<i>0,9357</i>	<i>1,0823</i>
PC1-PC2	0,7856	0,1656	0,3194	0,4673	0,5868	0,6756
PC1-PC3	0,7900	0,1668	0,3218	0,4719	0,5925	0,6810
PC1-PC4	0,7892	0,1667	0,3215	0,4717	0,5922	0,6807
PC1-PC5	0,7891	0,1665	0,3216	0,4723	0,5932	0,6818
PC1-PC5 seleção	0,7923	0,1671	0,3226	0,4734	0,5945	0,6834
PC1PC4	0,8441	0,1652	0,3185	0,4661	0,5854	0,6741
PC3PC4	0,8082	0,1717	0,3314	0,4920	0,6177	0,7057
PC1PC3	0,7892	0,1667	0,3214	0,4713	0,5917	0,6801

*negrito: modelos com melhores resultados no parâmetro; *Itálico*: modelos com piores resultados nos parâmetros

A Tabela 5 apresenta os valores de número de variáveis latentes, correlação e variância explicada nas variáveis X e Y, em todos os modelos construídos, para todos os parâmetros de qualidade.



Tabela 5. Valores de variância explicada na matriz X e vetor Y, correlação e número de variáveis latentes requerido para cada modelo de calibração PLS1 para os parâmetros de qualidade de petróleo.

Modelo		PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1-PC5 Sel	PC1 PC4	PC3 PC4	PC1 PC3
Parâmetro														
° API	Nº VL	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	2	1	1
	Variância (X) Explicada (Y)	35,7	33,2	35,9	21,7	13,8	34,2	34,7	34,6	34,2	34,5	36,0	35,6	34,6
		52,9	55,5	56,6	61,8	32,1	59,4	59,0	59,1	59,1	58,7	59,6	57,1	59,1
	Correlação	0,5198	0,5712	0,5914	0,7622	0,2836	0,6292	0,6226	0,6243	0,6256	0,6195	0,5235	0,5994	0,6238
PEV 50°C	Nº VL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Variância explicada	33,6	32,5	35,3	19,4	8,90	33,8	34,1	34,1	33,7	34,0	33,7	34,9	34,1
		37,5	31,7	31,9	47,7	23,0	37,3	36,4	36,5	36,6	36,2	37,7	32,6	36,5
	Correlação	0,3130	0,2371	0,2524	0,5588	0,0779	0,3107	0,2999	0,3014	0,3020	0,2971	0,3150	0,2600	0,3014
PEV 75°C	Nº VL	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
	Variância explicada	34,3	33,4	36,0	4,48	13,6	34,4	34,8	34,8	34,4	34,7	34,3	35,6	34,8
		59,3	54,6	55,6	63,9	23,8	59,2	58,6	58,6	58,6	58,4	59,4	56,0	58,7
	Correlação	0,6300	0,5602	0,5789	0,8664	0,1206	0,6280	0,6191	0,6206	0,6214	0,6163	0,6319	0,5863	0,6205
PEV 95°C	Nº VL	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
	Variância explicada	34,5	33,6	36,2	21,8	14,0	34,6	35,0	34,9	34,6	34,9	34,5	35,8	35,0
		65,8	60,8	61,6	65,7	18,3	65,6	64,9	64,9	64,9	64,7	65,8	61,9	65,0
	Correlação	0,7142	0,6406	0,6555	0,7917	0,0473	0,7122	0,7018	0,7029	0,7031	0,6991	0,7156	0,6612	0,7032
PEV 125°C	Nº VL	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
	Variância explicada	34,5	33,7	36,3	22,0	14,6	34,7	35,1	35,0	34,6	35,0	34,6	35,9	35,0
		68,9	64,3	65,2	63,1	20,6	68,8	68,2	68,2	68,1	67,9	68,9	65,4	68,2
	Correlação	0,7562	0,6881	0,7020	0,8018	0,1010	0,7544	0,7449	0,7460	0,7462	0,7423	0,7575	0,7073	0,7462
PEV 149°C	Nº VL	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
	Variância explicada	34,5	33,8	36,3	22,2	15,5	34,7	35,1	35,0	34,6	35,0	34,6	36,0	35,1
		71,3	67,5	68,4	65,6	26,1	71,2	70,7	70,8	70,7	70,5	71,3	68,6	70,8
	Correlação	0,7900	0,7313	0,7449	0,8504	0,2080	0,7885	0,7809	0,7820	0,7826	0,7784	0,7914	0,7505	0,7820

O modelo utilizando os scores do quarto componente principal apresentou os melhores resultados para o erro de previsão por validação cruzada para os parâmetros °API, PEV 50°C e PEV 75°C e as melhores correlações em todos os modelos, mostrando que as informações contidas no quarto componente principal da PCA são relevantes para os parâmetros citados e que este deve ser o modelo escolhido quando se deseja prevê-los. O modelo utilizando os scores do primeiro e quarto componentes principais combinados apresentou os melhores resultados para o erro de previsão por validação cruzada para os parâmetros PEV 95°C, PEV 125 °C e PEV 149°C, mostrando que as informações contidas no primeiro e quarto componentes principais da PCA, quando combinadas, são relevantes para a previsão destes parâmetros. Os scores do quinto PC não devem representar bem nenhum dos parâmetros, pois apresentou os maiores erros de previsão em todos os parâmetros e as piores correlações.

É evidente que o número reduzido de amostras de petróleo analisadas não permite a obtenção de um melhor resultado de previsão destes parâmetros, mas permitiu a projeção da utilização da espectroscopia neste tipo de análise. Para fornecer



um resultado seguro seria necessário um número maior de amostras e análises para compor o conjunto de dados. Mesmo assim, para o parâmetro °API, por exemplo, o resultado observado utilizando a metodologia desenvolvida obteve valores de erros de previsão muito próximos aos de reprodutibilidade do método de referência.

Baseado nestes estudos pode-se concluir que o sistema proposto de monitoração por NIR pode, muito provavelmente, se acoplado a um aparato de destilação com alto desempenho, identificar a composição química provável ou grupos estruturais da fração destilada de petróleos, além de prever propriedades do petróleo.



4.6 Determinação de Parâmetros de Qualidade de Gasolinas

Diversos parâmetros definem se uma gasolina está dentro da conformidade em relação a sua qualidade ou não. Quando todos os parâmetros apontam para a conformidade, a gasolina pode ser considerada de qualidade. O fato de um dos parâmetros não estar em conformidade pode apontar para uma adulteração de combustível ou deficiência no processo de produção. Em vista disso, um dos propósitos do projeto foi o de estudar os parâmetros que compõem a qualidade de gasolinas e sua relação com composição química do combustível, verificando a aplicabilidade da destilação na previsão desses parâmetros, além da possibilidade de identificação de adulteração de gasolina quando da variação de um destes parâmetros.

Para satisfazer o objetivo principal deste trabalho estudou-se também, a possibilidade de substituição de um ou mais métodos físico-químicos de análise pela espectroscopia no infravermelho próximo, que apresentaria como vantagens a rapidez, determinações simultâneas, ser um método não destrutivo e a capacidade de determinação dos parâmetros mais importantes com o uso de apenas uma única técnica.

A fim de se avaliar a possibilidade de determinação dos parâmetros que definem a qualidade de gasolinas, vários estudos foram feitos, como a determinação do teor de etanol em amostras de gasolina. A adição irregular desta substância constitui uma das principais ações de adulteração deste combustível; determinação simultânea do teor de etanol e metanol em gasolina, visando à identificação de adulterações de gasolina através da adição de metanol ou outro álcool ao invés de etanol; determinação dos parâmetros Motor Octane Number (MON), Research Octane Number (RON); Pressão de Vapor Reid (PVR), que estão diretamente relacionados com a resistência à explosão espontânea da gasolina; Temperaturas de destilação e Densidade, além da utilização da monitoração da destilação de gasolinas por infravermelho próximo para determinação destes parâmetros.

Estes estudos preliminares serviram para fornecer subsídios para comparar os resultados obtidos pelo monitoramento da destilação de gasolina em tempo-real e com os resultados de previsão destes parâmetros quando obtidos através de um único



espectro NIR para as amostras. Outro trabalho já abordou a previsão de parâmetros de gasolinas “sintéticas” utilizando a espectroscopia NIR. A potencialidade da espectroscopia NIR foi descrita por Sacorague^[74] em sua tese de doutorado no Instituto de Química da Unicamp em 2004, orientado pelo professor Jarbas Rohwedder, que demonstrando que a análise qualitativa dos espectros de absorção de amostras de gasolina tipo C, empregando a análise por componentes principais (PCA) e espectroscopia NIR pode ser utilizada na identificação de amostras de gasolina tipo Premium, adulteradas por solventes e de gasolinas de diferentes procedências. Neste trabalho o autor utilizou espectros de absorção NIR (obtidos em vários caminhos ópticos e regiões do espectro) para a construção de modelos quimiométricos de previsão baseados nos mínimos quadrados parciais (PLS) e na regressão linear múltipla (RLM) que resultaram em modelos com coeficiente de correlação entre o valor previsto e o de referência superiores a 0,7 e previsões com valores de erros relativos inferiores a 12% para diversos parâmetros de qualidade de gasolinas tipo A e tipo C, além de fornecer modelos quimiométricos de previsão com coeficientes de correlação superiores a 0,8 e previsões com valores de erros relativos inferiores a 0,2% para os parâmetros de massa específica e teor alcoólico na análise de álcool combustível (AEHC).

Estes estudos credenciam o emprego da espectroscopia NIR na análise de combustíveis derivados de petróleo ou de outras fontes.



4.6.1 Determinação do Teor de Etanol em Gasolinas

Devido a sua importância na composição final da gasolina brasileira, o teor de etanol é considerado um dos parâmetros de qualidade mais importantes da gasolina. O teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) deve ser, por força de lei, de 25%, com desvios aceitáveis de $\pm 1\%$ (24 a 26%). Este teor pode, porém, variar conforme resolução governamental e estoques de álcool do país.

Atualmente o método padrão de determinação do teor de etanol em gasolinas tipo C (que contém etanol) é o teste da proveta baseado na norma brasileira NBR13992 (Figura 37). Para a realização do teste, mistura-se uma parte de água e uma de gasolina em uma proveta (com no mínimo 100 divisões, para proporcionar uma leitura precisa), agita-se e deixa-se em repouso até que as duas fases se separem completamente.

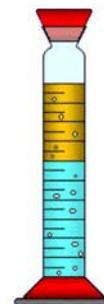


Figura 37. Proveta para determinação do teor de etanol em gasolinas Tipo C.

A fase superior é gasolina pura, a inferior é mistura de água e álcool. A fase aquosa irá sofrer um acréscimo de volume correspondente à fração de álcool na gasolina. Porém, este teste não é completamente eficaz, uma vez que passam despercebidas adulterações com outros álcoois como o metanol.

A fim de se avaliar a possibilidade de determinação do teor de etanol em amostras de gasolina, foram preparadas, a partir de gasolina tipo A (que não contém etanol), 80 amostras de gasolina em 8 concentrações diferentes com até 40% (m/m) de etanol (de 5 em 5%). Estas amostras foram divididas em dois grupos: 64 amostras para calibração e 16 para previsão. Nos tratamentos dos dados foram construídos dois modelos de calibração multivariada PLS, um contendo as 64 amostras nas oito concentrações (*modelo 1*) e outro contendo 56 amostras, excluindo-se as amostras que não continham etanol (gasolina A), denominadas 0% (*modelo 2*). Os modelos necessitam de apenas uma variável latente (VL) para explicar 95% da variância dos dados da matriz X e 100% do vetor Y para o *modelo 1* e 99% variância dos dados da matriz X e 100% do vetor Y para o *modelo 2*.



A Tabela 6 exprime os valores de erros obtidos por validação cruzada (RMSECV) para este parâmetro e o erro obtido na previsão externa (RMSEP) de 16 amostras de gasolina contendo até 40% (m/m) de etanol. A Tabela 7 apresenta os valores previstos destas 16 amostras de gasolina nos modelos 1 e 2.

Tabela 6. Erros de calibração cruzada e de previsão externa obtido por PLS1 para o teor de etanol.

Modelo	RMSECV	RMSEP	Correlação calibração	Variáveis Latentes	Faixa
1	0,37 %	0,36 %	0,9996	1	24 – 26 %
2	0,20 %	0,41 %	0,9997	1	24 – 26 %

Tabela 7. Previsão de 16 amostras de gasolina contendo teores de etanol de até 40%.

Amostra	Modelo 1 (na faixa até 40% de etanol)			Modelo 2 (na faixa de 10-40% de etanol)		
	Previsto NIR (%)	Referência (%)	Erro Absoluto (%)	Previsto NIR (%)	Referência (%)	Erro Absoluto (%)
Etanol (0%)	-0,51	0,00	-0,51	1,02	0,00	1,02
Etanol (0%)	-0,55	0,00	-0,55	0,98	0,00	0,98
Etanol (10%)	10,34	10,00	0,34	10,08	10,00	0,08
Etanol (10%)	10,35	10,00	0,35	10,09	10,00	0,09
Etanol (15%)	15,16	15,00	0,16	14,83	15,00	-0,17
Etanol (15%)	15,07	15,00	0,07	14,73	15,00	-0,27
Etanol (20%)	20,40	20,00	0,40	20,11	20,00	0,11
Etanol (20%)	20,16	20,00	0,16	19,87	20,00	-0,14
Etanol (25%)	25,28	25,00	0,28	25,10	25,00	0,10
Etanol (25%)	25,23	25,00	0,23	25,04	25,00	0,04
Etanol (30%)	30,04	30,00	0,04	30,04	30,00	0,04
Etanol (30%)	30,05	30,00	0,05	30,04	30,00	0,04
Etanol (35%)	35,26	35,00	0,26	35,45	35,00	0,45
Etanol (35%)	35,09	35,00	0,09	35,28	35,00	0,27
Etanol (40%)	39,38	40,00	-0,62	39,69	40,00	-0,31
Etanol (40%)	39,36	40,00	-0,64	39,67	40,00	-0,34

O valor obtido de RMSEP foi de 0,21% quando se excluíam as amostras de previsão contendo 0% de etanol (14 amostras) para a previsão utilizando o modelo 2. O RMSEP menor obtido quando se excluem as amostras de previsão contendo 0% de etanol deve-se ao fato de que estas amostras de previsão estão abrangidas na faixa de concentração utilizada pelo modelo 2. Na previsão com 16 amostras existem aquelas que estão fora da faixa de concentração utilizada pelo modelo 2, e são espectralmente diferentes daquelas que contêm etanol em sua composição. O fato de um só PC ser suficiente mostra a especificidade da informação NIR.

Os erros de previsão observados mostraram-se satisfatórios, pois se encontram dentro das expectativas de desvios para a determinação destes parâmetros de



qualidade, onde o limite aceitável de variação é de 1%. O RMSEP com valor alto para a previsão das 16 amostras no modelo 2 deve-se ao fato de existirem dentre as amostras de previsão, aquelas que não contêm etanol (Gasolina tipo A, chamada 0% de etanol e estão fora da faixa de concentração utilizada pelo modelo 2, que é de 10-40% de etanol). Sendo assim, são espectralmente diferentes daquelas que contêm etanol em sua composição. Quando se excluem as amostras de previsão contendo 0% de etanol, o RMSEP obtido para a previsão externa foi de 0,21%, valor muito próximo do obtido por validação cruzada e muito baixo comparado às expectativas de desvios para este tipo de determinação.

A Figura 38 é o gráfico do valor do teor de etanol previsto por NIR x método de referência na previsão de 16 amostras de gasolina contendo teores de etanol de até 40%.

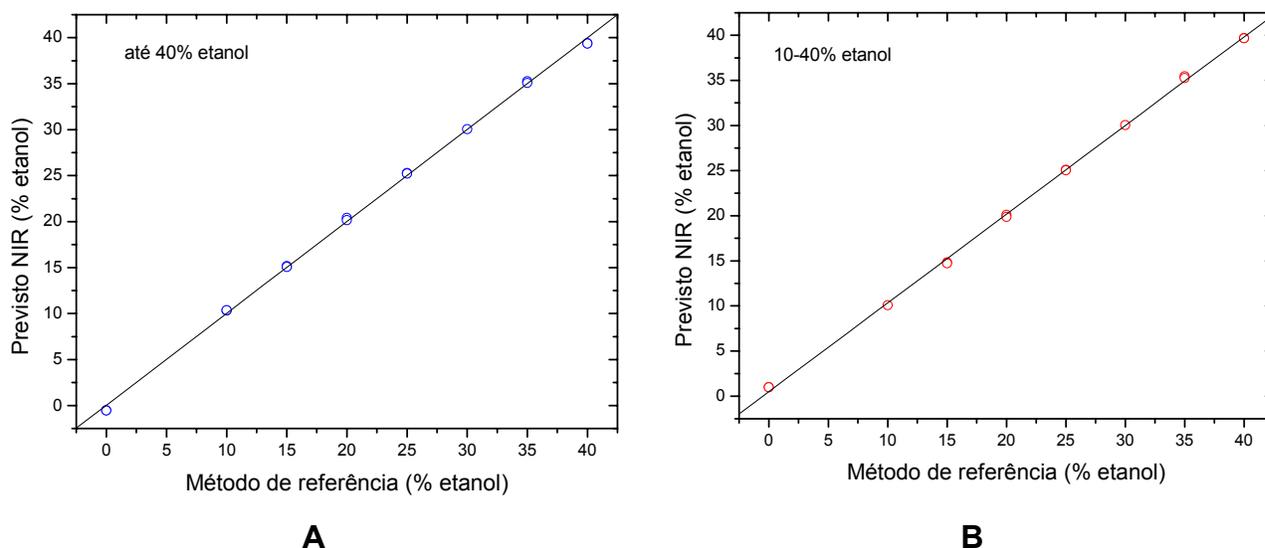


Figura 38. Gráfico do previsto x medido na previsão de 16 amostras de gasolina contendo teores de etanol de até 40%. Previsão no modelo 1 (A) e no modelo 2 (B)

Os resultados obtidos mostraram ser possível a previsão do teor de etanol em gasolinas com baixos erros. Diferenças espectrais entre amostras de gasolina que contêm e não contêm etanol dificultam a modelagem e, conseqüentemente, prejudicam a previsão de novas amostras, principalmente aquelas que não apresentam etanol em sua composição final, o que acarreta um aumento nos erros de previsão. A retirada das amostras com 0% de etanol faz com que haja uma melhora nos resultados de previsão



e uma diminuição nos erros, porém o modelo perde em robustez, uma vez que a previsão de amostras que possam ter menos de 10% de etanol torna-se prejudicada.

Os resultados obtidos são satisfatórios, porém, preliminares. O emprego de apenas uma única amostra de gasolina tipo A para preparação dos padrões de calibração e validação externa limitam os modelos gerados, pois, pode haver uma variação grande na matriz da gasolina empregada como padrão. Para uma expansão dos modelos de calibração seria necessária uma avaliação mais cuidadosa feita com o uso de gasolinas de diversas fontes (refinaria, petroquímica), permitindo se decidir sobre a robustez do modelo ou pela necessidade de torná-lo robusto pela inclusão de novas amostras.



4.6.2 Determinação Simultânea do Teor de Etanol e Metanol em Gasolinas

Um dos problemas encontrados na determinação do teor de etanol pelo método oficial é a incapacidade deste método de referência determinar a contaminação ou adulteração da gasolina por outros álcoois como, por exemplo, o metanol. Por ter menor custo que o etanol, o metanol vem sendo largamente utilizado como uma fonte de adulteração de combustíveis. Este tipo de fraude pode acarretar problemas de segurança pelo manuseio e utilização inadequada do produto, possíveis problemas aos motores dos veículos, além de evasões fiscais. Como medida de prevenção contra este tipo de adulteração, o governo brasileiro está fazendo uso de um produto marcador que é adicionado ao metanol importado. A presença deste marcador em análises de rotina identifica que o combustível pode estar adulterado.

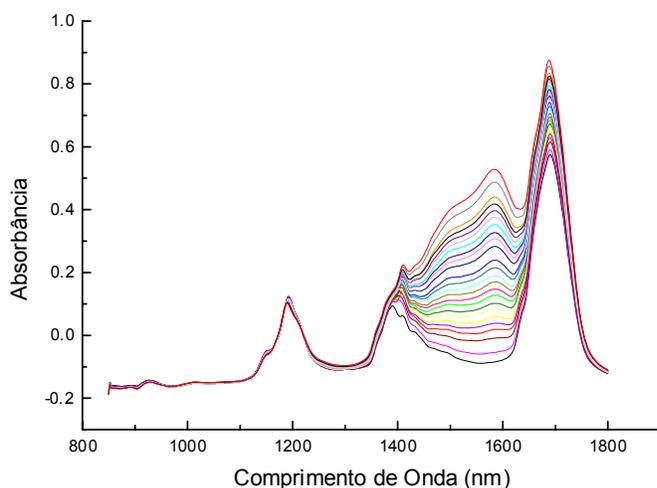


Figura 39. Espectros de absorvância das amostras utilizadas na calibração.

A Figura 39 mostra os espectros de absorção das amostras utilizadas na calibração. Para se avaliar a possibilidade de determinação do teor de etanol e metanol simultaneamente em amostras de gasolina, foram preparadas 25 amostras (em duplicata, totalizando 50 amostras) de gasolina contendo teores de até 40% (m/m) de etanol e até 10% (m/m) de

metanol, em proporções pré-definidas.

Para a calibração, foram utilizados os espectros das médias das 25 duplicatas. Outras 9 amostras foram utilizadas em uma previsão externa. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 850-1800 nm, mas devido aos ruídos no início e final da faixa espectral, utilizou-se a região compreendida entre 1050 e 1730 nm.

Para o tratamento dos dados foram construídos quatro modelos de calibração multivariada, dois PLS1 e dois PLS2, que utilizam simultaneamente a informação das concentrações de etanol e metanol.



Os erros de previsão obtidos para o metanol e etanol por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) de 9 amostras de gasolina com teores pré-definidos de etanol e metanol, utilizando PLS1 e PLS2, além de um modelo PLS2 construído excluindo-se amostras que não contêm álcool, estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Erros de previsão de amostras de gasolina com teores de etanol de até 40% e metanol até 10%.

Modelo	PLS1				PLS2				PLS2 (sem 0 %)			
Calibração Previsão	RMSECV		RMSEP		RMSECV		RMSEP		RMSECV		RMSEP	
VL	5	2	5	2	4				3			
Analito	Metanol	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Etanol
Erro	0,22 %	1,96 %	0,30 %	1,05 %	0,53 %	0,90 %	0,41 %	0,50 %	0,49 %	0,65 %	0,48 %	0,61 %
Correlação	0,9982	0,9905	0,9985	0,9975	0,9909	0,9994	0,9973	0,9992	0,9899	0,9988	0,9947	0,9988
Variância X	99,8 %	96,5 %			99,1 %	99,1 %			99,8 %	99,8 %		
Variância Y	99,6 %	98,2 %			99,5 %	99,5 %			99,7 %	99,7 %		

Os erros de previsão observados apresentaram-se satisfatórios considerando-se a determinação simultânea de dois álcoois tão semelhantes, mostrando ser possível a identificação e quantificação conjunta de metanol e etanol. De maneira semelhante à previsão de somente o teor de etanol mostrado no capítulo 4.6.1, amostras com valores de concentração de álcoois iguais a zero, tornam-se um problema na previsão devido à dificuldade de modelagem destas amostras por PLS, por apresentarem características espectrais diferentes das demais.

A Tabela 9 exprime os valores de previsão por NIR das 9 amostras de gasolina com teores pré-definidos de etanol e metanol e a Figura 40 o gráfico do teor de etanol e metanol previsto por NIR x método de referência na previsão destas 9 amostras de gasolina no modelo PLS2.

Tabela 9. Previsão de 9 amostras de gasolina contendo teores de etanol de até 40% e metanol até 10%.

Amostra	% Metanol			% Etanol		
	Previsto NIR	Referência	Erro Absoluto	Previsto NIR	Referência	Erro Absoluto
1	10,43	10,00	0,43	9,81	10,00	-0,19
2	9,70	10,00	-0,30	40,28	40,00	0,28
3	5,17	5,00	0,17	19,66	20,00	-0,34
4	6,27	6,00	0,27	5,59	6,00	-0,41
5	8,11	8,00	0,11	25,88	26,00	-0,12
6	4,20	4,00	0,20	17,72	18,00	-0,28
7	2,26	2,00	0,26	17,92	18,00	-0,08
8	1,32	1,00	0,32	18,69	19,00	-0,31
9	0,97	0,00	0,97	18,70	20,00	-1,30



Cada uma das 9 amostras é uma média de triplicatas de espectros.

A escolha do modelo PLS2 ao invés da PLS1 foi motivada pelo fato de que o modelo de previsão, apesar de apresentar melhores resultados para o metanol na validação cruzada e previsão externa, apresentou uma maior robustez na previsão dos dois álcoois, por utilizar simultaneamente a informação das concentrações dos dois analitos. A espectroscopia NIR se mostrou, mesmo assim, eficaz na determinação simultânea de etanol e metanol em gasolinas.

De maneira semelhante à determinação de etanol, os resultados obtidos neste item também são satisfatórios. Para uma expansão dos modelos de calibração seria necessário torná-lo mais robusto pela inclusão de novas amostras. O emprego de uma única amostra de gasolina para a preparação dos padrões de calibração e validação externa limitam os modelos gerados.

Erros de previsão baixos mostram a eficácia da técnica NIR na determinação simultânea e quantificação de teores de álcoois bastantes semelhantes. Sendo assim, o NIR pode ser utilizado na determinação do parâmetro de qualidade teor de etanol com segurança, pois o limite aceitável de variação é de 1% de etanol e adulterações apresentam teores entre 1% e 10% de metanol.

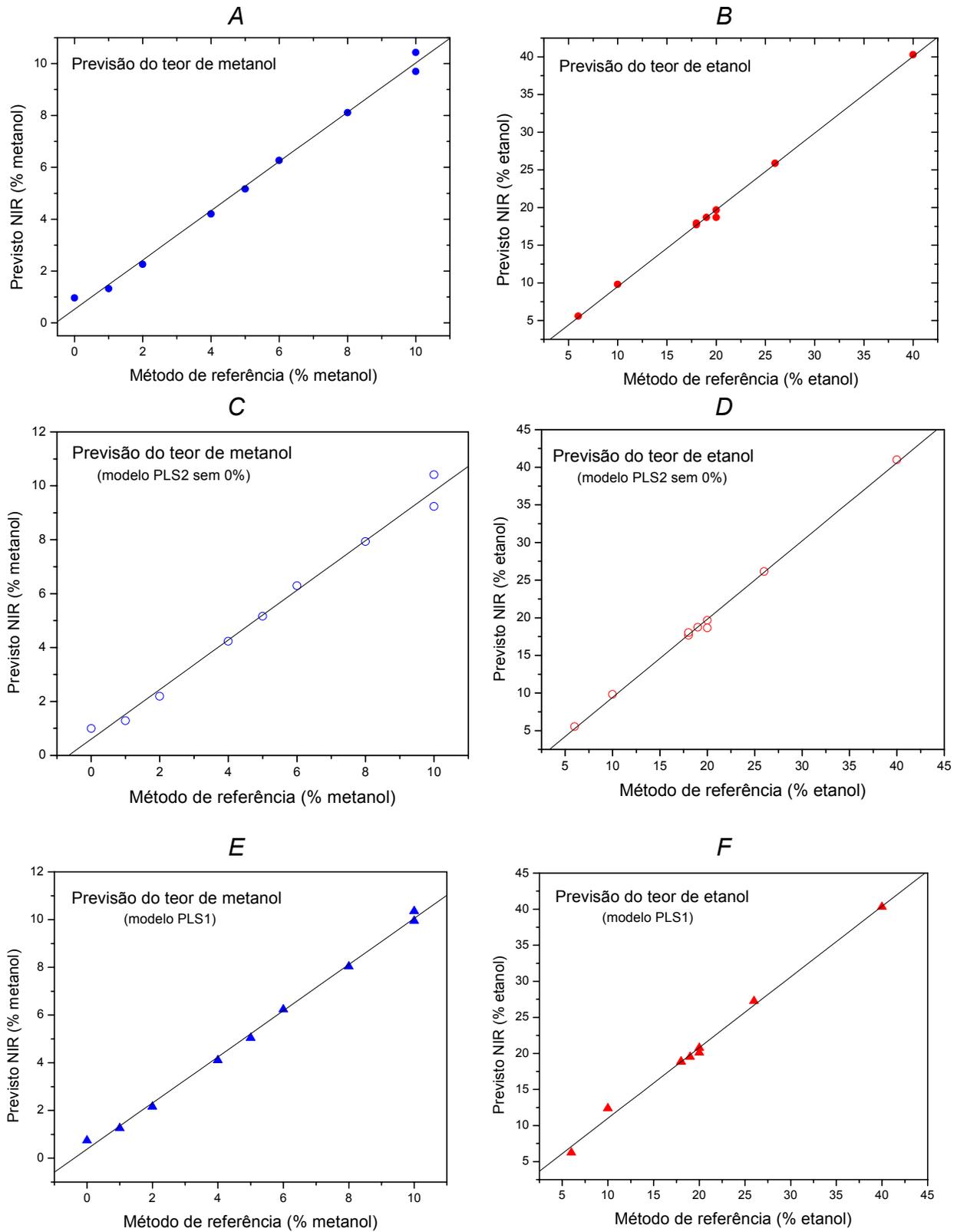


Figura 40. Gráfico dos valores previstos por NIR x medidos pelo método de referência para teores de metanol e etanol em gasolina. Previsão por PLS2 (A e B), previsão por PLS2 sem as amostras contendo 0 % de álcoois (C e D) e previsão por PLS1 (E e F).



4.6.3 Determinação dos Parâmetros de Qualidade MON, RON e IAD

Número de octanas (octanagem) é uma propriedade da gasolina determinada experimentalmente e que define a sua qualidade antidetonante. O número de octanas é determinado pela medida da intensidade de detonação da gasolina em um motor apropriado para este teste, seguindo as normas ASTM 2699, 2700 ou ABNT MB 457. Este teste usa um motor e padrões constituídos de combustíveis de referência ASTM n-heptano e isoctano (2,2,4-trimetil-pentano), atribuindo o valor arbitrário 0 e 100, respectivamente. O valor de octanagem de uma gasolina situa-se entre esses valores.

A unidade de teste de detonação (Motor) utilizada para a medida do número de octanas possui um custo elevado e, necessita de um tempo de análise entre 20 e 30 min por amostra, correção da pressão atmosférica, meticulosa manutenção e alto consumo de combustível por teste (250 mL). Todos estes fatores inviabilizam seu uso para análises “on-line” e em controle de processo. O número de octanas é obtido pelo valor Índice Antidetonante (**IAD**), que é a média do Motor Octane Number (**MON**) e Research Octane Number (**RON**). Para a obtenção do valor MON as condições aplicadas à unidade de teste são muito mais severas, simulando condições adversas encontradas por um motor de um veículo no cotidiano. Para a obtenção do valor RON as condições aplicadas à unidade de teste são muito mais amenas, simulando condições normais encontradas por um motor de veículo no cotidiano. Devido as condições aplicadas, valores de MON são, em geral, menores que os de RON. Como um veículo pode sofrer condições de trabalho muito severas e adversas ou amenas e normais, além da análise de cada parâmetro em separado, é relevante que se expresse a octanagem final (IAD) de uma gasolina através da média de MON e RON.

Atualmente vários métodos espectroscópicos, principalmente NIR e Raman, estão sendo exaustivamente estudados e aplicados na determinação do número de octanas MON e RON combinados a métodos de calibração multivariada. Estes métodos espectroscópicos apresentam as vantagens de serem rápidos, fornecerem excelentes predições do número de octanas, não serem destrutivos, menor custo, possibilitando aplicações “on-line” em processos^[17,50-56].



Neste trabalho avaliou-se a determinação dos parâmetros de qualidade MON, RON e IAD de gasolinas “sintéticas” tipo A por infravermelho próximo (NIR) com auxílio de calibração multivariada.

Espectros de 205 amostras de gasolina foram obtidos para a construção de modelos de calibração PLS1 e de 40 amostras para previsão externa. As amostras de gasolina foram gentilmente cedidas pela empresa Braskem e são o resultado da mistura de efluentes de linhas de produção da planta petroquímica de Camaçari-BA. Estas gasolinas foram utilizadas também na determinação dos parâmetros de qualidade Pressão de vapor, Densidade e Temperaturas de destilação.

Utilizando-se calibração multivariada, foram construídos modelos PLS1 para cada um dos parâmetros de qualidade. Os resultados de erro de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV), bem como o de previsão obtido para uma validação externa (RMSEP) empregando 40 amostras são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para os parâmetros de qualidade MON, RON e IAD de gasolinas “sintéticas” tipo A.

Parâmetro	Nº VL	Variância explicada	RMSECV	RMSEP	Correlação RMSECV	Correlação RMSEP	Reprodutibilidade	Faixa do parâmetro
MON	4	97,4 % (X) 86,3 % (Y)	0,54	0,42	0,9282	0,9528	0,9 ^a	80,8 – 87,0
RON	4	97,7 % (X) 88,3 % (Y)	0,62	0,60	0,9392	0,9408	0,7 ^b	92,8 – 99,9
IAD	4	97,3 % (X) 90,8 % (Y)	0,48	0,45	0,9510	0,9529	1,1 ^{a,b}	87,0 (min)

a - (ASTM 2699)

b - (ASTM 2699 ; MB 457)

Os erros médios de previsão são bastante satisfatórios quando comparados com a reprodutibilidade dos métodos de referência ASTM 2699 de $\pm 0,9$ para o número de octanas RON; ASTM 2700 ou ABNT MB 457 de $\pm 0,7$ para o MON e de $\pm 1,1$ para o IAD^[53]. A faixa do parâmetro para gasolinas tipo A é de 80,8 a 87,0 para o MON e de 92,8 a 99,9 para o RON. Para gasolinas tipo C comum o mínimo exigido para o parâmetro MON é de 82,0 e para o IAD é de 87,0. Para gasolinas tipo C Premium o mínimo exigido para os parâmetros MON e IAD é de 91,0. Gasolinas especiais como a Podium® possuem IAD de 95,0.

A Figura 41 representa o gráfico do valor de MON e RON previsto por NIR x método de referência (Motor) na previsão de 40 amostras de gasolina e a Figura 42 o



gráfico do valor de IAD previsto por NIR x método de referência $((MON+RON)/2)$. Este parâmetro engloba os parâmetros MON e o RON e como esperado, apresenta valores intermediários de RMSEP.

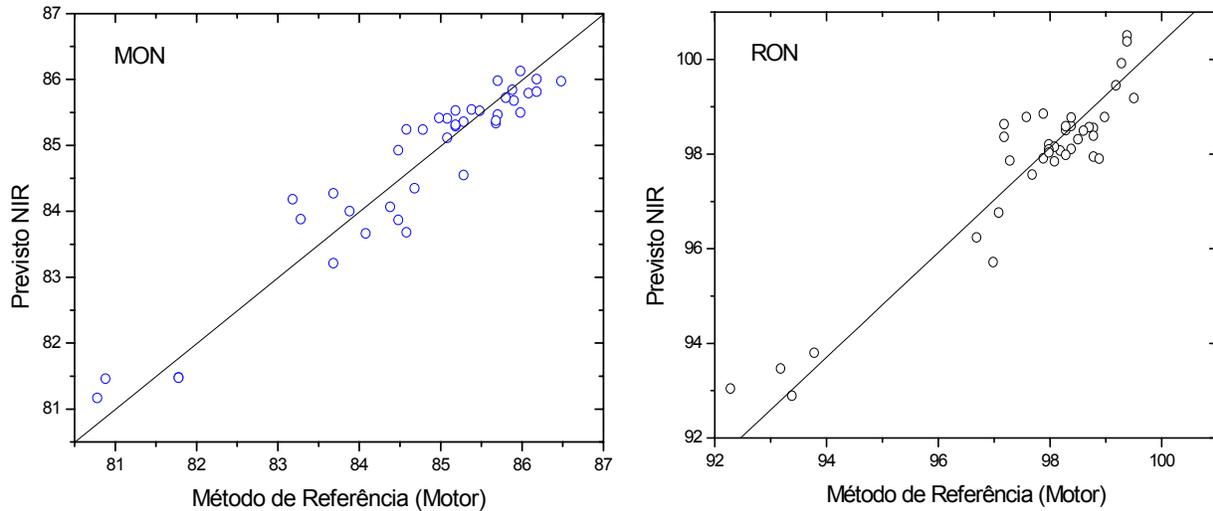


Figura 41. Gráfico do valor de MON e RON previsto por NIR x método de referência (Motor) para amostras externas.

Deste estudo pode-se concluir que a espectroscopia NIR apresenta um grande potencial para ser empregada na determinação desses parâmetros, visto o fato de apresentar vantagens como rapidez, não ser destrutiva, de seu menor custo por análise, versatilidade, robustez, além de fornecer excelentes previsões do número de octanas, possibilitando aplicações “on-line” em processos.

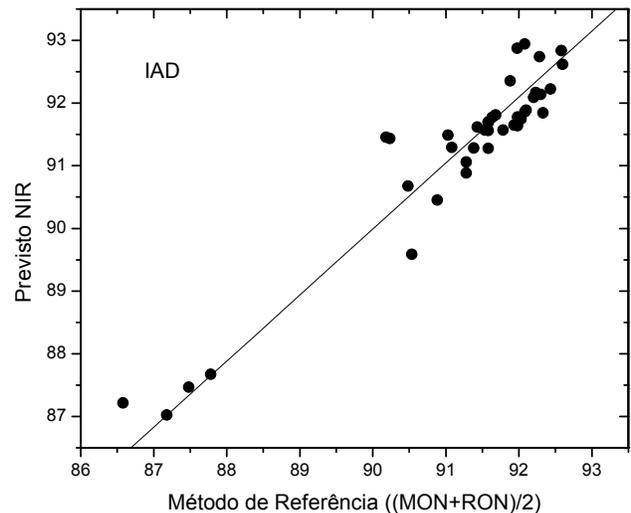


Figura 42. Gráfico do valor de IAD previsto por NIR x método de referência para amostras externas.



4.6.4 Determinação do Parâmetro de Qualidade Pressão de Vapor REID

A Pressão de Vapor Reid (PVR) é considerada um parâmetro de qualidade de gasolina e está diretamente ligada à composição química, pois tem como objetivo avaliar sua volatilidade ou tendência de evaporação, de modo que, quanto maior é a pressão de vapor, mais facilmente a gasolina se evapora e mais facilmente pode entrar em ignição. Quanto menor a pressão de vapor, menos volátil é a gasolina e mais difícil a ignição do combustível.

Compostos mais pesados apresentam menor pressão de vapor, conseqüentemente, a adição destes pode provocar uma diminuição da pressão de vapor.

Esse ensaio é utilizado, principalmente, para indicar as exigências que devem ser satisfeitas para a segurança no transporte e armazenamento do produto, de modo a evitar acidentes e minimizar as perdas por evaporação. Sua determinação segue as normas técnicas NBR 4149; NBR14156 e ASTM D-323.

Na avaliação deste parâmetro foram utilizadas as amostras de gasolina cedidas pela Braskem.

Para esse parâmetro de qualidade, a 37,8 °C, as gasolinas tipo A comum ou Premium devem possuir uma pressão de vapor entre 45,0 e 62,0 kPa, enquanto que a gasolina tipo C comum ou Premium deve apresentar um valor de pressão máximo de 69,0 kPa. O desvio padrão aceitável pelo método de referência para a pressão de vapor é de 2,8 kPa.

Construiu-se um modelo de calibração multivariada PLS1 utilizando espectros de 116 amostras de gasolina. Os erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) para um modelo PVR utilizando toda a faixa espectral (850-1800 nm), denominado modelo 1 e para o modelo PVR utilizando a faixa espectral de 1038-1304 nm, denominado modelo 2, são apresentados na Tabela 11. Espectros de 30 amostras de gasolina foram utilizados para uma previsão externa (RMSEP) nos modelos 1 e 2 e os erros de previsão obtidos são apresentados na mesma tabela.



Tabela 11. Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para o parâmetro de qualidade PVR de gasolina “sintéticas” tipo A.

Parâmetro	Nº VL	Variância explicada	RMSECV	RMSEP	Correlação RMSECV	Correlação RMSEP	Reprodutibilidade	Faixa do parâmetro
PVR (Modelo 1)	9	99,5 % (X) 51,6 % (Y)	2,02	2,4	0,7229	0,7819	2,9 ^c	45,0 – 62,0 (kPa)
PVR (Modelo 2)	5	94,1 % (X) 67,7 % (Y)	2,12	2,5	0,8268	0,7566	2,9 ^c	45,0 – 62,0 (kPa)

c - (NBR 4149 ; ASTM D-323)

A Figura 43 é o gráfico do valor de pressão de vapor previsto no modelo 1 por NIR x método de referência na previsão de 30 amostras de gasolina. Apesar de apresentar baixos erros de previsão, a previsão deste parâmetro requer um número elevado de variáveis latentes. Este fato pode estar relacionado a distribuição da informação ao longo do espectro. Sendo assim, uma interpretação abrangente, requer

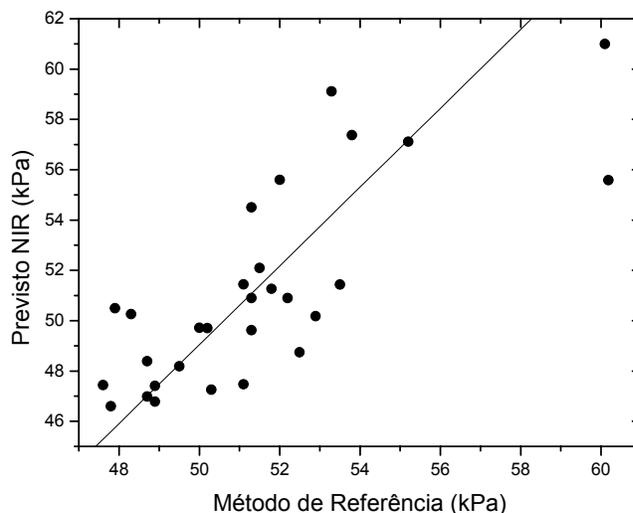


Figura 43. Gráfico da pressão de vapor prevista por NIR x método de referência.

um número grande de variáveis latentes. Porém, para matrizes complexas como a gasolina que pode ter até 5000 compostos, este número de PC's pode até ser considerado baixo.

Como se pode observar, valores do erro médio de previsão obtidos por NIR, inferiores ao desvio padrão aceitável pelo método de referência para a pressão de vapor (2,8 kPa), mostram a capacidade de predição deste parâmetro por esta técnica.

Sendo assim, a espectroscopia NIR também apresenta um grande potencial para ser empregada na determinação deste importante parâmetro.



4.6.5 Determinação dos Parâmetros Temperaturas de Destilação.

As temperaturas de destilação também são importantes parâmetros para a determinação da qualidade de gasolina, pois têm relação direta com sua composição química.

No presente trabalho foi avaliada a determinação das temperaturas de destilação de 10%, 50%, 90% e ponto final (PF) por infravermelho próximo (NIR) com auxílio de calibração multivariada. A determinação destes parâmetros segue as normas técnicas NBR 9619 e ASTM D-86^[48,49].

Os espectros de 116 amostras de gasolina foram utilizados para a construção de modelos de calibração multivariada PLS1 para cada porcentagem de destilação. Os números de variáveis latentes utilizadas pelos modelos PLS construídos, os erros de previsão por validação cruzada e externa, as correlações entre o método de referência e o NIR e a reprodutibilidade aceitável pelo método de referência para as temperaturas nas quais as diversas porcentagens são destiladas e as correlações entre o método de referência e o NIR são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para o parâmetro de qualidade temperatura de destilação de gasolinas “sintéticas” tipo A.

Parâmetro	Nº VL	Variância explicada	RMSECV	RMSEP	Correlação RMSECV	Correlação RMSEP	Reprodutibilidade	Faixa do parâmetro
10 % dest	12	99,7 % (X) 76,1 % (Y)	1,5	1,7	0,8724	0.8184	8,0 ^d	53,1 - 65,4 (°C)
50 % dest	12	99,7 % (X) 55,0 % (Y)	2,8	3,5	0,7488	0.7258	8,5 ^d	90,3 - 107,6 (°C)
90 % dest	9	99,6 % (X) 84,5 % (Y)	1,7	2,3	0,9181	0.8908	9,5 ^d	155,0 - 168,0 (°C)
PF % dest	6	99,4 % (X) 85,8 % (Y)	2,2	2,3	0,9252	0.9249	10,5 ^d	169,5 - 188,3 (°C)

d - (ASTM D86)

A Figura 44 representa os gráficos das temperaturas de destilação 10%, 50%, 90% e Ponto Final previsto por NIR x método de referência na previsão externa de 29 amostras de gasolina.

Valores de erros médios de previsão (RMSEP) obtidos por NIR inferiores aos obtidos pelo método de referência mostram a capacidade de predição deste parâmetro por esta técnica.



Porém, a correlação entre o que o NIR interpreta e fatores físicos não é tão efetiva, como analisado pela baixa correlação apresentada pelos modelos acrescida do excessivo número de variáveis latentes para a descrição destes parâmetros.

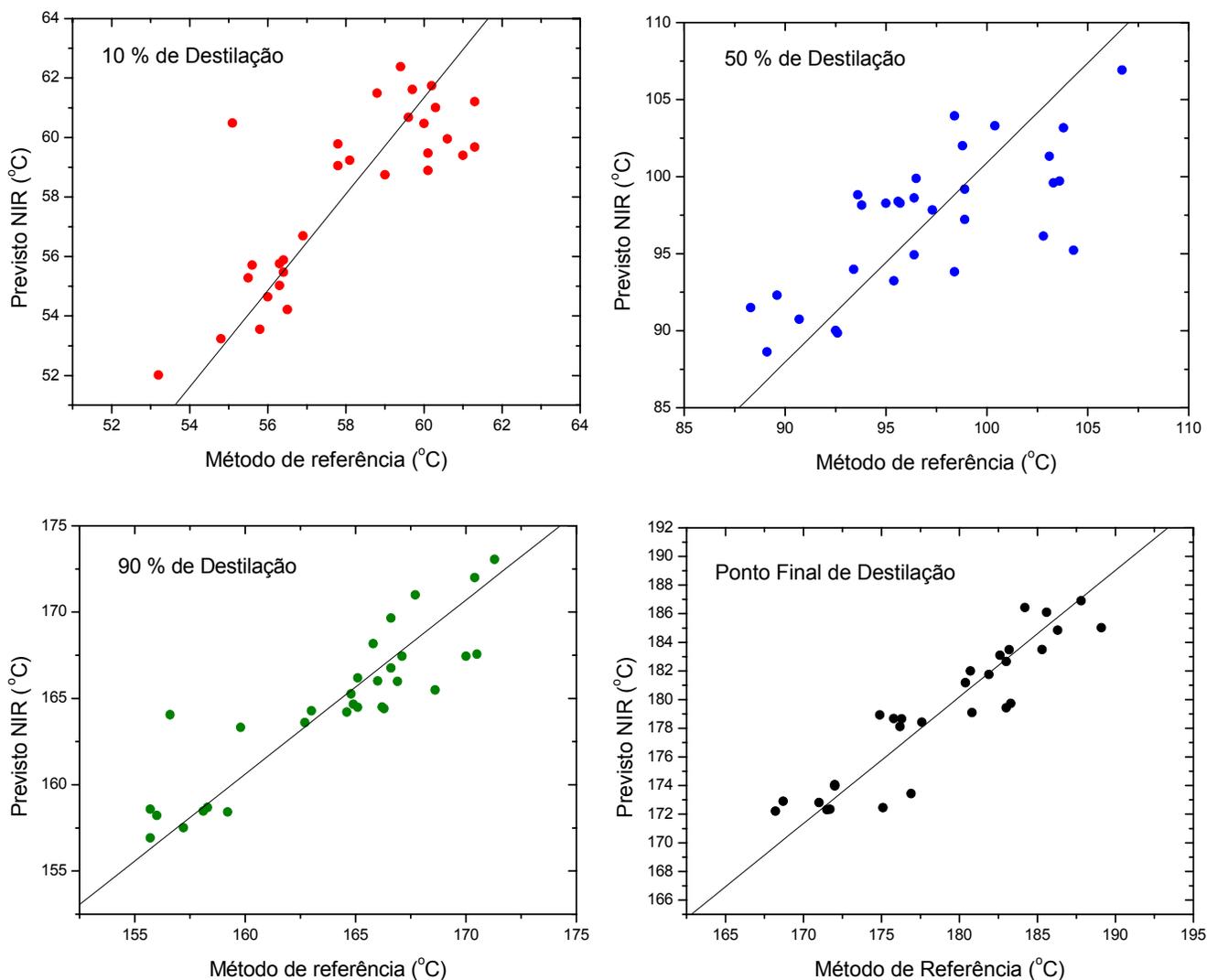


Figura 44. Gráficos da temperatura de destilação prevista por NIR x método de referência em 10% de destilação, 50% de destilação, 90% de destilação e PF da destilação.

O parâmetro 10% de destilação apresenta os menores erros de previsão. Uma hipótese para tal fato, é que no início da destilação, hidrocarbonetos leves e com características semelhantes são destilados, não havendo uma grande variação na composição das frações recolhidas. Sendo assim, a espectroscopia NIR não enfrenta problemas em quantificar este parâmetro, pois consegue estabelecer uma relação entre temperatura e composição das frações recolhidas.



Para os parâmetros 90% e PF o princípio é o mesmo ocorrido com o parâmetro 10%. Porém, no final da destilação, ocorre a saída de hidrocarbonetos pesados com características semelhantes. Já o parâmetro 50% de destilação apresenta os maiores erros de previsão, pois há uma grande variação na composição das frações recolhidas, principalmente pela saída de etanol e azeótropos que o etanol forma com as espécies normalmente presentes na gasolina. Sendo assim, a espectroscopia NIR não consegue estabelecer com precisão, uma relação entre temperatura e composição das frações recolhidas para este parâmetro. A contraposição é um resultado de erros de previsão baixo quando comparados a reprodutibilidade do método de referência.

De maneira semelhante à pressão de vapor, as temperaturas de destilação apresentaram baixos erros de previsão. Porém, a previsão deste também requer um número elevado de variáveis latentes. Este fato pode estar relacionado com a dificuldade da espectroscopia NIR em interpretar algumas informações físicas ou a distribuição da informação ao longo do espectro. Sendo assim, uma interpretação abrangente, requer um número grande de variáveis latentes.

Deste estudo pode-se concluir que o NIR é capaz de prever com eficácia e segurança as de temperaturas de destilação, apresentando baixos erros de previsão, além de apresentar a vantagem de ser rápido, robusto e não ser uma técnica destrutiva.



4.6.6 Determinação da Densidade Relativa 20/4°C

A densidade relativa também é considerada um parâmetro de qualidade na análise de gasolina. Este parâmetro tem relevância na comercialização da gasolina C e é baseado na norma NBR 7148:2000. Gasolinas que apresentam uma densidade baixa podem implicar em uma perda para o consumidor, que comprará um maior volume de combustível, mas levará uma massa menor do mesmo. Gasolinas com densidades altas podem também implicar em uma adulteração com compostos pesados.

Neste parâmetro é considerada a densidade da gasolina a 20 °C relativa à água a 4 °C (a densidade da água nesta temperatura é de 0,999973 g/cm³, que é o seu valor máximo). A faixa do parâmetro é de 0,7481 a 0,7692 g/cm³.

Para a construção de um modelo de calibração multivariada PLS1, foram utilizados espectros de 112 amostras de gasolina. O erro de previsão obtido por validação cruzada (RMSECV) para o modelo PLS e o obtido em uma previsão externa (RMSEP) com 29 amostras é mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Erros de previsão obtidos por validação cruzada (RMSECV) e por previsão externa (RMSEP) para o parâmetro de qualidade densidade de gasolinas “sintéticas” tipo A.

Parâmetro	Nº VL	Variância explicada	RMSECV	RMSEP	Correlação RMSECV	Correlação RMSEP	Reprodutibilidade	Faixa do parâmetro
Densidade	6	96,8 % (X) 91,0 % (Y)	0,0017	0,0023	0,9531	0,9529	0,0012 ^e	0,7481 - 0,7692 (g/cm ³)

e - NBR 7148:2000

A Figura 45 mostra o gráfico do valor de densidade prevista por NIR x método de referência na previsão de 29 amostras de gasolina.

Novamente neste estudo é possível a observação da obtenção de erros de previsão muito baixos, o que mostra a eficácia da técnica NIR na estimativa rotineira de parâmetros de qualidade de gasolinas.

Semelhantemente aos outros parâmetros, o parâmetro densidade relativa apresenta baixos erros de previsão. A previsão deste parâmetro também requer um número de variáveis latentes igual a seis, fato relacionado a distribuição da informação ao longo do espectro, que para uma interpretação abrangente, requer um número grande de variáveis latentes.

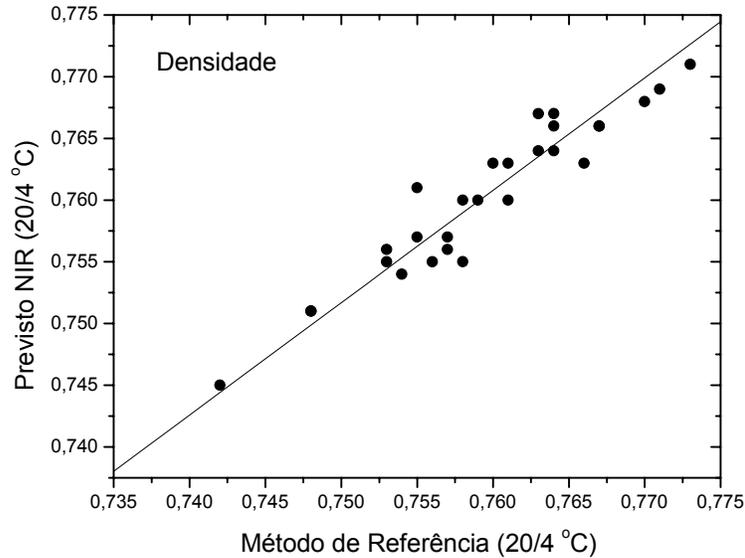


Figura 45. Gráfico da densidade prevista por NIR x método de referência.

Deste estudo pode-se concluir que os resultados obtidos mostram que o NIR é capaz de prever com eficácia e segurança o parâmetro de densidade relativa, apresentando baixos erros de previsão, além de apresentar a vantagem de ser rápido, robusto e não ser uma técnica destrutiva.

Estes estudos tiveram por objetivo uma interpretação da representação de parâmetros de qualidade de gasolina e servirão como base para a quantificação destes parâmetros através da monitoração em tempo real de destilações de gasolina descrita a seguir.



4.6.7 Avaliação Global dos Resultados de Previsão dos Parâmetros de Qualidade de Gasolina pela Técnica NIR

Os bons resultados de previsão dos parâmetros de qualidade de gasolina pela técnica NIR mostraram ser possível realizar a determinação desses parâmetros valendo-se de apenas uma análise. Os erros de previsão obtidos pela técnica NIR, para todos os parâmetros analisados, mostraram-se melhores que a reprodutibilidade do método primário de referência para cada parâmetro, fato este que fundamenta a utilização da espectroscopia NIR na determinação destes fatores que compõem a qualidade da gasolina. A exceção ocorre com o parâmetro densidade relativa que foi o único onde o NIR apresentou resultados de erros superiores aos da técnica de referência.

A utilização de um número elevado de variáveis latentes na previsão dos parâmetros de qualidade pode estar relacionada com a dificuldade da espectroscopia NIR em interpretar algumas informações físicas ou a distribuição da informação ao longo do espectro. Sendo assim, uma interpretação abrangente, requer um número grande de variáveis latentes.

O emprego de apenas uma matriz de gasolina para preparação dos padrões de calibração limita os modelos gerados, deixando-os pouco robustos. Há, então, a necessidade de torná-lo mais robusto pela inclusão de novas amostras e maior variedade composicional.

Os resultados obtidos mostram que o NIR é capaz de prever com eficácia e segurança os parâmetros de qualidade, apresentando baixos erros de previsão, além de apresentar a vantagem de ser rápido, robusto, não ser uma técnica destrutiva, apresentar resultados através de uma única análise.



4.7 Destilação de Gasolinas

4.7.1 Comportamento da Temperatura na Destilação

O conhecimento das temperaturas de ebulição das espécies e o comportamento da temperatura em cada espectro durante a destilação auxilia na análise e determinação da provável composição química dos destilados. O monitoramento em tempo real da temperatura e sua atribuição a cada espectro torna-se uma ferramenta que fornece uma informação complementar sobre a composição química do destilado. Em muitas oportunidades, a simples verificação da variação da temperatura da destilação de uma amostra e sua comparação com um padrão pode fornecer indícios de adulteração ou uma tendência.

A verificação da temperatura de destilação de gasolinas conformes (padrão), não conformes, gasolina tipo A e outros combustíveis, como diesel e gasolina de aviação, permite, por exemplo, concluir que a gasolina conforme apresenta um comportamento de temperatura bem definido e distinto de gasolinas não-conformes ou outros combustíveis (Figura 46). A temperatura observada na destilação de gasolinas conformes vai aumentando gradativamente com o desenvolvimento da destilação até atingir um patamar em torno de 78 °C, (atribuído à formação de azeótropos entre o etanol adicionado à gasolina e compostos presentes à mesma) que com o término da destilação desta fração, muda bruscamente, alcançando valores que atingem até 120 °C e vão decrescendo gradativamente para o término da destilação. Cabe lembrar que o etanol representa 25 % da gasolina tipo C regular comercializada no Brasil.

Este comportamento não é verificado em gasolinas que apresentam alguma alteração em sua composição e por consequência são consideradas não-conformes. Gasolinas que apresentam um excesso de etanol em sua composição mantêm o patamar de temperatura por mais tempo, ou seja, por mais espectros. Sendo assim, quando verificado este comportamento de manutenção do patamar por mais tempo do que o padrão, há o indício de adulteração de gasolina por excesso de etanol. A adulteração de gasolinas pela adição de compostos leves, como o hexano, faz com que estes compostos sejam destilados mais rapidamente (por possuírem pontos de ebulição



mais baixos) mudando, portanto, o perfil da destilação, atingindo-se temperaturas maiores em um número menor de espectros coletados.

A destilação de gasolinas tipo A (que não possuem etanol em sua composição) e a de gasolina de aviação, chamada de gasolina Azul ou Avigas (rica em compostos mais leves e voláteis) apresentam características interessantes e peculiares de aumento gradativo da temperatura (com a destilação de compostos de diferentes pontos de ebulição) até atingir valores em torno de 130 °C e 110 °C, respectivamente, e não apresentação de patamares de temperatura.

Sendo a volatilidade o determinante principal da tendência de um hidrocarboneto de, potencialmente, produzir vapores explosivos, a composição química da gasolina azul, rica em compostos leves e voláteis, deve-se ao fato de sua influência sobre a partida, aquecimento e a tendência ao bloqueio da formação de vapor em grandes altitudes. A presença de componentes de alto ponto de ebulição, nestes e em outros combustíveis, pode afetar de modo significativo o nível de formação de depósitos sólidos de combustão, influenciando o desempenho do motor da aeronave.

A energia fornecida pela manta de aquecimento é suficiente para que os compostos presentes na gasolina azul entrem rapidamente em ebulição, mas não é suficiente para que todos os compostos presentes em combustíveis como o diesel entrem em ebulição, havendo uma queda da temperatura em torno do espectro 90. O sistema de aquecimento não foi capaz de causar a ebulição de compostos de ponto de ebulição altos presentes no diesel.

O monitoramento do comportamento das temperaturas de destilação, conforme o espectro, de gasolinas normais e adulteradas (Figura 47) permite, pela disparidade obtida, perceber o indício de adulteração e as variações possíveis de comportamento conforme o tipo de adulteração. Verifica-se a dilatação do patamar de temperatura, causado, provavelmente, por excesso de etanol, que permanece por mais espectros. Verifica-se a variação de temperatura para valores superiores, em espectros de números menores que o padrão, provavelmente por adulteração com compostos leves (pontos de ebulição menores) e a variação de temperatura para valores superiores, em espectros de números maiores que o padrão ou a obtenção de temperaturas muito



altas nos espectros finais, provavelmente por adulteração com compostos pesados (pontos de ebulição maiores).

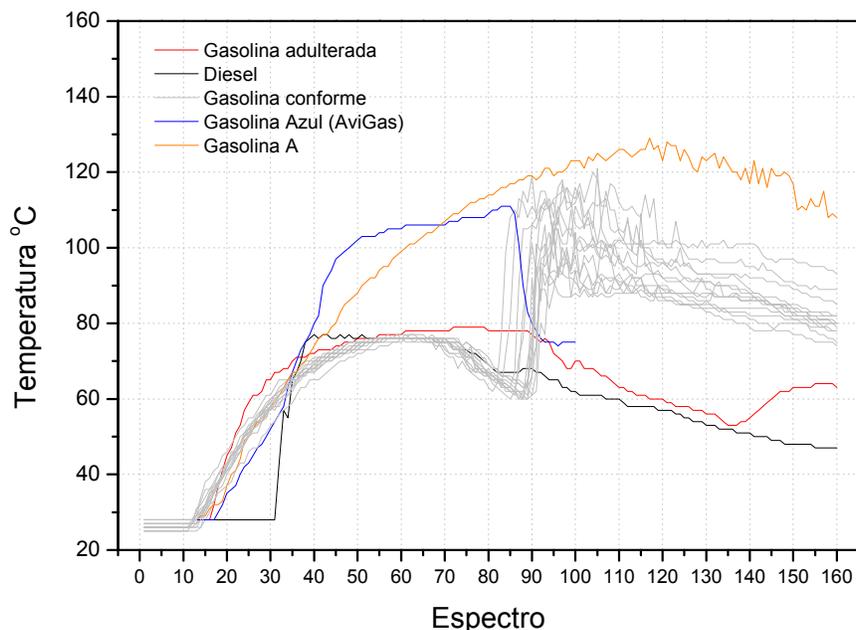


Figura 46. Temperaturas de destilação de gasolinas conformes e adulterada, gasolina tipo A, diesel e gasolina de aviação.

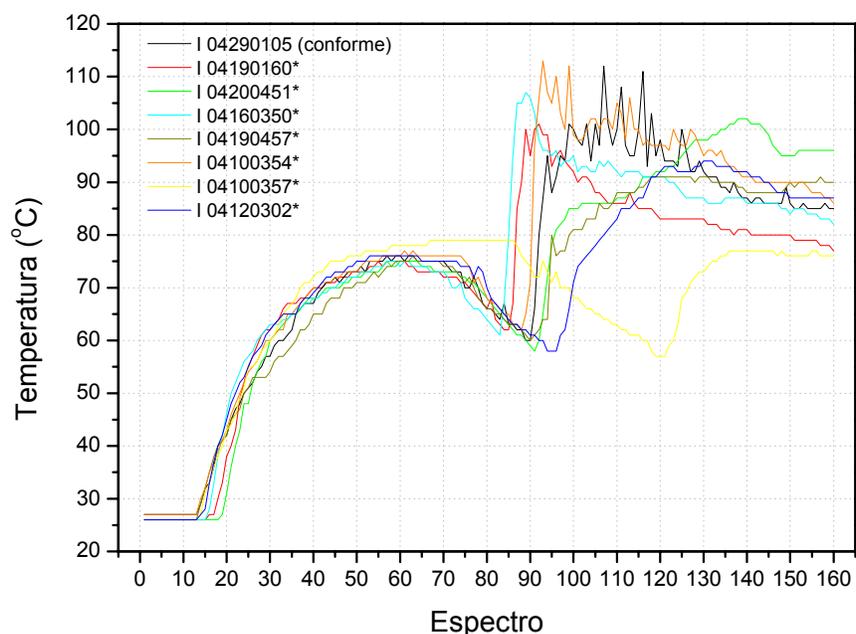


Figura 47. Temperaturas de destilação de uma gasolina conforme e sete gasolinas adulteradas.

O estudo da adição de diferentes teores de etanol a partir da gasolina tipo A complementa a informação sobre adulteração de combustíveis com etanol. A Figura 48 representa as temperaturas obtidas durante a destilação de gasolinas com teores de



até 60% de etanol. É possível a conclusão de que, o aumento do teor de etanol causa o aparecimento e dilatação do patamar em torno de 78 °C que se mantém por mais espectros. Este fenômeno causa um aparente deslocamento da região do patamar dos espectros obtidos mais tardiamente. A amostra de gasolina contendo 5% de etanol apresenta um pequeno patamar de temperatura, que em poucos espectros, se desfaz, ocorrendo um aumento gradativo de temperatura com o decorrer da destilação. Como a destilação termina no espectro 160, não é possível a observação da variação brusca para temperaturas superiores com o aumento excessivo do teor de etanol (por exemplo: 60% de etanol).

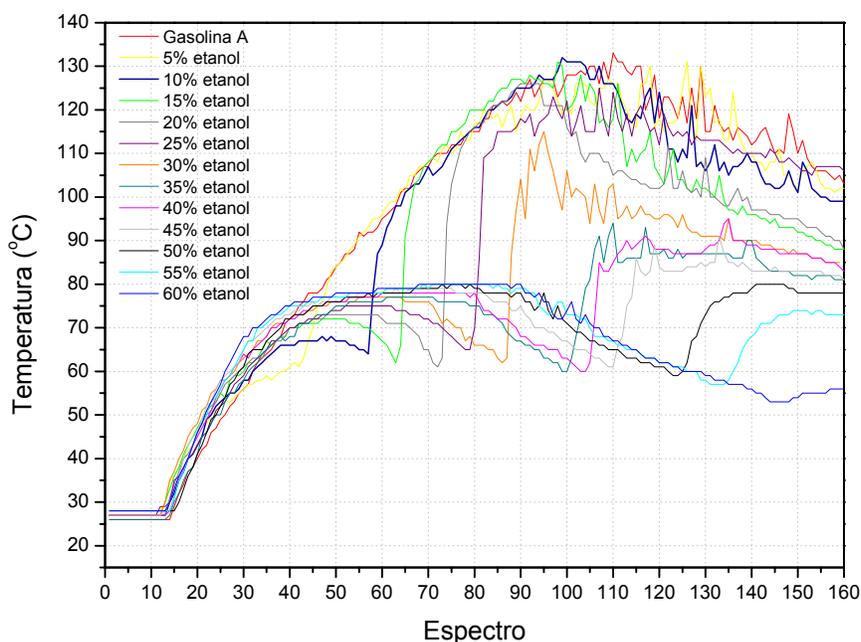


Figura 48. Temperaturas de destilação de gasolinas tipo A com adição de teores de até 60% de etanol anidro.

Estes estudos envolvem temperaturas monitoradas durante a destilação e servem como uma análise exploratória dos dados, permitindo muitas vezes, que indícios de adulterações sejam apontados e que análises mais aprofundadas realizadas pela espectroscopia NIR possibilitem uma identificação e confirmação da adulteração.



4.7.2 Previsão da Provável Composição Química de Destilados

A necessidade do conhecimento prévio dos produtos que se deseja manusear ou identificação da composição do mesmo durante um processo é de fundamental importância, principalmente quando se trabalha com misturas complexas de substâncias como é o petróleo e seus derivados. Para a indústria que manuseia este material é relevante a identificação da provável composição química, para que assim possa adequar seu sistema de produção ou controle de qualidade.

Como as moléculas podem vibrar de várias maneiras, dois átomos unidos por uma ligação covalente podem sofrer uma vibração de estiramento, onde os átomos se movem para frente e para trás, como se estivessem presos a uma mola. Três átomos podem também sofrer diferentes vibrações de estiramento e de deformação. Em um espectro de infravermelho a frequência de uma dada vibração de estiramento pode estar relacionada a dois fatores: as massas dos átomos ligados (os átomos leves vibram em frequências maiores do que os mais pesados) e a rigidez relativa da ligação (As ligações triplas são mais firmes e vibram com frequência maior que as ligações duplas; as ligações triplas são mais firmes e vibram com frequência maior que as ligações simples). Sendo assim, as frequências de estiramento dos grupos que envolvem o hidrogênio (um átomo leve), tais como C-H, N-H e O-H, ocorrem em frequências relativamente altas.

Neste estudo, amostras de gasolina foram destiladas e o condensado foi continuamente monitorado durante a destilação através da espectroscopia no infravermelho próximo. Foram estudadas as regiões espectrais características que cada fração destilada de gasolinas tipo A e C apresenta.

Antes de se iniciar um trabalho de destilação de derivados de petróleo como a gasolina foram feitos testes de repetibilidade. Os scores dos espectros obtidos de 10 destilações de uma gasolina são representados na Figura 49A, após serem submetidos a uma análise de componentes principais. Na Figura 49B é feita uma comparação com a destilação de uma gasolina adulterada com 20% (m/m) de tolueno.

A destilação de gasolinas apresenta uma boa repetibilidade, não havendo uma disparidade do posicionamento dos scores que representam cada um dos espectros das



10 destilações. Isto pode ser traduzido como não havendo uma diferenciação grande na posição dos *scores* de espectros de mesmo número, ou seja, os *scores* obtidos de espectros no mesmo intervalo de tempo, após o início da destilação são muito próximos, tornando o comportamento durante a destilação bastante semelhante.

Gasolinas que possuem um alto teor de tolueno em sua composição por adição intencional, apresentam um comportamento em uma análise de componentes principais bem dispare das gasolinas conformes. Os *scores* gerados nesta análise apresentam posição muito diferente (na distribuição ao longo do tempo da destilação) dos gerados usando uma gasolina conforme. Esta análise prévia dos resultados já pode ser uma indicação de uma possível adulteração de combustíveis.

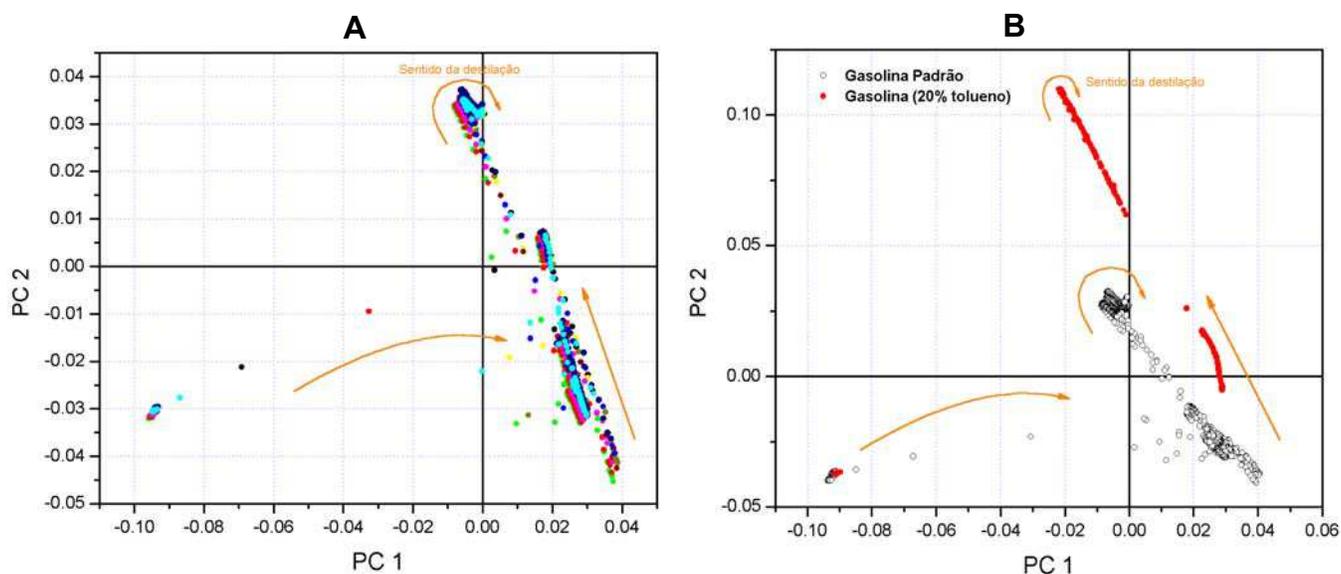


Figura 49. Análise de componentes principais de espectros de 10 destilações de uma gasolina conforme (esquerda). Análise de componentes principais comparando as dez destilações de gasolinas conformes com a destilação de uma gasolina adulterada com 20% (m/m) de tolueno.

No início deste trabalho de destilação de derivados de petróleo, foi feito um estudo prévio das regiões espectrais de absorção conforme as características que cada composto presente na gasolina pode apresentar, visando a identificação destes compostos ou famílias de compostos através da presença de cadeias ramificadas, lineares ou grupos aromáticos em sua estrutura. Para isso foram obtidos e utilizados espectros de compostos comumente presentes na composição da gasolina como o hexano, isoctano (2,2,4 trimetil-pentano) e tolueno puro, obtidos diretamente na célula de medida de destilação. No espectro da Figura 50 é possível a identificação das



regiões de absorção relativas as ligações C-H relacionadas aos grupos CH_3 , CH_2 e aromáticos. O hexano é um composto que possui cadeia linear e apresenta absorções intensas relativas aos grupos CH_3 em 1192 nm (2º sobretom) e 1392 nm (1º sobretom de combinação) e absorções relativas aos grupos CH_2 em 1210 nm (2º sobretom), 1410 nm (1º sobretom de combinação) e 1718 nm (1º sobretom).

O tolueno é um composto que possui em sua cadeia um anel aromático e um grupo CH_3 . Apresenta absorções não muito intensas relativas aos grupos CH_3 em 1192 nm (2º sobretom) e 1382 nm (1º sobretom de combinação) e absorções intensas em 1694 nm (1º sobretom). Os deslocamentos observados principalmente na região do 1º sobretom podem ser atribuídos a influência de grupos vizinhos

ligados aos grupos CH_3 . O anel aromático do tolueno causa um deslocamento do pico na região do 1º sobretom para regiões de menores comprimentos de onda (mais energéticos). A influência do anel aromático faz com que esta banda sofra um ligeiro deslocamento para regiões mais energéticas do espectro. Em compostos não aromáticos esta absorção ocorre aproximadamente em 1700 nm.

Ocorrem também absorções atribuídas às vibrações das ligações dos grupos C-H do anel aromático com absorção na região espectral de 1142 nm (2º sobretom) e um ombro em 1646 nm (1º sobretom) referente aos grupos C-H próximos ao grupo CH_3 ligante (sofrendo a influência de sua vizinhança) e um pico em 1676 nm referente aos grupos C-H distantes do grupo CH_3 ligado ao anel aromático do tolueno. A intensidade também está relacionada ao número de grupos C-H do anel.

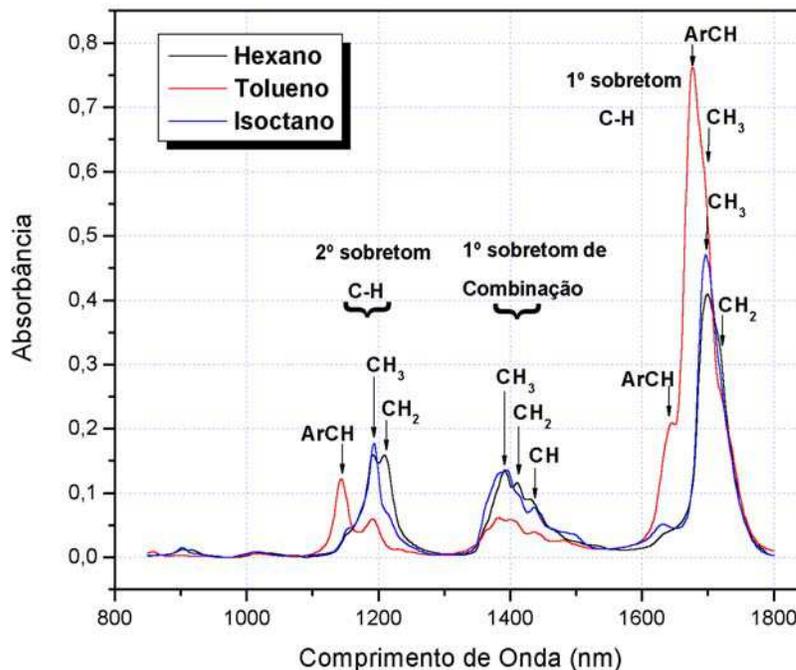


Figura 50. Espectros de absorbância dos hidrocarbonetos hexano, tolueno e isoctano.



O isoctano é um composto que possui uma cadeia com várias ramificações. Apresenta absorções muito intensas relativas aos grupos CH_3 em 1192 nm (2° sobretom) e 1396 nm (1° sobretom de combinação) e em 1696 nm (1° sobretom).

Este estudo foi realizado visando a atribuição de bandas de absorção referentes a cada tipo de ligação química ou grupo estrutural. Isto é de grande valia na identificação da composição química provável das frações destiladas, onde é possível se fazer uma previsão de que tipo de compostos ou misturas devem estar sendo condensados em uma determinada etapa da destilação, apenas pela atribuição das bandas.

Sendo assim, compostos que apresentam, por exemplo, absorções em 1676 nm devem possuir em sua composição grupos aromáticos, sendo, portanto possível estimar a composição química provável do destilado.



4.7.3 Destilação de Gasolinas Tipo A

O mesmo estudo de identificação da composição química provável das frações destiladas para possível previsão do tipo de compostos ou misturas que devem estar condensando em uma determinada etapa da destilação pela atribuição das bandas foi realizado analisando-se gasolinas tipo A.

Gasolinas tipo A foram destiladas e a Figura 51A representa uma coleção típica de espectros obtidos durante a destilação desse tipo de gasolina. Muitos azeótropos podem se formar entre hidrocarbonetos. O Benzeno, por exemplo, pode formar um azeótropo com o ciclohexano contendo uma fração molar 0,5684 de benzeno e 0,4316 de ciclohexano, com ponto de ebulição 77,8 °C. Com o heptano, o benzeno forma um azeótropo contendo uma fração molar 0,9945 de benzeno e 0,0055 de heptano, com ponto de ebulição 80,05 °C.

No início da destilação ocorre a saída de hidrocarbonetos leves que apresentam absorções características relativas às ligações C-H de grupos CH₃ e CH₂, respectivamente, em 1192, 1390 e 1696 nm e em 1216 e 1410 nm, além da possibilidade da saída de compostos aromáticos como o benzeno que apresenta absorção característica em 1636 nm (Figura 51B). Quando hidrocarbonetos estão sendo coletados na célula é possível distinguir entre ligações C-H de ramificação, C-H lineares e C-H aromático. Então, a composição global do condensado pode ser analisada observando o comportamento das absorbâncias atribuídas aos primeiros e segundos sobretons (harmônicos) da vibração de C-H que ocorre nas faixas espectrais de 1600 a 1900 e 1100 a 1300 nm. Por exemplo, é possível concluir que a fração que corresponde ao espectro 30 (temperatura de 56 °C), obtida para a destilação de uma gasolina A, além de apresentar absorção característica de compostos aromáticos como o benzeno (PE = 80,2 °C) em 1636 nm, é mais rica em hidrocarbonetos lineares que a fração correspondendo ao espectro 145 (temperatura de 110 °C) que apresentam uma maior absorbância para o estiramento C-H característico de compostos aromáticos como o tolueno (PE = 110,63 °C) em 1150 e 1636 nm (Figura 51C). A fração que corresponde ao espectro 85 (temperatura de 121 °C), não apresenta nas frações absorções características de compostos aromáticos, devendo apresentá-los em baixas



concentrações ou apenas possuir compostos de cadeias alifáticas longas ou de alta massa molar.

Como dito anteriormente, o benzeno pode formar azeótropos com hidrocarbonetos presentes na gasolina e pode ser obtido no início da destilação como pode ser visto na banda de absorção característica do benzeno em 1636 nm do espectro 30.

Este estudo permite a identificação das regiões espectrais de absorção características das frações destiladas da gasolina, e auxilia no estudo e identificação das regiões de absorção de gasolinas tipo C, permitindo uma estimativa da provável composição química do destilado em cada etapa de uma destilação.



4.7.4 Destilação de Gasolinas Tipo C

A identificação da composição química provável das frações destiladas foi também realizada analisando-se gasolinas tipo C.

Gasolinas tipo C regulares (tipo C normal) foram destiladas e as Figura 51D e 51E mostram uma coleção típica de espectros obtidos durante a destilação deste tipo de gasolina comercializada nos postos de abastecimento.

É importante lembrar que a gasolina comercializada no Brasil contém 25% de etanol anidro (AEAC). Muitos azeótropos podem se formar entre hidrocarbonetos, como também entre o etanol e muitos hidrocarbonetos. O benzeno pode formar azeótropos com o ciclohexano e com o heptano. O etanol pode também formar azeótropos com diversos hidrocarbonetos comumente encontrados na gasolina como o tolueno, hexano, heptano e benzeno.

Espectros obtidos no início da destilação não apresentam apenas, como era de se esperar, características espectrais de absorção de hidrocarbonetos leves apenas. Uma hipótese para tal fato pode ser a formação de azeótropos entre alguns compostos presentes na gasolina. Assim como a gasolina tipo A, no início da destilação ocorre a saída de hidrocarbonetos leves que apresentam absorções características de grupos CH_3 e CH_2 em 1190, 1390 e 1410 nm, além da possibilidade da saída de compostos aromáticos como o benzeno (ou azeótropos do benzeno) que apresenta absorção em 1636 nm. A absorbância na região de 1400 e 1600 nm aumenta notavelmente quando a fração condensada contém um composto que apresenta ligações O-H. A destilação prossegue com um aumento gradativo na região característica de absorção do grupo hidroxila do álcool etílico até atingir-se uma temperatura de destilação de 78 °C. Está claro que à medida que a destilação se processa há o aumento do conjunto de espectros representando as frações de condensado que contêm etanol (com ligações O-H) na composição. Há então, uma estabilização da temperatura até a destilação total do etanol. Tratando-se do número do espectro, tal situação perdura até aproximadamente o espectro de número 89. Após a destilação completa do etanol, há uma variação brusca na temperatura da destilação, atingindo-se até valores superiores a 120 °C. Como o etanol pode formar azeótropos com diversos hidrocarbonetos comumente encontrados na gasolina há a ocorrência de pequenas variações



espectrais. A mudança súbita no espectro NIR observado a partir do espectro 89 da Figura 51E coincide com o fim da destilação do etanol e o começo da destilação de hidrocarbonetos de ponto de ebulição mais altos. Neste momento inicia-se uma transição de espectros e os subsequentes passam a apresentar regiões características de hidrocarbonetos mais pesados e grupos aromáticos. O início desta segunda etapa da destilação é identificada aproximadamente no espectro de número 100 e perdura até o final no espectro de número 160. Esta variação espectral observada antes e depois da destilação do etanol determina um comportamento característico da destilação da gasolina.

De maneira análoga a gasolina tipo A, quando hidrocarbonetos estão sendo coletados na célula, é possível a distinção entre ligações C-H de ramificação, C-H lineares e C-H aromáticos. Então, a composição global do condensado pode ser analisada observando o comportamento das absorvâncias atribuídas aos primeiros e segundos sobretons da vibração de C-H que ocorre nas faixas espectrais de 1600 a 1900 e 1100 a 1300 nm e ao primeiro sobreton da vibração O-H que ocorre na faixa espectral de 1400 a 1640 nm. A Figura 51F permite, pela visualização de 3 espectros obtidos durante a destilação, identificar as ocorrências espectrais características de diferentes frações do condensado durante o transcorrer da destilação. Por exemplo, é possível concluir que a fração que corresponde ao espectro 30 (temperatura de 60 °C), obtida para a destilação de uma gasolina regular, é mais rica em hidrocarbonetos lineares que a fração correspondendo ao espectro 145 (temperatura de 91 °C) que apresentam uma maior absorvância para o estiramento C-H característico de compostos aromáticos em 1150 e 1636 nm. A fração que corresponde ao espectro 85 (temperatura de 62 °C), é o final da destilação das frações ricas em etanol e apresenta ainda intensa absorção na região entre 1430 e 1640 nm devido ao estiramento O-H característico do álcool.

É possível de conclusão, portanto, que a aplicação do sistema desenvolvido torna possível a identificação, em tempo real, através do reconhecimento de bandas de absorção características, a provável composição química das frações de destilado recolhidas. Isto faz com que, durante a destilação, seja possível estabelecer qual família de compostos está sendo recolhida, permitindo, possivelmente, a melhoria dos



processos e sistemas de destilação, das informações químicas dos produtos trabalhados e o aumento de informação sobre uma determinada amostra de gasolina.

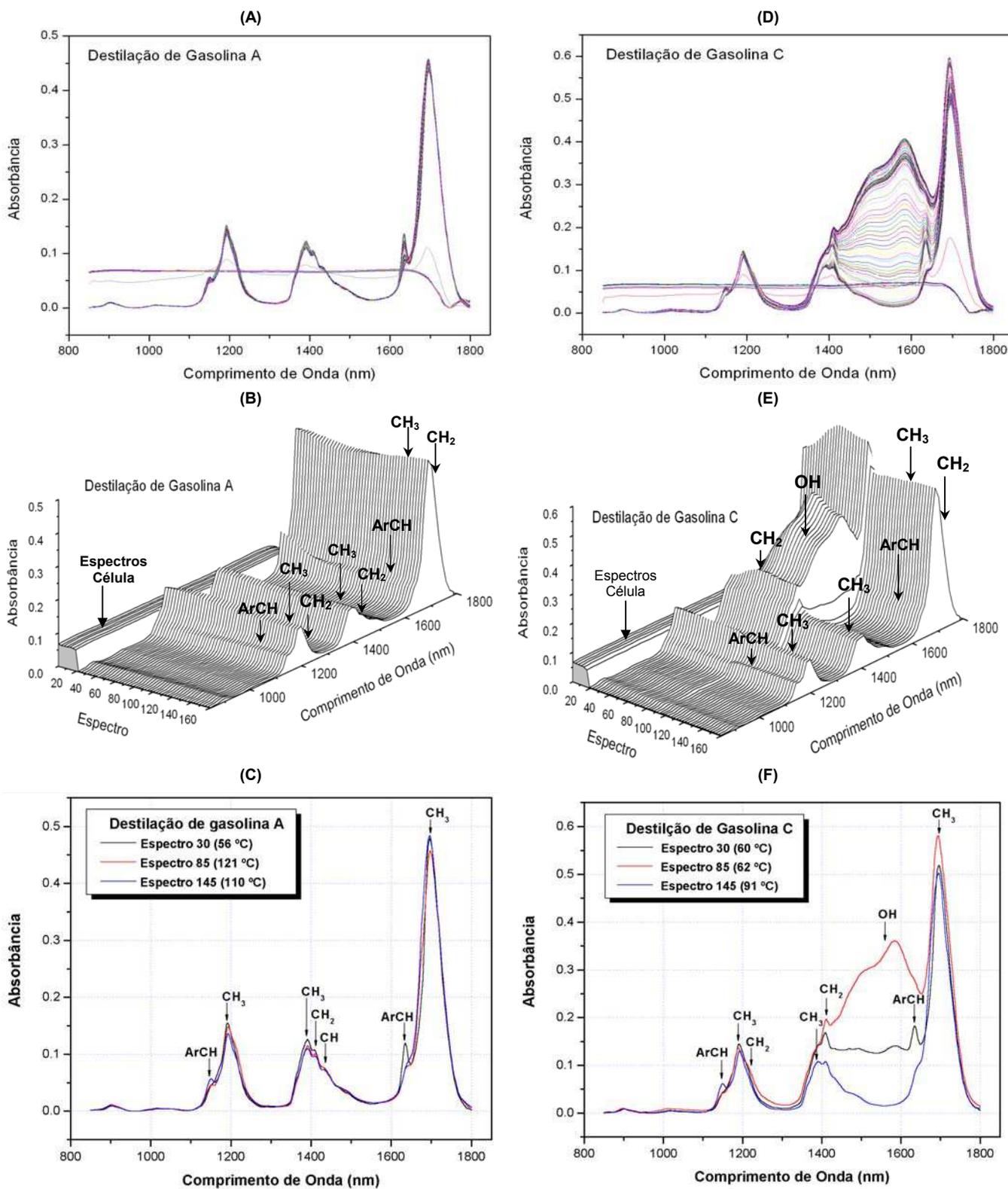


Figura 51. Espectros 2D (A) e 3D (B) e três espectros de uma destilação de uma destilação de gasolina A (C). Espectros 2D (D) e 3D (E) e três espectros de uma destilação de uma destilação de gasolinas tipo C (F).



4.8 *Previsão Quantitativa dos Parâmetros de Qualidade de Gasolinas Utilizando Scores como Variáveis*

Os estudos preliminares feitos utilizando-se espectros de gasolinas “sintéticas” obtidos com o auxílio de uma sonda de transflectância forneceram subsídios para aplicação do monitoramento da destilação de gasolina em tempo-real e avaliação da possibilidade de melhora dos resultados de previsão dos seus parâmetros de qualidade.

A possibilidade de substituição de um ou mais métodos físico-químicos de análise pela espectroscopia no infravermelho próximo, apresenta como vantagens a rapidez, determinações simultâneas, ser um método não destrutivo e a capacidade de determinação dos parâmetros mais importantes em apenas uma análise. Aliado a isto está a capacidade de monitoramento em tempo real da destilação que fraciona a gasolina e permite então, que as informações contidas em cada fração gerem uma previsão melhor dos parâmetros que determinam a qualidade.

A fim de se avaliar a possibilidade de determinação dos parâmetros que definem a qualidade de gasolinas, vários estudos foram feitos, tais como: a determinação do teor de etanol, que é uma das principais ações de adulteração deste combustível; determinação dos parâmetros Motor Octane Number (MON), Research Octane Number (RON); Índice Antidetonante (IAD), que estão diretamente relacionados com a resistência à explosão espontânea da gasolina; Temperaturas de destilação (10%, 50%, 90% e PF), Densidade e Teor de benzeno.

Coletaram-se espectros de 120 gasolinas regulares, previamente analisadas por métodos padrão e gentilmente cedidas pela Central Analítica do IQ-UNICAMP, diretamente na célula de medida. Coletou-se também, os espectros destas gasolinas durante sua destilação. O procedimento de medir diretamente na célula de medida (método direto) serviu como referência na comparação dos parâmetros de qualidade, com os obtidos através da destilação.

Construíram-se modelos de calibração PLS1 com os resultados obtidos pelo método direto e modelos utilizando-se como variáveis de entrada os scores do primeiro ao quinto componentes principais obtidos por PCA, que são chamados, respectivamente, de PC1, PC2, PC3, PC4 e PC5. Vale lembrar que cada *score* obtido



na 1ª PCA representa um espectro e que cada composição de no mínimo 160 destes scores formam um novo conjunto de variáveis que aqui será denominado de “espectro”.

Os modelos PLS1 utilizados são formados por componentes principais isolados ou associados:

- **PC1** ⇒ (utiliza 160 variáveis; 160 scores do PC1).
- **PC2** ⇒ (utiliza 160 variáveis; 160 scores do PC2).
- **PC3** ⇒ (utiliza 160 variáveis; 160 scores do PC3).
- **PC4** ⇒ (utiliza 160 variáveis; 160 scores do PC4).
- **PC5** ⇒ (utiliza 160 variáveis; 160 scores do PC5).
- **PC1-PC2** ⇒ (utiliza 320 variáveis; 160 scores do PC1 e 160 do PC2).
- **PC1-PC3** ⇒ (utiliza 480 variáveis; 160 scores de cada PC).
- **PC1-PC4** ⇒ (utiliza 640 variáveis; 160 scores de cada PC).
- **PC1-PC5** ⇒ (utiliza 800 variáveis; 160 scores de cada PC).
- **PC1-PC5 sel** ⇒ (utiliza 600 variáveis; excluem-se as variáveis de 1 a 20 e 80 a 100 de todos os PC's).
- **PC1PC4** ⇒ (utiliza 320 variáveis – combinação do PC1 + PC4).
- **PC1PC4 sel** ⇒ (este modelo possui 240 variáveis; excluem-se as variáveis de 1 a 20 e 80 a 100 dos dois PC's combinados).

Os resultados de erro de previsão obtidos por calibração cruzada (RMSECV), o número de componentes principais requerido e a variância explicada de cada modelo são apresentados na Tabela 14.

Para os parâmetros MON, IAD e teor de etanol o modelo que utiliza o método direto de análise representa muito bem as amostras utilizadas, apresentando os melhores valores de RMSECV. Porém, para os parâmetros ponto final de destilação (PF) e teor de benzeno este modelo não prevê muito bem, apresentando os piores valores de RMSECV. O parâmetro RON é melhor previsto quando se utiliza o quinto componente principal originado pela destilação. Com exceção a este parâmetro, a utilização do modelo com o quinto componente principal originado pela destilação não é conveniente, uma vez que ele apresenta os piores resultados de erros, mostrando que este componente não descreve corretamente as informações físico-químicas dos outros parâmetros. A associação do primeiro e segundo componentes principais também não descreve corretamente as informações físico-químicas dos parâmetros, visto os altos erros apresentados.



Tabela 14. Erros de previsão obtidos por calibração cruzada (RMSECV) na determinação de parâmetros de qualidade de gasolina através de destilação.

Modelo	Valor	Parâmetro									
		MON	RON	IAD	10%	50%	90%	PF	Dens	Benz	Etanol
DIRETO	RMSECV	0,7447	1,0917	0,8183	1,4024	0,5200	4,3945	7,8069	0,0020	0,0934	0,5464
	VL	1	1	1	1	4	10	3	7	4	3
	Correlação	0,4245	-0,1755	0,1624	0,0393	0,7497	0,6883	-0,0507	0,8959	0,6505	0,4836
	% exp X (Y)	59.6 (-)	15.0 (-)	60.0 (4.0)	30.6 (-)	77.0 (56.7)	88.0 (43.5)	23.6 (-)	85.8 (80.5)	79.4 (42.9)	75.0 (23.8)
PC1	RMSECV	0,8224	1,0412	0,8482	1,4150	0,6195	4,9569	6,9403	0,0030	0,1083	0,6505
	VL	1	1	1	1	8	8	9	8	4	2
	Correlação	0,1498	-0,0253	-0,0849	0,0084	0,6525	0,5377	0,2730	0,7590	0,4590	-0,0020
	% exp X (Y)	30.4 (2.6)	33.2 (-)	35.1 (-)	21.9 (-)	93.6 (38.6)	94.7 (29.2)	95.8 (8.0)	94.1 (57.6)	70.0 (23.1)	18.6 (-)
PC2	RMSECV	0,9329	1,1027	0,9297	1,3933	0,5174	4,7416	5,9760	0,0029	0,0909	0,6328
	VL	1	1	1	1	6	5	6	5	1	1
	Correlação	-0,1420	-0,4526	-0,2951	0,0199	0,7510	0,6029	0,5658	0,7683	-0,0456	0,0488
	% exp X (Y)	30.6 (-)	49.5 (-)	40.6 (-)	44.9 (-)	91.2 (57.1)	88.2 (34.8)	91.1 (30.9)	88.2 (59.9)	26.8 (-)	27.6 (-)
PC3	RMSECV	0,8672	1,0747	0,8776	1,3827	0,5512	4,3627	5,9662	0,0026	0,0893	0,6248
	VL	1	1	1	1	3	6	3	3	1	1
	Correlação	0,0317	-0,4729	-0,1967	0,0490	0,7016	0,6865	0,5485	0,8130	0,0928	0,0589
	% exp X (Y)	70.2 (-)	61.8 (-)	68.3 (-)	69.3 (0.7)	86.6 (50.5)	92.7 (45.2)	85.5 (31.2)	86.1 (67.0)	70.3 (1.6)	70.7 (0.4)
PC4	RMSECV	0,7857	1,0507	0,8562	1,3898	0,5798	4,6066	6,0033	0,0029	0,0850	0,6019
	VL	1	1	1	1	5	3	2	5	1	4
	Correlação	0,3144	-0,2266	-0,1024	0,0195	0,6765	0,6170	0,5332	0,7757	0,2947	0,3277
	% exp X (Y)	62.0 (11.1)	51.3 (-)	58.4 (-)	58.3 (-)	92.2 (46.2)	86.9 (38.9)	84.1 (30.3)	93.4 (-)	56.4 (10.8)	88.2 (7.5)
PC5	RMSECV	0,8955	1,0045	0,8326	1,4214	0,6237	4,8542	6,7623	0,0030	0,0904	0,6124
	VL	1	1	1	1	3	4	1	6	1	2
	Correlação	-0,2791	0,1295	0,0830	-0,0798	0,6018	0,5804	0,3135	0,7592	0,0255	0,2143
	% exp X (Y)	43.5 (-)	57.2 (2.4)	57.9 (0.8)	46.0 (-)	74.4 (37.7)	82.0 (32.2)	62.8 (11.6)	88.5 (56.4)	50.3 (-)	75.8 (4.3)
PC1-PC2	RMSECV	0,8683	1,0973	0,8995	1,4245	0,5099	4,3768	6,0163	0,0021	0,0939	0,6566
	VL	1	1	1	1	10	8	4	8	1	1
	Correlação	0,0236	-0,3746	-0,2620	0,0119	0,7625	0,6758	0,5069	0,8712	0,0334	0,0134
	% exp X (Y)	19.0 (-)	24.0 (-)	23.3 (-)	12.5 (-)	93.4 (58.4)	86.1 (44.9)	60.3 (25.9)	85.3 (76.3)	8.88 (-)	10.0 (-)
PC1-PC3	RMSECV	0,8650	1,1147	0,8987	1,4007	0,5137	4,0101	5,9175	0,0021	0,0905	0,6331
	VL	1	1	1	1	8	8	4	9	1	1
	Correlação	0,0625	-0,4228	-0,2295	0,0514	0,7518	0,7458	0,5427	0,8774	0,0781	0,0702
	% exp X (Y)	26.9 (-)	25.6 (-)	26.2 (-)	25.3 (-)	87.4 (56.7)	88.2 (53.7)	67.0 (29.8)	91.2 (77.3)	19.8 (-)	23.9 (-)
PC1-PC4	RMSECV	0,8628	1,1168	0,8981	1,4005	0,5184	4,2315	6,0329	0,0022	0,0904	0,6329
	VL	1	1	1	1	8	8	4	9	1	1
	Correlação	0,0711	-0,4200	-0,2276	0,0514	0,7520	0,7200	0,5414	0,8677	0,0875	0,0706
	% exp X (Y)	27.1 (-)	25.5 (-)	26.2 (-)	25.6 (-)	87.2 (56.7)	87.8 (48.5)	66.9 (29.6)	91.0 (75.5)	20.1 (-)	24.2 (-)
PC1-PC5	RMSECV	0,8634	1,1178	0,8986	1,4008	0,5125	4,3710	6,0394	0,0024	0,0904	0,6330
	VL	1	1	1	1	8	8	4	7	1	1
	Correlação	0,0736	-0,3821	-0,2063	0,0537	0,7543	0,7068	0,5416	0,8502	0,0857	0,0739
	% exp X (Y)	26.4 (-)	25.1 (-)	25.7 (-)	24.8 (-)	86.7 (57.9)	87.0 (45.0)	66.1 (29.5)	82.7 (72.5)	20.0 (-)	23.6 (-)
PC1PC4	RMSECV	0,8190	1,0428	0,8495	1,4151	0,5519	4,9876	6,0848	0,0028	0,0912	0,6498
	VL	1	1	1	1	10	7	7	7	1	1
	Correlação	0,1714	-0,2016	-0,0893	0,0050	0,7260	0,5647	0,5298	0,7781	0,0212	0,0026
	% exp X (Y)	29.5 (3.4)	32.2 (-)	34.0 (-)	21.8 (-)	95.2 (51.2)	91.7 (28.4)	92.7 (27.7)	91.7 (60.7)	15.5 (-)	18.0 (-)
PC1PC4 seleção	RMSECV	0,8022	1,0258	0,8412	1,3778	0,5407	3,9970	6,0980	0,0023	0,0849	0,6175
	VL	1	1	1	1	5	7	3	6	2	1
	Correlação	0,2318	-0,2582	-0,1037	0,0740	0,7225	0,7314	0,5187	0,8599	0,3112	0,1374
	% exp X (Y)	89.4 (7.3)	88.5 (-)	88.9 (-)	89.5 (1.4)	98.6 (53.2)	99.1 (53.0)	97.0 (28.1)	98.7 (74.4)	93.0 (11.1)	89.6 (2.7)
PC1-PC5 seleção	RMSECV	0,8501	1,0922	0,8737	1,3756	0,5091	4,0143	5,8421	0,0020	0,0874	0,6192
	VL	1	1	1	1	4	4	8	7	4	1
	Correlação	0,0991	-0,2914	-0,1321	0,0824	0,7580	0,7289	0,5977	0,8943	0,3238	0,1210
	% exp X (Y)	65.6 (-)	63.1 (-)	62.8 (-)	62.4 (1.7)	94.9 (58.5)	94.0 (53.6)	97.7 (34.0)	97.3 (79.7)	92.7 (5.7)	64.6 (2.1)



*Em azul são apresentados os resultados com menores valores de RMSECV. Em vermelho são apresentados os resultados com maiores valores de RMSECV.

Os parâmetros de temperaturas de destilação são melhor previstos utilizando-se a combinação do PC1 ao PC5 com seleção de variáveis (10%, 50%, PF e densidade) e combinação do PC1 e PC4 com seleção de variáveis (90% e % benzeno) originados pela destilação. A utilização destes modelos na previsão dos parâmetros descritos é conveniente, uma vez que eles apresentam os melhores resultados de erros, mostrando que estas associações de *scores* nesses componentes descrevem corretamente as informações físico-químicas dos parâmetros.

Os modelos de calibração com seleção de variáveis apresentam os melhores resultados de previsão em alguns parâmetros, pois, são retiradas informações repetidas ou que não trazem benefícios na previsão quantitativa dos parâmetros de qualidade de gasolina.

A Tabela 15 apresenta a previsão de 16 amostras de um conjunto externo, escolhidas aleatoriamente, em cada um dos modelos PLS1 gerado e os erros de previsão (RMSEP) obtidos. O valor de referência utilizado a partir do método padrão também é mostrado na tabela para cada parâmetro. A Figura 52 é o gráfico do valor previsto por NIR versus o valor citado pelo método de referência para cada um dos parâmetros trabalhados (MON, RON, IAD, 10%, 50%, 90% e Ponto Final de destilação, Densidade, teor de benzeno e etanol). Os gráficos em cor preta (esquerda) representam os modelos de calibração PLS1 que apresentaram os melhores resultados de RMSEP em uma previsão externa com 16 amostras e os em vermelho (direita) os piores. As amostras de validação externa foram escolhidas de maneira aleatória.

Quando se analisa, os erros de previsão externa (RMSEP) obtidos é possível verificar que modelos que descreveram bem as amostras de calibração (baixo RMSECV) muitas vezes não descreveram bem as amostras de um conjunto de gasolina selecionadas para previsão externa. O modelo direto, por exemplo, apresentou os maiores RMSEP's na previsão do parâmetro MON (que na calibração havia sido os menores) e novamente os maiores na previsão do parâmetro teor de benzeno, mostrando que realmente o método direto não deve conseguir interpretar esta informação físico-química.



O modelo que se apresenta mais apropriado para a previsão dos parâmetros parece ser o modelo PC1-PC4 que não apresentou nem os menores nem os maiores RMSECV's para todos os parâmetros de qualidade, mas apresentou os menores RMSEP's em vários parâmetros (ou bem próximos aos menores) e pode assim, ser aplicado em suas determinações. Quando necessário, pode-se também optar pela utilização do modelo mais conveniente com menores erros para cada parâmetro.

A necessidade de um número pequeno de variáveis latentes nos modelos com scores como variáveis, explicando muitas vezes uma variância alta, mostra a capacidade de previsão de parâmetros de qualidade utilizando a espectroscopia NIR.

A distribuição dos valores do teor de etanol nas amostras de gasolina, que só apresentam 3 valores, dificulta a modelagem quimiométrica e a previsão segura destes parâmetros, causando um aumento nos erros de previsão.

A utilização das informações originadas na destilação para previsão de parâmetros mostrou melhores resultados para RMSECV em 6 dos 10 parâmetros e erros RMSEP em 8 dos 10 parâmetros, provando que sua utilização é conveniente quando comparado com à análise direta por NIR, pois o fracionamento da gasolina na destilação possibilita o aumento da informação sobre a composição química diretamente associadas aos parâmetros físico-químicos inerentes à amostra.



Tabela 15. Previsão de 16 amostras de um conjunto externo em cada um dos modelos PLS1 gerado para os parâmetros MON e RON.

PARÂMETRO MON														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	MON
RMSEP	0,99	0,96	0,95	0,94	0,93	1,04	0,93	0,91	0,91	0,91	0,95	0,94	0,93	
G65	82,7	83,1	83,2	82,9	83,0	83,2	83,2	83,0	83,0	83,0	83,1	83,0	82,9	82,4
G68	82,5	83,2	83,2	83,0	82,9	83,2	83,3	83,1	83,1	83,1	83,2	82,9	82,9	83,8
G78	82,8	83,0	83,1	82,9	82,9	83,2	83,0	83,0	82,9	83,0	83,0	82,8	82,9	82,0
G85	82,6	83,0	82,8	83,0	82,8	83,1	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9	82,8	82,9	82,4
G88	82,9	83,0	83,3	83,0	82,9	83,3	83,1	83,1	83,1	83,1	83,0	82,8	82,9	82,4
G98	82,5	82,9	82,8	82,9	82,8	83,0	82,8	82,8	82,8	82,8	82,9	82,8	82,8	82,4
G105	83,3	83,2	83,3	83,3	83,3	83,1	83,3	83,4	83,4	83,4	83,2	83,2	83,4	85,3
G108	83,0	83,4	83,4	83,4	83,6	83,1	83,5	83,5	83,5	83,5	83,4	83,3	83,4	84,7
G115	82,9	83,2	82,9	83,1	83,1	83,1	83,1	83,1	83,1	83,1	83,2	83,3	83,1	82,6
G118	83,2	83,1	83,1	83,1	83,2	83,1	83,1	83,1	83,1	83,1	83,1	83,3	83,2	83,1
G125	83,5	83,3	83,2	83,3	83,5	83,0	83,3	83,4	83,4	83,4	83,3	83,3	83,3	82,9
G128	83,4	83,2	83,3	83,2	83,5	83,0	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3	82,9
G135	83,5	82,8	83,0	83,2	83,3	82,9	82,8	83,0	83,0	83,0	82,8	83,1	83,3	82,0
G138	83,4	82,9	83,3	83,2	83,5	83,1	83,0	83,2	83,2	83,2	82,9	83,2	83,3	83,9
G145	83,3	83,0	83,0	83,2	83,4	83,0	82,9	83,1	83,1	83,1	83,0	83,2	83,3	82,0
G148	83,5	83,1	83,0	83,3	83,5	82,9	83,0	83,2	83,2	83,2	83,1	83,4	83,4	84,6

PARÂMETRO RON														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	RON
RMSEP	1,27	1,25	1,23	1,26	1,27	1,28	1,24	1,25	1,25	1,26	1,25	1,27	1,28	
G65	96,5	96,7	96,7	96,7	96,7	96,9	96,7	96,8	96,8	96,8	96,7	96,6	96,7	96,3
G68	96,6	97,0	96,7	96,7	96,7	96,7	97,0	97,0	97,0	97,1	97,0	96,6	96,7	96,7
G78	96,4	96,7	96,6	96,7	96,7	96,8	96,7	96,7	96,7	96,8	96,7	96,6	96,7	94,6
G85	96,9	96,6	96,5	96,6	96,7	96,7	96,6	96,6	96,6	96,6	96,6	96,6	96,7	96,3
G88	96,8	96,7	96,7	96,6	96,6	96,9	96,7	96,8	96,8	96,8	96,7	96,6	96,7	96,3
G98	96,8	96,5	96,5	96,6	96,7	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,6	96,7	96,3
G105	96,7	96,5	96,6	96,5	96,4	96,6	96,5	96,5	96,5	96,4	96,5	96,5	96,4	98,2
G108	96,7	96,8	96,7	96,5	96,4	96,5	96,8	96,7	96,7	96,7	96,8	96,5	96,4	96,6
G115	96,7	96,5	96,5	96,6	96,6	96,6	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,6	95,8
G118	96,8	96,4	96,5	96,5	96,5	96,6	96,4	96,4	96,4	96,4	96,4	96,5	96,5	96,7
G125	96,8	96,5	96,6	96,5	96,4	96,4	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,4	96,9
G128	96,4	96,5	96,6	96,5	96,4	96,5	96,6	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,7
G135	96,5	96,4	96,4	96,5	96,5	96,4	96,4	96,3	96,3	96,3	96,4	96,6	96,4	93,4
G138	96,4	96,4	96,6	96,5	96,4	96,5	96,5	96,4	96,4	96,4	96,4	96,5	96,4	97,2
G145	96,5	96,4	96,4	96,5	96,4	96,5	96,4	96,3	96,3	96,3	96,4	96,5	96,4	94,6
G148	96,2	96,4	96,5	96,5	96,4	96,4	96,4	96,3	96,3	96,3	96,4	96,5	96,4	98,3



Tabela 15 (cont.). Previsão de 16 amostras de um conjunto externo em cada um dos modelos PLS1 gerado para os parâmetros IAD e temperaturas de destilação (10%).

PARÂMETRO IAD														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	IAD
RMSEP	1,06	1,05	1,04	1,05	1,06	1,10	1,04	1,03	1,03	1,03	1,05	1,05	1,05	
G65	89,6	89,9	90,0	89,8	89,8	90,1	90,0	89,9	89,9	89,9	89,9	89,8	89,8	89,4
G68	89,5	90,1	90,0	89,8	89,8	90,0	90,1	90,0	90,0	90,0	90,1	89,8	89,8	90,3
G78	89,7	89,9	89,9	89,8	89,8	90,0	89,9	89,8	89,8	89,8	89,9	89,7	89,7	88,3
G85	89,6	89,8	89,7	89,8	89,7	89,9	89,7	89,7	89,7	89,7	89,8	89,7	89,8	89,4
G88	89,7	89,9	90,0	89,8	89,8	90,1	90,0	89,9	89,9	89,9	89,9	89,8	89,8	89,4
G98	89,5	89,8	89,6	89,8	89,7	89,8	89,7	89,7	89,7	89,7	89,8	89,8	89,7	89,4
G105	90,0	89,9	89,9	90,0	89,9	89,8	89,9	90,0	90,0	90,0	89,9	89,9	90,0	91,8
G108	89,8	90,1	90,1	90,0	90,1	89,8	90,1	90,1	90,1	90,1	90,1	89,9	90,0	90,7
G115	89,8	89,9	89,7	89,8	89,8	89,9	89,8	89,8	89,8	89,8	89,9	89,9	89,9	89,2
G118	89,9	89,8	89,8	89,9	89,9	89,9	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	89,9	89,9	89,9
G125	90,1	89,9	89,9	90,0	90,0	89,7	89,9	90,0	90,0	90,0	89,9	89,9	90,0	89,9
G128	90,0	89,9	90,0	89,9	90,0	89,8	89,9	90,0	90,0	90,0	89,9	89,9	90,0	89,8
G135	90,1	89,7	89,7	89,9	89,9	89,7	89,6	89,7	89,7	89,7	89,7	89,9	89,9	87,7
G138	90,0	89,7	90,0	89,9	90,0	89,8	89,8	89,8	89,9	89,9	89,7	89,9	90,0	90,6
G145	90,0	89,7	89,7	89,9	90,0	89,8	89,7	89,8	89,8	89,8	89,7	89,9	90,0	88,3
G148	90,1	89,8	89,7	89,9	90,0	89,7	89,7	89,8	89,8	89,8	89,8	90,0	90,0	91,5

PARÂMETRO 10 % Destilação														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	10%
RMSEP	1,43	1,41	1,43	1,37	1,37	1,40	1,50	1,44	1,44	1,44	1,41	1,43	1,40	
G65	54,0	53,9	54,4	54,1	54,0	54,1	54,4	54,3	54,3	54,3	53,9	54,0	54,1	53,4
G68	54,3	54,3	54,3	54,1	54,0	54,1	54,7	54,4	54,4	54,4	54,3	54,1	54,1	50,7
G78	54,1	54,0	54,0	54,0	54,0	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,0	54,2	54,1	53,1
G85	54,1	54,0	53,7	54,0	54,0	54,1	53,8	53,9	53,9	53,9	54,0	54,2	54,1	52,3
G88	53,9	54,0	54,2	54,0	54,0	54,0	54,3	54,1	54,1	54,1	54,0	54,1	54,0	51,7
G98	54,3	54,0	53,7	54,0	54,1	54,1	53,8	54,0	54,0	54,0	54,0	54,1	54,1	52,4
G105	53,6	53,6	53,7	53,6	53,6	53,5	53,5	53,4	53,4	53,4	53,6	53,7	53,5	53,3
G108	53,9	53,7	53,9	53,5	53,5	53,5	53,8	53,6	53,6	53,6	53,7	53,6	53,5	53,3
G115	53,9	53,6	53,8	53,8	53,8	53,8	53,5	53,7	53,7	53,7	53,6	53,6	53,8	53,9
G118	53,7	53,7	53,8	53,8	53,7	53,7	53,6	53,7	53,7	53,7	53,7	53,6	53,7	53,4
G125	53,6	53,5	53,7	53,6	53,6	53,6	53,4	53,4	53,4	53,4	53,5	53,6	53,6	51,4
G128	53,7	53,6	53,8	53,7	53,6	53,6	53,5	53,6	53,6	53,5	53,6	53,7	53,6	54,4
G135	53,5	54,1	53,5	53,7	53,7	53,7	53,6	53,6	53,6	53,6	54,1	53,8	53,7	53,8
G138	53,8	54,1	53,9	53,7	53,6	53,6	54,1	53,8	53,8	53,8	54,1	53,7	53,6	53,3
G145	53,7	53,9	53,6	53,7	53,6	53,6	53,6	53,6	53,6	53,6	53,9	53,7	53,6	53,9
G148	53,7	53,7	53,6	53,6	53,6	53,5	53,5	53,5	53,5	53,5	53,7	53,5	53,5	54,5



Tabela 15 (cont.). Previsão de 16 amostras de um conjunto externo em cada um dos modelos PLS1 gerado para os parâmetros temperaturas de destilação (50% e 90%).

PARÂMETRO 50 % Destilação														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	50%
RMSEP	0,53	0,65	0,52	0,45	0,58	0,56	0,53	0,50	0,50	0,52	0,62	0,57	0,46	
G65	72,8	72,9	72,7	73,0	72,6	73,1	72,9	72,9	72,8	72,9	72,8	73,3	73,2	72,9
G68	72,9	73,6	73,4	73,0	73,4	73,0	73,5	73,0	73,1	73,3	74,0	73,5	73,1	72,1
G78	72,6	72,1	72,2	72,5	72,4	72,6	72,4	72,3	72,3	72,2	72,2	72,8	72,7	72,1
G85	72,9	72,7	72,7	72,5	72,2	73,2	72,7	72,6	72,6	72,6	72,5	72,7	72,6	72,7
G88	72,8	72,0	73,1	72,8	72,7	72,7	72,8	72,9	72,9	72,9	72,1	72,4	72,8	72,6
G98	73,2	73,1	73,0	72,9	72,1	73,5	73,0	73,1	73,1	73,3	73,0	72,8	72,9	72,6
G105	72,1	71,8	71,8	72,1	72,3	71,4	71,8	71,8	71,9	71,8	71,9	71,9	71,9	71,2
G108	72,3	72,7	72,1	72,0	72,2	72,3	72,2	72,5	72,4	72,4	72,2	72,3	72,0	71,1
G115	72,6	72,6	72,5	72,3	72,1	73,0	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,4	72,4	72,2
G118	72,6	72,2	72,3	72,5	72,2	72,4	72,3	72,3	72,3	72,2	72,2	72,3	72,4	72,4
G125	72,1	71,9	71,8	72,2	71,9	72,2	71,8	71,9	71,8	71,9	71,8	72,0	72,2	71,8
G128	72,0	72,3	72,0	72,1	72,0	72,7	72,2	72,1	72,1	72,1	72,4	72,5	72,1	72,3
G135	72,6	72,7	72,7	72,7	72,9	72,3	72,6	72,6	72,6	72,4	72,6	72,4	72,4	72,7
G138	72,8	72,1	72,4	72,5	72,5	71,9	72,5	72,4	72,4	72,4	72,1	71,9	72,1	72,2
G145	72,3	72,7	72,7	72,3	72,6	72,3	72,6	72,4	72,4	72,2	72,5	72,1	72,0	72,0
G148	72,3	72,7	72,6	72,2	71,8	72,6	72,5	72,3	72,2	72,2	72,3	71,8	71,9	72,2

PARÂMETRO 90 % Destilação														
	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	90%
RMSEP	3,25	4,26	4,02	3,81	3,95	3,51	3,72	3,49	3,53	3,66	4,57	4,01	3,71	
G65	173,2	166,7	166,2	169,4	165,1	168,8	166,8	170,7	170,3	171,0	164,2	168,8	168,9	169,4
G68	163,1	168,4	168,2	164,5	166,7	167,8	167,3	167,7	168,6	168,9	171,0	168,5	167,5	163,2
G78	168,3	161,8	161,1	163,2	165,1	163,3	162,6	163,7	164,0	164,3	162,7	167,6	164,9	165,7
G85	166,3	164,1	166,8	167,8	166,6	167,1	166,8	167,1	167,2	167,3	166,2	169,0	167,1	162,8
G88	170,2	160,7	167,3	166,0	165,1	165,7	165,5	165,9	165,8	166,1	163,5	162,4	166,5	165,8
G98	170,6	167,9	169,7	171,7	167,5	168,5	169,8	171,6	171,3	171,5	166,8	167,6	168,8	165,9
G105	157,3	157,2	159,5	158,4	161,9	156,1	160,3	158,2	158,5	157,7	162,5	156,6	159,6	155,2
G108	155,5	163,8	160,2	158,3	159,6	160,7	161,6	159,0	158,8	159,4	161,3	161,7	159,1	155,3
G115	162,3	161,4	164,4	165,4	164,2	164,1	165,4	165,4	165,4	165,0	163,8	166,0	164,7	164,4
G118	164,2	159,5	163,1	161,8	163,1	161,7	164,0	163,6	163,5	162,8	161,7	162,6	163,5	165,8
G125	160,1	158,4	159,4	159,6	160,6	159,6	159,2	159,2	159,0	159,2	159,8	157,9	160,8	152,3
G128	165,0	162,8	161,0	160,8	159,9	163,0	161,9	162,1	162,2	162,3	160,4	163,6	161,3	166,7
G135	161,0	164,5	164,8	161,7	163,1	162,0	163,6	161,0	160,9	160,3	162,8	159,6	160,7	160,7
G138	166,5	159,7	160,2	157,1	161,6	157,8	161,8	159,7	159,7	159,5	160,0	156,0	158,8	163,0
G145	158,9	163,4	164,4	161,0	161,9	161,0	163,2	159,7	159,5	158,6	161,9	158,1	158,8	161,1
G148	160,2	161,8	163,1	159,5	159,3	163,0	161,5	159,2	158,9	159,0	160,0	157,5	158,4	161,8



Tabela 15 (cont.). Previsão de 16 amostras de um conjunto externo em cada um dos modelos PLS1 gerado para os parâmetros temperaturas de destilação (PF) e densidade.

PARÂMETRO PF Destilação														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	PF
RMSEP	3,60	4,31	3,51	3,81	4,14	4,60	5,54	5,24	5,21	5,24	4,89	4,06	4,98	
G65	207,1	201,5	204,2	206,9	203,2	201,4	198,4	199,9	200,0	200,1	200,3	203,3	209,8	206,3
G68	205,5	211,1	209,0	208,7	206,1	203,4	206,0	206,9	207,1	207,3	210,4	206,4	205,9	207,2
G78	204,2	201,1	200,2	201,4	204,0	202,7	200,7	200,5	200,5	200,4	201,4	204,3	211,7	204,3
G85	207,9	205,0	203,6	204,5	207,3	204,9	205,5	205,3	205,3	205,2	205,5	207,2	211,7	205,5
G88	206,3	200,8	208,1	205,7	204,9	201,7	201,2	201,9	202,0	201,9	202,4	203,9	205,7	209,2
G98	204,8	207,9	208,5	207,7	205,3	206,1	208,1	208,6	208,6	208,7	206,4	205,9	210,2	207,3
G105	205,1	205,6	207,0	206,8	209,2	205,8	210,5	210,0	210,0	209,8	209,6	207,7	201,9	199,9
G108	208,2	206,7	204,5	205,4	205,9	206,0	209,3	209,0	209,0	209,2	208,7	206,3	204,4	199,8
G115	205,6	205,8	207,6	205,4	208,0	205,1	206,8	206,8	206,9	206,8	206,4	206,0	210,0	207,0
G118	207,2	205,8	208,6	207,5	208,2	205,2	206,6	206,7	206,8	206,5	206,5	206,1	206,3	208,2
G125	201,8	203,1	204,4	206,1	205,6	206,8	206,4	206,2	206,1	206,2	205,5	205,5	204,7	198,4
G128	200,5	204,0	204,6	205,2	204,9	206,1	206,7	206,6	206,6	206,7	206,3	205,6	209,8	202,8
G135	207,3	207,8	209,3	206,3	208,2	209,1	207,6	206,7	206,7	206,4	207,8	208,6	201,8	211,2
G138	206,9	206,5	207,3	207,3	207,3	206,1	206,9	207,3	207,3	207,2	209,0	206,9	205,9	213,2
G145	207,2	207,0	208,1	205,3	207,4	207,0	207,7	206,8	206,8	206,3	207,6	207,1	204,0	204,1
G148	204,4	206,2	205,5	205,0	206,2	207,6	206,1	205,6	205,5	205,3	205,7	205,5	203,4	204,9

PARÂMETRO Densidade														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	Dens
RMSEP	0,00207	0,00290	0,00216	0,00156	0,00191	0,00190	0,00161	0,00111	0,00111	0,00136	0,00233	0,00180	0,00113	0,00207
G65	0,754	0,753	0,752	0,755	0,753	0,754	0,754	0,756	0,756	0,755	0,750	0,754	0,755	0,754
G68	0,754	0,753	0,754	0,754	0,753	0,752	0,753	0,752	0,752	0,752	0,754	0,756	0,753	0,754
G78	0,753	0,752	0,750	0,751	0,753	0,752	0,753	0,753	0,754	0,752	0,752	0,755	0,755	0,753
G85	0,753	0,752	0,751	0,751	0,753	0,753	0,753	0,753	0,753	0,753	0,752	0,755	0,754	0,753
G88	0,754	0,748	0,752	0,753	0,753	0,752	0,751	0,753	0,752	0,752	0,750	0,751	0,753	0,754
G98	0,759	0,754	0,754	0,753	0,752	0,756	0,754	0,755	0,755	0,755	0,753	0,754	0,755	0,759
G105	0,745	0,745	0,745	0,745	0,746	0,740	0,746	0,745	0,745	0,745	0,747	0,744	0,744	0,745
G108	0,747	0,752	0,746	0,745	0,745	0,747	0,748	0,746	0,745	0,747	0,746	0,745	0,745	0,747
G115	0,751	0,748	0,749	0,749	0,748	0,752	0,750	0,750	0,750	0,750	0,749	0,752	0,751	0,751
G118	0,749	0,747	0,750	0,750	0,748	0,750	0,750	0,750	0,750	0,750	0,749	0,748	0,749	0,749
G125	0,746	0,746	0,746	0,747	0,745	0,746	0,746	0,746	0,746	0,746	0,746	0,746	0,746	0,746
G128	0,750	0,748	0,748	0,746	0,746	0,750	0,748	0,747	0,747	0,747	0,747	0,748	0,749	0,750
G135	0,747	0,750	0,751	0,749	0,750	0,748	0,749	0,748	0,748	0,748	0,749	0,748	0,747	0,747
G138	0,749	0,746	0,749	0,748	0,748	0,746	0,749	0,748	0,748	0,747	0,747	0,744	0,747	0,749
G145	0,744	0,749	0,750	0,747	0,749	0,747	0,748	0,746	0,746	0,746	0,748	0,746	0,746	0,744
G148	0,747	0,748	0,749	0,746	0,743	0,748	0,746	0,745	0,745	0,745	0,746	0,744	0,745	0,747



Tabela 15 (cont.). Previsão de 16 amostras de um conjunto externo em cada um dos modelos PLS1 gerado para os parâmetros teor de benzeno e teor de etanol.

PARÂMETRO % Benzeno														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	Benz	
RMSEP	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09	0,09	
G65	0,55	0,490	0,531	0,496	0,498	0,497	0,515	0,498	0,498	0,497	0,488	0,51	0,55	0,60
G68	0,46	0,472	0,526	0,497	0,487	0,507	0,493	0,491	0,491	0,491	0,467	0,50	0,54	0,40
G78	0,52	0,488	0,510	0,494	0,489	0,495	0,491	0,487	0,487	0,487	0,485	0,50	0,53	0,40
G85	0,40	0,507	0,491	0,499	0,481	0,497	0,488	0,492	0,491	0,491	0,505	0,48	0,49	0,50
G88	0,51	0,490	0,528	0,501	0,494	0,493	0,511	0,502	0,502	0,501	0,487	0,51	0,52	0,50
G98	0,39	0,526	0,485	0,496	0,480	0,506	0,500	0,493	0,492	0,492	0,525	0,49	0,50	0,50
G105	0,49	0,542	0,521	0,532	0,526	0,512	0,552	0,548	0,548	0,547	0,546	0,52	0,50	0,60
G108	0,43	0,481	0,531	0,533	0,563	0,522	0,506	0,533	0,534	0,534	0,484	0,57	0,60	0,60
G115	0,50	0,542	0,498	0,510	0,504	0,502	0,529	0,517	0,517	0,516	0,545	0,48	0,48	0,50
G118	0,48	0,516	0,508	0,514	0,520	0,507	0,514	0,516	0,516	0,516	0,517	0,50	0,48	0,40
G125	0,50	0,527	0,517	0,528	0,551	0,520	0,534	0,537	0,538	0,538	0,532	0,55	0,55	0,50
G128	0,53	0,534	0,519	0,524	0,546	0,517	0,542	0,536	0,537	0,537	0,539	0,55	0,55	0,50
G135	0,58	0,483	0,496	0,520	0,532	0,518	0,471	0,506	0,507	0,508	0,483	0,53	0,51	0,50
G138	0,51	0,488	0,524	0,523	0,551	0,522	0,505	0,522	0,523	0,523	0,490	0,56	0,57	0,60
G145	0,57	0,500	0,499	0,523	0,540	0,508	0,490	0,516	0,517	0,517	0,502	0,53	0,53	0,60
G148	0,59	0,505	0,499	0,525	0,554	0,516	0,495	0,520	0,522	0,522	0,509	0,54	0,54	0,80

PARÂMETRO % Etanol														
Modelo	Direto	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC1-PC2	PC1-PC3	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1PC4 Sel	PC1-PC5 Sel	Etan	
RMSEP	0,67	0,70	0,82	0,73	0,76	0,80	0,72	0,72	0,72	0,72	0,71	0,71	0,71	
G65	24,0	24,9	25,1	25,0	24,8	25,0	24,9	25,0	25,0	24,9	24,9	25,0	25,0	24,0
G68	24,8	25,2	25,1	25,0	25,3	25,1	24,9	25,0	25,0	25,0	25,2	24,9	25,0	24,0
G78	24,4	24,9	25,2	25,0	24,7	25,0	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,0
G85	24,9	24,8	24,9	25,0	24,3	24,7	24,7	24,9	24,9	24,9	24,8	24,9	25,0	24,0
G88	24,7	24,8	25,2	25,0	24,8	25,0	24,9	25,0	25,0	25,0	24,8	24,9	25,0	25,0
G98	24,9	24,8	24,8	25,0	24,4	24,8	24,7	24,9	24,9	24,9	24,8	24,9	24,9	25,0
G105	25,4	25,2	25,2	25,2	25,4	25,2	25,3	25,3	25,3	25,3	25,2	25,2	25,2	25,0
G108	25,6	25,2	25,3	25,2	25,4	25,4	25,2	25,3	25,3	25,3	25,2	25,2	25,3	25,0
G115	25,0	25,2	25,0	25,1	25,0	24,9	25,2	25,1	25,1	25,1	25,2	25,2	25,1	26,0
G118	25,2	25,4	25,1	25,1	25,0	25,1	25,4	25,2	25,2	25,2	25,4	25,3	25,2	26,0
G125	25,3	25,2	25,2	25,2	25,4	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,2	25,2	25,2	25,0
G128	25,2	25,2	25,2	25,2	25,3	25,2	25,3	25,3	25,3	25,3	25,2	25,2	25,2	24,0
G135	24,7	25,1	24,8	25,2	25,1	24,8	25,0	25,1	25,1	25,1	25,2	25,1	25,2	26,0
G138	25,3	25,3	25,2	25,2	25,3	25,4	25,4	25,3	25,3	25,3	25,3	25,2	25,2	25,0
G145	25,5	25,2	24,9	25,2	25,0	24,8	25,1	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	26,0
G148	25,0	25,4	24,9	25,2	25,4	25,0	25,3	25,3	25,3	25,3	25,4	25,3	25,3	25,0

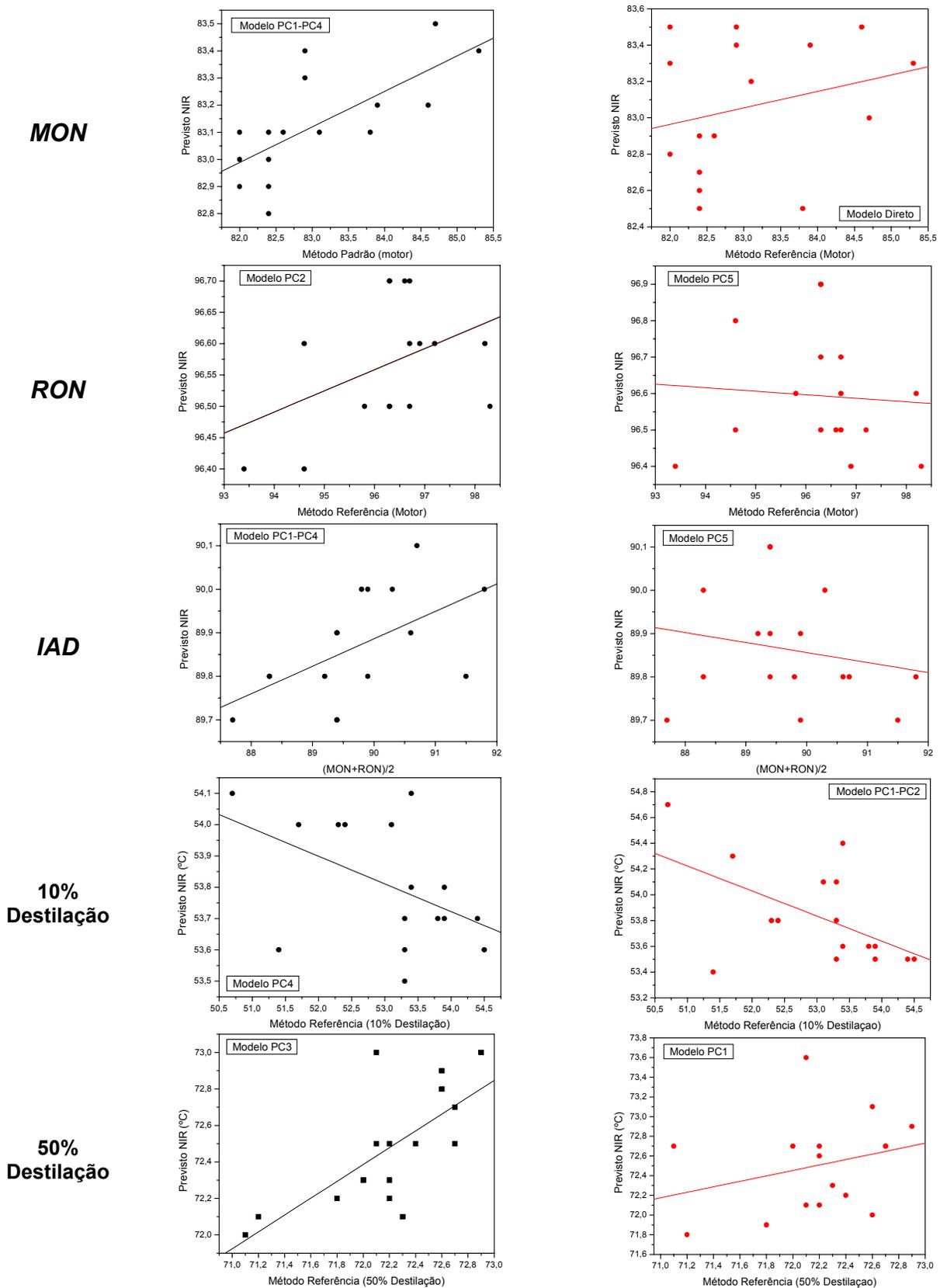
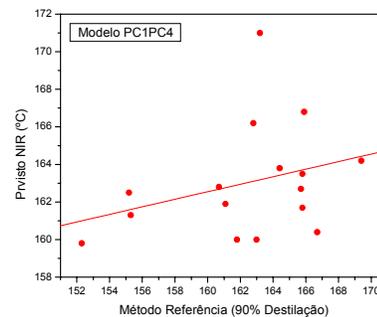
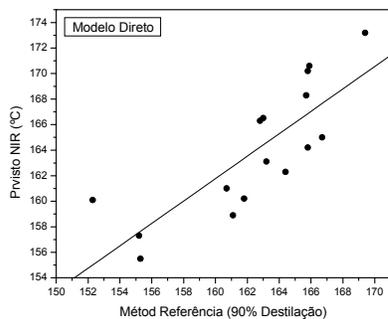


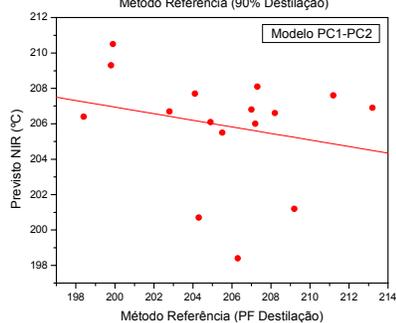
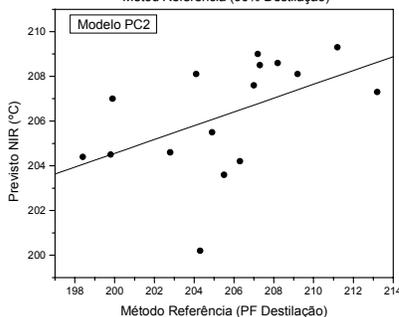
Figura 52. Previsto por NIR versus método de referência para os parâmetros MON, RON, IAD, 10%, 50% de destilação.



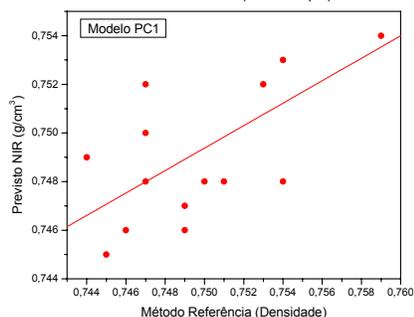
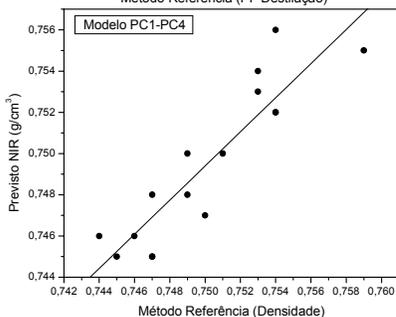
**90%
Destilação**



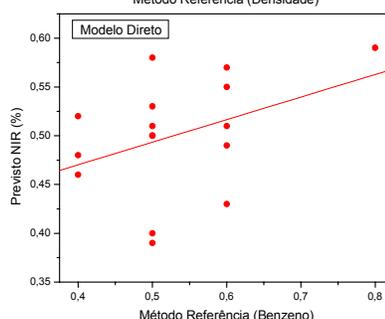
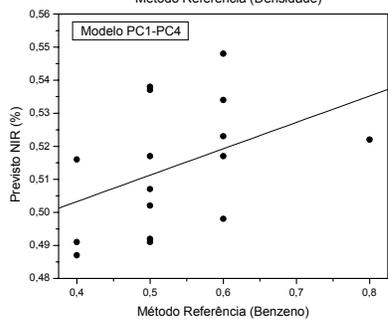
**PF
Destilação**



Densidade



% Benzeno



% Etanol

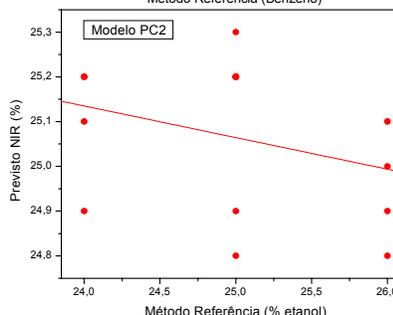
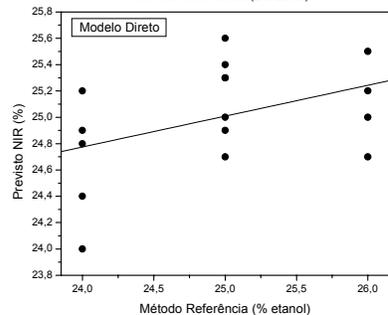


Figura 52 (cont.). Previsto por NIR versus método de referência para os parâmetros 90% e Ponto Final de destilação, Densidade, teor de benzeno e etanol. Os gráficos em cor preta (esquerda) apresentaram os melhores resultados de RMSEP e os em vermelho (direita) os piores.



4.9 Identificação da Adulteração de Gasolinas Analisada por Destilação

A adulteração de combustíveis, uma prática ilícita muito lucrativa, cresceu muito nos últimos anos. Estima-se que até 40 % dos postos das principais cidades do país adulterem seus combustíveis. Ultimamente, até químicos estão sendo contratados para adequar a quantidade de adulterantes adicionados à gasolina para que a mesma não seja detectada nos testes laboratoriais. Alguns testes laboratoriais já são passíveis de não identificar uma adulteração. A mistura em proporções adequadas de adulterante contendo hidrocarbonetos alifáticos leves como butano, pentano, metilpentano, hexano, metilhexano e heptano; hidrocarbonetos alifáticos pesados como o decano, undecano, dodecano e naftaleno; hidrocarbonetos olefínicos como pentenos, hexenos, heptenos octenos e nonenos e hidrocarbonetos aromáticos como tolueno, xileno, trimetilbenzeno pode não ser identificada nos teste de motor (MON e RON)^[2,83].

Este estudo teve por objetivo averiguar a possibilidade da detecção da adulteração de gasolinas utilizando amostras coletadas para fins de fiscalização pela ANP, previamente analisadas por métodos convencionais que não apresentaram problemas durante a análise e foram consideradas dentro da conformidade (normais) e algumas que apresentaram irregularidades em algum dos parâmetros de qualidade e, portanto, foram consideradas não-conformes (adulteradas). Utilizou-se também, algumas gasolinas tipo C conformes propositalmente adulteradas com teores de solventes como hexano, tolueno, thinner e água raz, além de outros combustíveis como gasolina azul de aviação (Avigas), querosene comercial e querosene de aviação (Jet A1) e óleo diesel. A ênfase deste estudo foi o desenvolvimento da metodologia de análise, utilizando a destilação como base de geração de informações, que permitam a averiguação de irregularidades em gasolina.

Em um estudo preliminar 20 amostras de gasolina coletadas para fins de fiscalização pela ANP, previamente analisadas por métodos convencionais, foram destiladas e monitoradas por NIR. Dentre as amostras, 10 eram de gasolinas que não apresentaram problemas durante a análise e foram consideradas dentro da conformidade (normais) e 10 eram de gasolinas que indicaram a presença de um



composto químico marcador, adicionado em solventes orgânicos, que pode ser um indício de adulteração e, portanto foram consideradas não-conformes (adulteradas).

De posse dos espectros obtidos durante cada destilação é possível realizar-se, utilizando-se métodos quimiométricos, um tratamento de dados que revela maiores detalhes sobre a composição da gasolina, inclusive a presença de adulterantes.

Através de uma análise de componentes principais (PCA) é possível a verificação de uma tendência pelo aparecimento de seqüências distintas de *scores*. Quando comparados após uma análise de componentes principais de gasolinas normais e gasolinas não-conformes, é possível a verificação de um agrupamento de *scores* nas gasolinas normais com comportamento mais uniforme e uma distribuição mais ampla dos *scores* das gasolinas não-conformes.

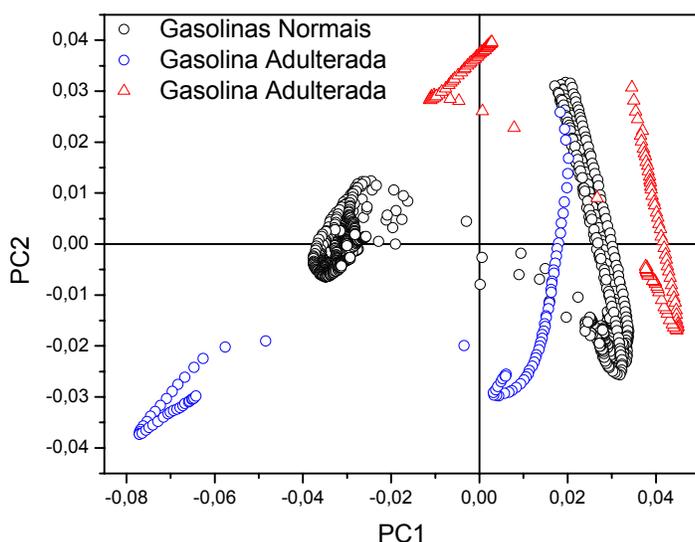


Figura 53. PCA da destilação de 10 gasolinas normais e 2 não-conformes.

A Figura 53 representa os *scores* para os dois primeiros PC's obtidos após uma análise de componentes principais dos espectros da destilação de 10 amostras de gasolinas normais e duas não-conformes, onde se observa a característica da uniformidade do agrupamento dos *scores* da destilação das gasolinas normais e um espalhamento das não-conformes, caracterizando a

não obtenção de espectros distintos aos da gasolina normal.

Uma análise inicial para a determinação de possíveis adulterações de gasolina seria a comparação da repetibilidade espectral da gasolina analisada com amostras de comprovada qualidade. Nesta comparação, através de uma simples análise de componentes principais é possível verificar o comportamento dos *scores* de cada espectro da destilação de uma amostra desconhecida, que deve apresentar-se semelhante ao da gasolina padrão. Desvios ou deslocamentos da posição dos *scores*



em relação ao padrão podem representar um indício de uma amostra anômala ou não-conforme.

A Figura 54 exibe os gráficos do valor dos scores de cada espectro no primeiro (PC1) e segundo (PC2) componentes principais para as 20 destilações de gasolina, sendo dez gasolinas conformes e dez não-conformes. Cada ciclo corresponde a uma destilação. Esta figura mostra a repetibilidade que ocorre entre as destilações de gasolina normal, que apresentam perfis espectrais muito semelhantes, não ocorrendo o mesmo com as gasolinas não-conformes.

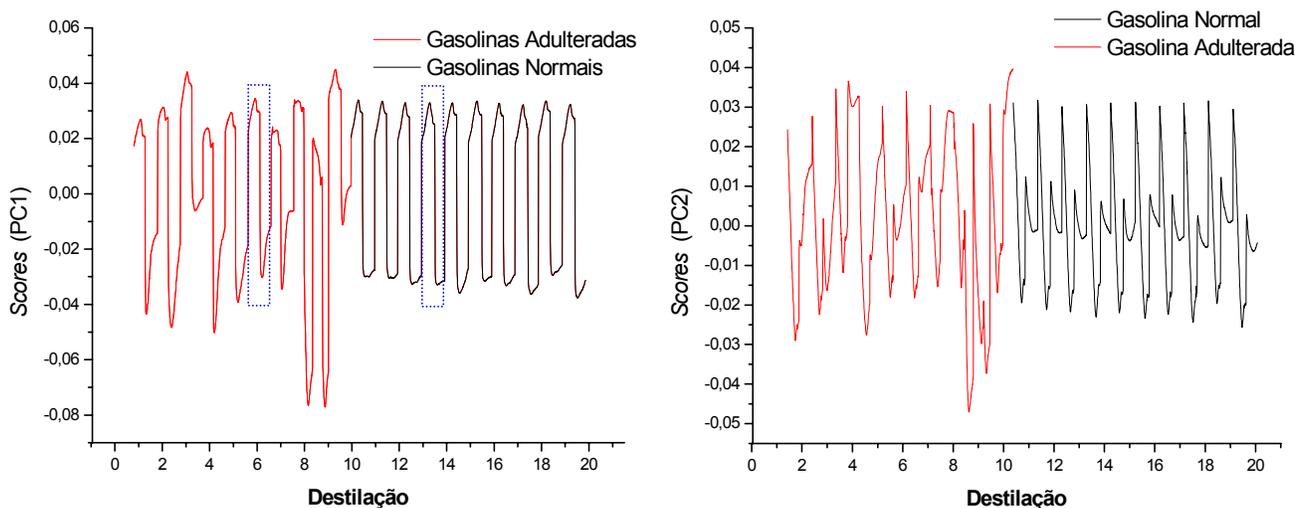


Figura 54. Scores de cada espectro das 20 destilações no primeiro (PC1) e segundo (PC2) componentes principais (o retângulo em linha pontilhada define uma destilação).

A comparação através da utilização dos valores de scores no primeiro, segundo ou outro componente principal pode servir como uma ferramenta auxiliar na classificação de uma gasolina como conforme ou não-conforme dependendo da característica apresentada dos scores. Se os valores de scores se comportarem de maneira semelhante a uma gasolina normal, provavelmente esta gasolina deva estar na conformidade. Por outro lado, se os valores de scores não se comportarem de maneira semelhante a uma gasolina normal, provavelmente esta gasolina não deva estar na conformidade.



4.9.1 *Classificação SIMCA de Espectros Obtidos Diretamente na Célula de Medida (Método Direto)*

Para uma comparação com os resultados obtidos por destilação, foram obtidos espectros de amostras de gasolinas conformes, não-conformes, gasolinas propositalmente adulteradas com teores de até 20% de solventes orgânicos (hexano, tolueno, thinner e água raz) e outros combustíveis (diesel, álcool e querosene), medidos diretamente na cela do destilador. O objetivo desta comparação é avaliar se os resultados de classificação, obtidos através da destilação, apresentam melhora com relação ao método direto.

Um modelo de calibração PCA contendo 120 amostras de gasolina conformes foi construído e utiliza 9 componentes principais para explicar 90% da variância dos dados.

A classificação via SIMCA de 17 amostras externas de gasolinas conformes, 50 de não-conformes, 24 de gasolinas propositalmente adulteradas com solventes e outros combustíveis forneceu como resultado a classificação correta das amostras conformes, como pertencendo à classe das gasolinas conformes, e a classificação, como não pertencendo à classe das gasolinas conformes, das não-conformes e outros combustíveis. Esta classificação é representada no gráfico S_i/S_0 x Leverage da Figura 55. Porém, forneceu erroneamente como resultado, a classificação como pertencendo à classe das gasolinas conformes, de 10 amostras comprovadamente adulteradas, 5 amostras adulteradas com teores de até 10% de hexano; 3 amostras adulteradas com teores de até 3% de tolueno; 3 amostras adulteradas com teores de até 3% de thinner e 6 amostras com até 20% de água Raz.

A análise da gasolina como um todo (sem se efetuar a destilação) por muitas vezes, não permite que a espectroscopia NIR interprete e discrimine uma amostra com problemas em sua composição, por pequenas alterações na matriz da amostra. Sendo assim, ocorrem erroneamente a classificação de amostras problemáticas como pertencendo à classe de gasolinas conformes. Para ser considerada conforme a gasolina deve passar por todos os testes de qualidade estabelecidos e não pode ser reprovada em nenhum deles.

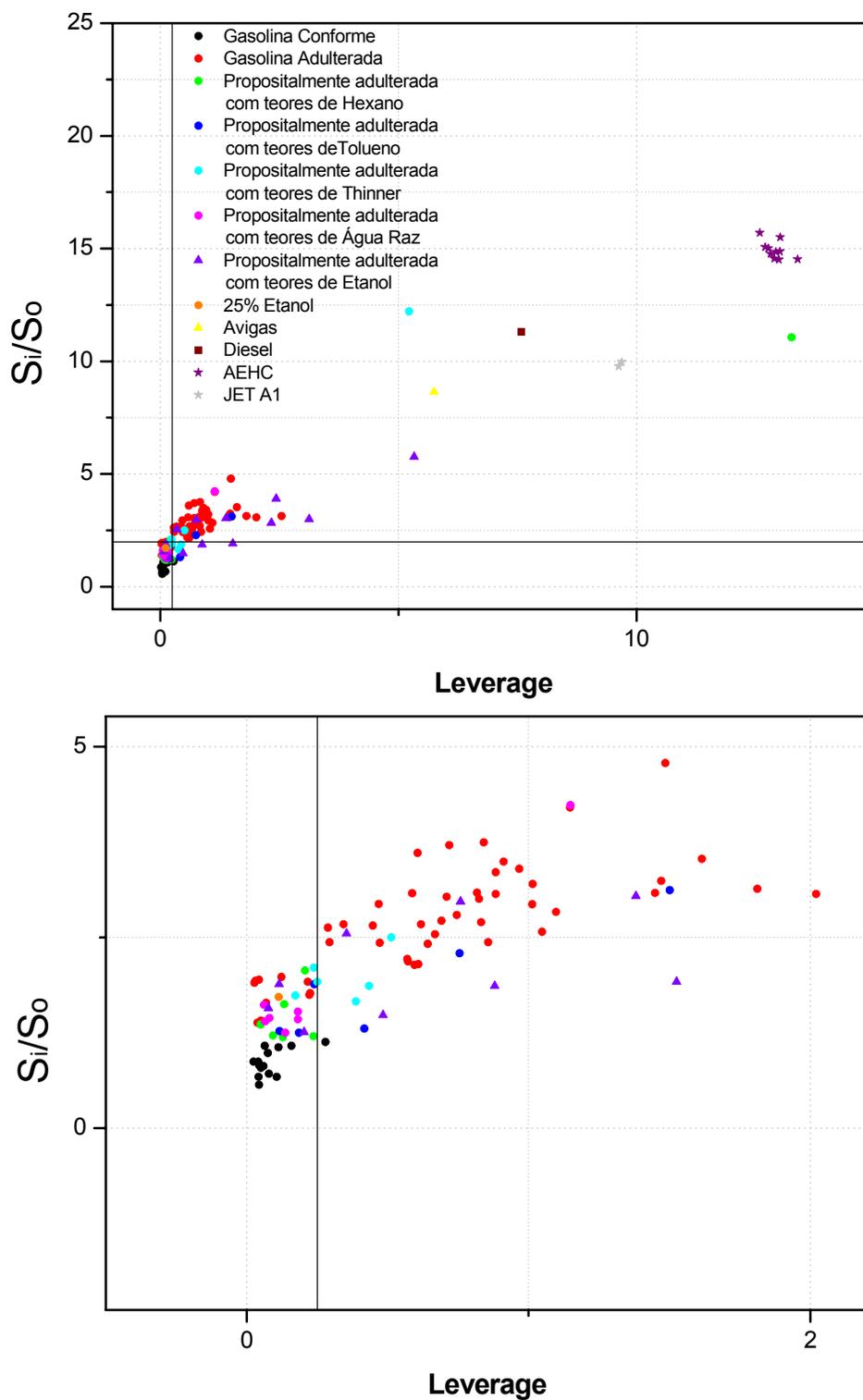


Figura 55. Gráfico S_i/S_0 x Leverage da classificação SIMCA de gasolinas conformes, não-conformes e outros combustíveis no modelo PCA construído com as informações obtidas pelo método direto (acima). Ampliação deste gráfico na região de valores críticos de distância (abaixo).



Algumas amostras de gasolina consideradas como adulteradas pelos testes realizados pela Central Analítica da Unicamp foram classificadas como pertencentes à classe de gasolinas conformes. Uma hipótese é que os resultados da análise de um dos parâmetros desta amostra encontra-se dentro dos limites estabelecidos pelas normas de qualidade vigente para cada teste. Sendo assim, a amostra pode estar na conformidade, mas pequenos desvios, em um dos parâmetros, são responsáveis pela atribuição de não conformidade desta amostra. Outra hipótese é que a amostra pode estar na não conformidade, mas com resultados de parâmetros muito próximos da conformidade, o que dificultaria sua discriminação.

Quando as amostras são analisadas como um todo, a espectroscopia NIR não é capaz de identificar aquelas que estão no limite dos valores estabelecidos para cada parâmetro. O NIR também não conseguiu identificar com precisão amostras adulteradas com pequenos teores de solventes orgânicos. Até o nível de adição de 3% (m/m) todos os solventes passaram despercebidos pela técnica de classificação que não conseguiu discriminar as amostras adulteradas, classificadas como pertencentes à classe de gasolinas conformes. A semelhança acentuada de composição química com a gasolina e a pequena variação na matriz da amostra pela adição do adulterante são as hipóteses para tal ocorrência. Teores altos de adulterantes (principalmente os que possuem composição química não comum à gasolina como o thinner) conseguem ser percebidos e as amostras adulteradas são classificadas como não pertencentes à classe de gasolinas conformes.

Uma proposta avaliada para resolver ou minimizar a classificação errada de amostras como pertencentes à um padrão de calibração foi a utilização da classificação via SIMCA de espectros de destilação de gasolinas e da classificação de espectros de destilação de gasolinas previamente convertidos à *scores*, visando extrair informações sobre os componentes da amostra que permitam uma classificação mais segura. Para tanto, fez-se um fracionamento da amostra analisando individualmente cada parte e gerando um conjunto mais completo de informações.



4.9.2 Classificação Via SIMCA de Espectros da Destilação

Quando se efetua uma destilação de uma gasolina gera-se um número muito grande de informações referentes a cada espectro e amostra. A grande quantidade de informação não permite a visualização clara da disposição dos *scores* em uma análise de componentes principais, muito menos sua identificação, impossibilitando até a observação de *scores* pertencentes a espectros de amostras que não fazem parte do padrão e sua possível classificação.

Classificações de amostras externas a um modelo PCA construído são possíveis através de uma classificação SIMCA. Este modelo SIMCA incorpora o universo dos espectros obtidos nas destilações de gasolinas conformes. A classificação de qualquer outro espectro como pertencendo a esse modelo revela que este espectro ou outro espectro muito semelhante a esse foi obtido nas destilações de gasolina conforme.

Para ser classificada via SIMCA, como pertencendo à classe de referência, a amostra precisa apresentar valores de distância inferiores aos valores críticos para S_i/S_0 e Leverage estabelecidos pelo modelo PCA usado como base neste tipo de classificação.

Essa classificação de espectros da destilação no modelo PCA pode apontar indícios de adulteração ou não conformidade. Quando um número alto de espectros em uma destilação for classificado como não pertencente à classe padrão, significa que esta amostra, provavelmente, apresente indícios de não conformidade. Pode-se então, estabelecer um nível de classificação de espectros ou um número máximo de espectros que podem ser classificados como não pertencentes à classe padrão, criando-se assim, mais uma ferramenta de classificação. Em suma, quando se efetuar uma classificação de 160 espectros de uma destilação no modelo PCA de gasolinas padrão e um número de espectros superior a um limite estabelecido forem classificados como não pertencentes à classe padrão, esta amostra será classificada como não conforme.

Utilizando os 160 espectros obtidos pela destilação de 135 amostras de gasolina conforme foi construído um modelo PCA que utiliza 4 componentes principais para explicar 98% da variância dos dados em X. Este PCA gerado, representado pela Figura



56, foi elaborado com 21600 espectros, sendo que cada *score* representa um espectro (476 comprimentos de onda) da destilação (135 amostras x 160 espectros).

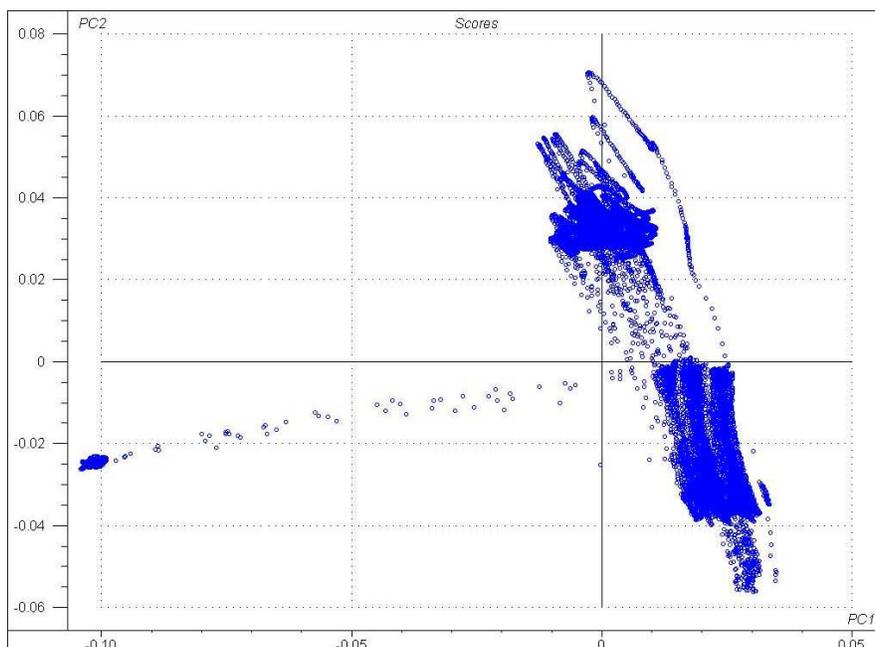


Figura 56. *Scores* nos dois primeiros componentes principais utilizando os 160 espectros obtidos pela destilação de 135 amostras de gasolina conformes usadas na calibração.

Através da classificação via SIMCA dos espectros de destilações individuais de 46 gasolinas conformes apresentado na Tabela 16 verificou-se que o número máximo de espectros classificados como não pertencentes à classe padrão foi inferior a 11. Sendo assim, é possível estabelecer um limite máximo de espectros (11 espectros) que podem ser classificados como não pertencentes à classe padrão. Acima deste valor limite as amostras são classificadas como não pertencentes à classe padrão. Este limite foi estabelecido pelo treinamento feito com amostras de gasolina conforme que não forneceram valores superiores a 11 espectros classificados errados.

Uma hipótese para a ocorrência da não classificação de um número elevado de espectros de gasolinas conformes é que o modelo PCA construído utiliza uma grande quantidade de amostras mais recentes (2004) e as gasolinas de número até 60 são amostras de gasolina mais antigas (2002 e 2003) e talvez não sejam bem descritas pelo modelo. Os espectros que são mal descritos são os primeiros da destilação (entre 25 e 40) que contém informação do condensado, talvez por pequenas diferenças de



composição química referente a compostos mais leves que são condensados no início da destilação.

Tabela 16. Número de espectros de gasolina conforme classificados como não pertencentes à classe padrão. (Hi = leverage e Si/So = Resíduo da amostra/ resíduo total)

Amostra	Nº espectros não classificados	Amostra	Nº espectros não classificados	Amostra	Nº espectros não classificados	Amostra	Nº espectros não classificados
Gasol 1	1 (Hi alta)	Gasol 40	10 (Hi alta)	Gasol 80	0	Gasol 118	0
Gasol 5	4 (Hi alta)	Gasol 45	11 (ambos)	Gasol 85	0	Gasol 120	0
Gasol 8	7 (Hi alta)	Gasol 48	10 (Hi alta)	Gasol 88	0	Gasol 125	0
Gasol 10	9 (Hi alta)	Gasol 50	5 (Si/So alto)	Gasol 90	0	Gasol 128	0
Gasol 15	11 (Hi alta)	Gasol 55	5 (Hi alta)	Gasol 95	10 (Hi alta)	Gasol 130	0
Gasol 18	11 (Hi alta)	Gasol 58	0	Gasol 98	1 (Si/So alto)	Gasol 135	0
Gasol 20	11 (Hi alta)	Gasol 60	0	Gasol 100	0	Gasol 138	0
Gasol 25	9 (Hi alta)	Gasol 65	0	Gasol 105	0	Gasol 140	0
Gasol 28	11 (Hi alta)	Gasol 68	0	Gasol 108	0	Gasol 145	0
Gasol 30	6 (Hi alta)	Gasol 70	4 (Si/So alto)	Gasol 110	0	Gasol 148	0
Gasol 35	10 (Hi alta)	Gasol 75	11 (Si/So alto)	Gasol 115	0	Gasol 150	0
Gasol 38	9 (Hi alta)	Gasol 78	0				

Pode ocorrer, no entanto, a não distinção de espectros de destilações de amostras comprovadamente não-conformes, ocasionando a classificação (como não pertencente à classe padrão) de um número de espectros inferior ao limite ou até a classificação de todos os espectros como pertencente à classe padrão.

Por exemplo, a classificação via SIMCA representada no gráfico S_i/S_0 x Leverage da Figura 57 refere-se a espectros de uma amostra denominada *Adul 1* considerada adulterada por apresentar o valor do parâmetro MON ligeiramente abaixo do valor estabelecido e demonstra que todos os espectros obtidos na sua destilação são classificados como pertencendo à classe padrão dos espectros observados nas destilações de gasolinas conformes. Para esta amostra 100 % dos espectros gerados na destilação da gasolina denominada *adul 1* foram classificados como pertencentes à classe padrão. Isto ocorre porque as frações da destilação desta gasolina comprovadamente adulterada devem possuir composição química semelhante às gasolinas padrão, uma vez que o adulterante deve estar em baixa concentração ou a adulteração esteja ocorrendo pela presença de compostos que não alterem significativamente a matriz da gasolina, impedindo assim, sua discriminação.

Gasolinas adulteradas podem apresentar em alguma etapa da destilação espectros semelhantes aos de uma gasolina normal, pois durante a destilação são recolhidas frações que podem apresentar composição química semelhante à gasolina normal, visto que o composto adulterante pode sair em uma outra etapa da destilação.



Sendo assim, os espectros obtidos serão semelhantes. Apenas os espectros muito diferentes da gasolina não conforme são classificados como não pertencentes à classe de espectros de gasolina conforme. Mas para a maioria dos casos a classificação valendo-se dos espectros de destilação permite a identificação de não conformidades.

Em outro exemplo, a classificação via SIMCA representada no gráfico S_i/S_0 x Leverage da Figura 58 refere-se a espectros de uma amostra denominada *Adul 26* comprovadamente adulterada com 54% de etanol e demonstra que muitos espectros obtidos na sua destilação são classificados como pertencendo à classe padrão dos espectros observados nas destilações de gasolinas conformes. Cerca de 90% dos espectros gerados na destilação desta gasolina comprovadamente adulterada foram classificados como pertencentes à classe padrão. Porém, alguns espectros desta gasolina adulterada foram classificados como não pertencentes à classe padrão, o que pode demonstrar um indício de adulteração. Isto ocorre porque algumas frações da destilação de gasolinas comprovadamente adulteradas possuem composição química semelhante às gasolinas padrão, uma vez que o adulterante deve estar saindo em outra etapa da destilação. Os espectros que possuem informações sobre o adulterante são classificados como não pertencentes à classe de espectros de gasolinas padrão. Esta classificação nesta amostra, ocorre principalmente com os espectros que possuem informação sobre o etanol presente na gasolina. Provavelmente os azeótropos formados pelo etanol com diversas substâncias comumente encontradas na gasolina ou o excesso de etanol não conseguem ser distinguidos dos formados em uma gasolina conforme induzindo à uma classificação errada destes espectros. Há também a ocorrência de classificação de espectros desta gasolina adulterada no final da destilação, onde só há a saída de compostos de ponto de ebulição mais elevados e que devam ter composição assemelhada à gasolina conforme.

O modelo PCA de calibração utilizando os espectros da destilação é muito amplo, pois combina informação de espectros muito diferentes, como aqueles que contêm absorções referentes à grupos OH presentes no etanol e aqueles que contêm apenas absorções referentes à ligações C-H presentes nos hidrocarbonetos. Esta amplitude permite a classificação como pertencente à classe de espectros de gasolina conforme,



de espectros oriundos de gasolinas comprovadamente adulteradas, por sua similaridade.

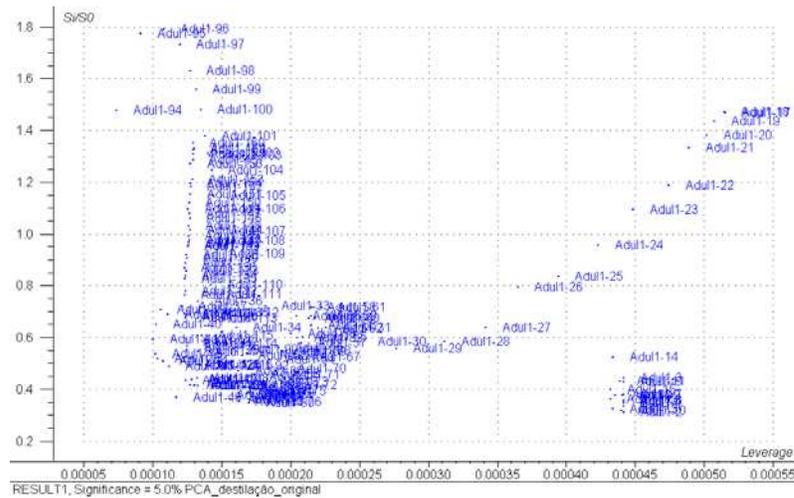


Figura 57. Gráfico S_1/S_0 x Leverage da classificação SIMCA de espectros de gasolina adulterada no modelo PCA construído com os espectros da destilação de gasolinas conformes.

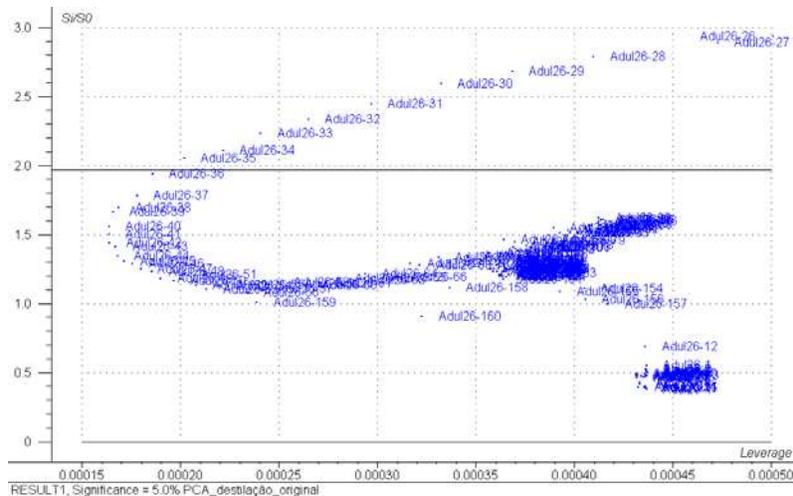


Figura 58. Gráfico S_1/S_0 x Leverage da classificação SIMCA de espectros de gasolina adulterada com 54% de etanol no modelo PCA construído com os espectros da destilação de gasolinas conformes.

A Tabela 17 exprime o número de espectros classificados como não pertencentes à classe padrão para amostras de gasolina comprovadamente adulteradas.

Como visto, 11 amostras de gasolina adulterada apresentaram um número de espectros classificados como não pertencente à classe, inferior ao limite de 11 espectros estabelecido no estudo. Uma hipótese para a ocorrência da classificação de um número elevado de espectros destas gasolinas é sua similaridade com a gasolina



conforme, variando muito pouco a matriz composicional. Esta pequena variação composicional faz com que ela seja reprovada em um dos parâmetros de qualidade, tornando-a não conforme.

Porém, a maioria da amostras (39), por sua vez, apresentou um elevado número de espectros não classificados, chegando até ao valor de 142 e seriam consideradas não conformes pela metodologia desenvolvida.

Tabela 17. Número de espectros de gasolinas comprovadamente adulteradas classificados como não pertencentes à classe padrão de gasolinas conformes.

Amostra	Nº espectros não classificados	Amostra	Nº espectros não classificados
Adul 1	0	Adul 26	10
Adul 2	69	Adul 27	108
Adul 3	88	Adul 28	39
Adul 4	8	Adul 29	21
Adul 5	49	Adul 30	68
Adul 6	0	Adul 31	86
Adul 7	12	Adul 32	66
Adul 8	12	Adul 33	102
Adul 9	24	Adul 34	98
Adul 10	5	Adul 35	100
Adul 11	0	Adul 36	0
Adul 12	43	Adul 37	81
Adul 13	7	Adul 38	43
Adul 14	0	Adul 39	19
Adul 15	70	Adul 40	27
Adul 16	28	Adul 41	48
Adul 17	79	Adul 42	0
Adul 18	58	Adul 43	101
Adul 19	73	Adul 44	73
Adul 20	62	Adul 45	8
Adul 21	83	Adul 46	85
Adul 22	99	Adul 47	85
Adul 23	142	Adul 48	96
Adul 24	85	Adul 49	71
Adul 25	39	Adul 50	83

Essa classificação de espectros da destilação no modelo PCA permite uma análise primária que pode apontar indícios de adulteração ou não conformidade. A destilação faz o fracionamento, extrai informações importantes de cada fração, mas a informação gerada deve ser novamente comprimida para que seja analisada de maneira global. Portanto, faz-se necessário a conversão dos dados de espectros para informações únicas que representem a amostra como um todo e permitam assim, uma classificação segura desta amostra.



4.9.3 Classificação SIMCA das Destilações por Meio de seus de Espectros Previamente Convertidos à Scores (Comparação com Método Direto)

Para minimizar ou evitar o erro da comparação direta de cada um dos 160 espectros de uma destilação a amostra da gasolina deve ser considerada como um todo para que todas as possibilidades de adulteração sejam detectadas.

Devido a grande quantidade de informações geradas por experimento, faz-se necessário uma conversão de dados, transformando espectros em novas composições de variáveis que também serão denominadas de “espectros”, que podem ser valores de *scores* em componentes principais e que convertem os espectros de uma destilação em uma única amostra. O resultado de classificação é comparado à previsão obtida com as mesmas amostras na medida direta das amostras de gasolina na célula de destilação.

Foram testadas várias três técnicas de conversão de dados.

A técnica chamada de *Desdobramento*, que consistiu em colocar em seqüência os 160 espectros, totalizando 76160 variáveis e transformando 160 espectros antes separados em uma única amostra (cada 476 variáveis corresponde a 1 espectro) e a técnica chamada de *Faixas* que consistiu em escolher comprimentos de onda onde as absorções são máximas transformando a absorbância de cada espectro nestas faixas em variáveis que representam aquela amostra, não forneceram um resultado satisfatório, quando comparadas a classificação das amostras de gasolina medidas diretamente na cela de medida (sem se efetuar a destilação) e foram abandonadas no tratamento de dados.

De todas as técnicas para tratamento de dados e conversão das informações espectrais em informações que representem a amostra de gasolina como um todo, a que apresentou melhores resultados nestes estudos foi aquela que utiliza a conversão dos valores de absorbância de cada espectro em *scores* no primeiro, segundo, terceiro, quarto e quinto componentes principais, que servirão como variáveis de entrada para um novo modelo de análises de componente principais.

Esta conversão para *scores* gera um novo “espectro”, fornece uma redução de dados e permite uma comparação direta dos espectros de uma destilação, agrupando-os como uma única amostra.



A Figura 59 apresenta “espectros” de duas gasolinas gerados a partir da conversão dos valores de absorvância de cada espectro NIR em *score* (no primeiro componente principal).

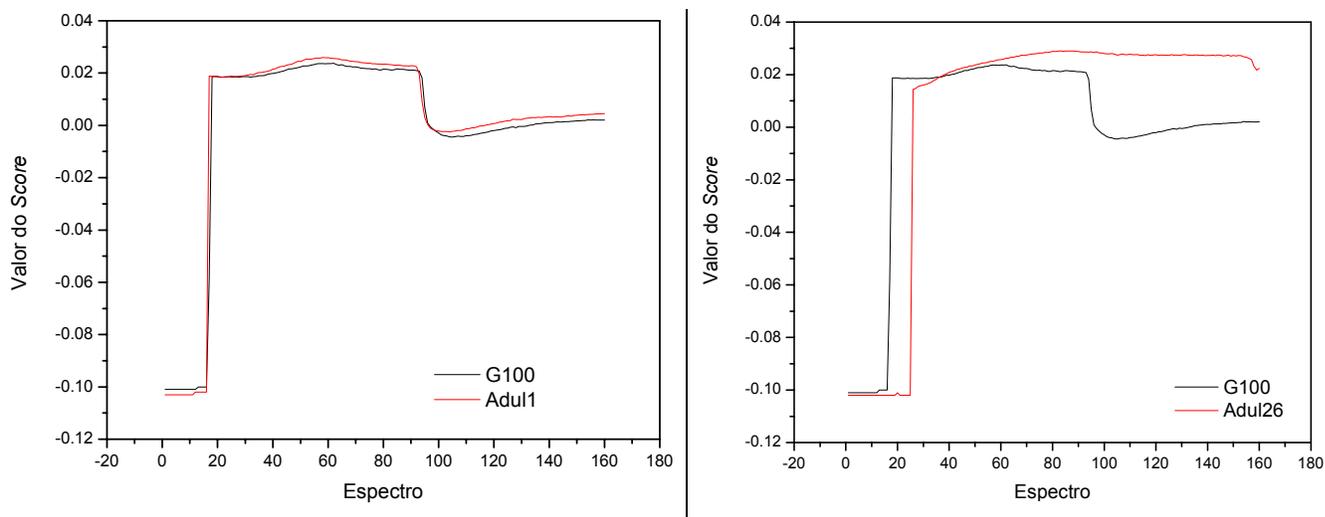


Figura 59. A figura à esquerda representa o “espectro” no PC1 das amostras de gasolina conforme (G100) e adulterada (Adul 1). A figura à direita representa o “espectro” das amostras G100 e Adul 26.

Assim, a proposta avaliada apresentada foi a construção de um modelo PCA para gasolinas normais (2º modelo) utilizando como variáveis de entrada, os valores dos *scores*, nos cinco primeiros componentes principais, do modelo anteriormente construído (1º modelo). Com isto, cada *score* passa a representar uma destilação como um todo, e não mais espectros únicos de frações, tornando-se possível uma comparação mais segura entre destilações. Então, uma amostra de gasolina qualquer, numa análise de componentes principais, para ser considerada como pertencendo à classe de gasolinas normais necessitaria obter valores de *scores* semelhantes as gasolinas normais utilizadas no modelo construído para cada espectro do PC1 ao PC5.

Este novo modelo mais aprimorado focaliza a amostra de gasolina como um todo, utilizando agrupadas todas as informações geradas de cada fração destilada, permitindo um maior aproveitamento das informações espectrais importantes.

O objetivo da utilização dos valores de *scores* dos componentes de um modelo PCA, servindo de variáveis de entrada de um novo modelo, é incluir a variabilidade temporal (durante a destilação) nos espectros e, assim, acrescentar informações referentes a dimensão tempo.



4.9.3.1 Conversão de Informações Espectrais para Scores.

Utilizando os espectros obtidos nas destilações de 135 amostras de gasolinas, construiu-se um modelo de calibração PCA (Figura 56) e os valores dos scores nos cinco primeiros componentes principais foram utilizados como variáveis de entrada de novos modelos PCA, que contam agora com apenas 135 scores, sendo que cada um desses pontos corresponde à uma destilação. Os cinco componentes principais desta primeira PCA apresentam uma variância explicada dos dados de 99,0 %. Um dos modelos PCA gerados que utiliza os cinco componentes principais pode ser representado pela Figura 60.

Não só um, mas vários modelos de PCA de calibração foram testados, com o uso de apenas um componente principal ou combinações de componentes e seleção de variáveis. Construiu-se modelos de calibração PCA com os resultados obtidos pelo método que utiliza como variáveis de entrada os scores do primeiro ao quinto componente principal obtidos por PCA anterior, que são chamados, respectivamente, de PC1, PC2, PC3, PC4 e PC5. Os modelos PCA utilizados são formados por componentes principais isolados ou associados conforme mostrado na Tabela 18.

Tabela 18. Modelos PCA de calibração construídos utilizando-se o valor de scores como variáveis de entrada para a classificação SIMCA de amostras de gasolina.

Modelo	Características	nº PC e Variância
PC1	160 variáveis \Rightarrow 160 scores do PC1	10 e 98,0 %
PC2	160 variáveis \Rightarrow 160 scores do PC2	9 e 91,0 %
PC3	160 variáveis \Rightarrow 160 scores do PC3	9 e 93,0 %
PC4	160 variáveis \Rightarrow 160 scores do PC4	5 e 95,0 %
PC5	160 variáveis \Rightarrow 160 scores do PC5	7 e 92,0 %
PC1-PC2	320 variáveis \Rightarrow 160 scores do PC1 e 160 do PC2	13 e 93,5 %
PC1-PC2 sel	240 variáveis \Rightarrow excluem-se as variáveis de 1 a 20 e 81 a 100 dos dois PC's	9 e 96,0 %
PC1-PC3	480 variáveis \Rightarrow 160 scores de cada PC	14 e 93,0 %
PC1-PC3 sel	240 variáveis \Rightarrow excluem-se as variáveis de 1 a 20 e 81 a 100 dos dois PC's	6 e 93,5 %
PC1-PC4	640 variáveis \Rightarrow 160 scores de cada PC	12 e 91,0 %
PC1-PC5	800 variáveis \Rightarrow 160 scores de cada PC	12 e 90,0 %
PC1-PC5 sel	600 variáveis \Rightarrow excluem-se as variáveis de 1 a 20 e 81 a 100 de todos os PC's	6 e 92,0 %
PC1PC4	320 variáveis \Rightarrow combinação do PC1 + PC4	11 e 95,0 %
PC1PC4 sel	240 variáveis \Rightarrow excluem-se as variáveis de 1 a 20 e 81 a 100 dos dois PC's combinados	6 e 95,5 %

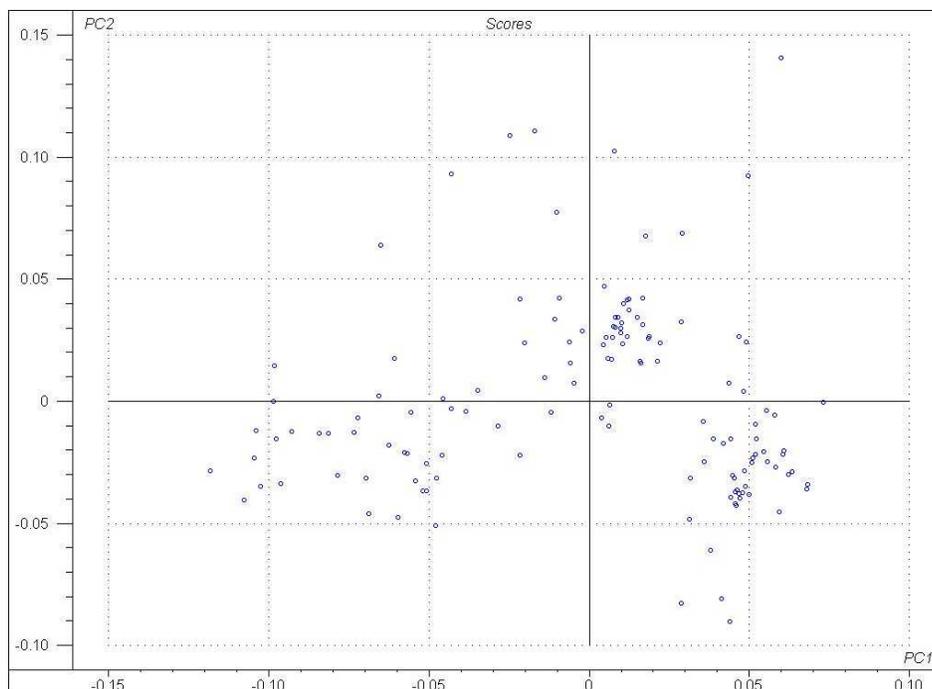


Figura 60. Análise de componentes principais utilizando os scores de cinco PC's de uma primeira PCA como variáveis de entrada para uma segunda PCA de 135 destilações da gasolinas usadas na calibração.

Os espectros obtidos durante uma destilação de amostras de gasolina pertencentes a um conjunto externo, foram submetidos a uma transformação para scores via algoritmo citado na parte experimental.

Através da classificação SIMCA, foi possível efetuar-se a classificação destas amostras externas de gasolina conformes, gasolina não-conformes e outros combustíveis todos convertidos à scores nos novos modelos. Os resultados de classificação obtidos nestes modelos são mostrados na Tabela 19 de classificação e sempre comparados aos resultados de classificação obtidos pelo método direto.

Os modelos PCA gerados que apresentaram os melhores resultados de classificação, quando comparado ao método direto, foram os modelos denominados *PC1-PC3 sel* e *PC1-PC5 sel*. Estes modelos classificaram corretamente as gasolinas normais do conjunto de previsão como pertencendo à classe de gasolinas normais, e as gasolinas não-conformes como não pertencendo à classe de gasolinas normais.

Estes modelos porém, forneceram erroneamente como resultado, a classificação de 5 amostras comprovadamente adulteradas (não foram as mesmas amostras em ambos modelos), 5 amostras adulteradas com teores de até 10% de hexano; 3



amostras adulteradas com teores de até 3% de tolueno no modelo *PC1-PC3 sel* e 4 amostras adulteradas com teores de até 5% de tolueno no modelo *PC1-PC5 sel*; 3 amostras adulteradas com teores de até 3% de thinner e 6 amostras com até 20% de água Raz, como pertencendo à classe das gasolinas conformes.

A Figura 61 representa a classificação de amostras da gasolina conforme de um conjunto externo e amostras de gasolina de comprovada adulteração no modelo *PC1-PC5 sel*. O modelo PCA gerado que apresentou os piores resultados de classificação, quando comparado ao método direto, foi o modelo denominado *PC4*.

Este modelo forneceu erroneamente como resultado, a classificação de 20 amostras comprovadamente adulteradas, 6 amostras adulteradas com teores de até 20% de hexano; 5 amostras adulteradas com teores de até 10% de tolueno; 3 amostras adulteradas com teores de até 3% de thinner; 6 amostras com até 20% de água Raz, além de outros combustíveis como pertencendo à classe das gasolinas conformes. Isto mostra que este componente isolado não deve ser usado na classificação de adulteração de gasolina.

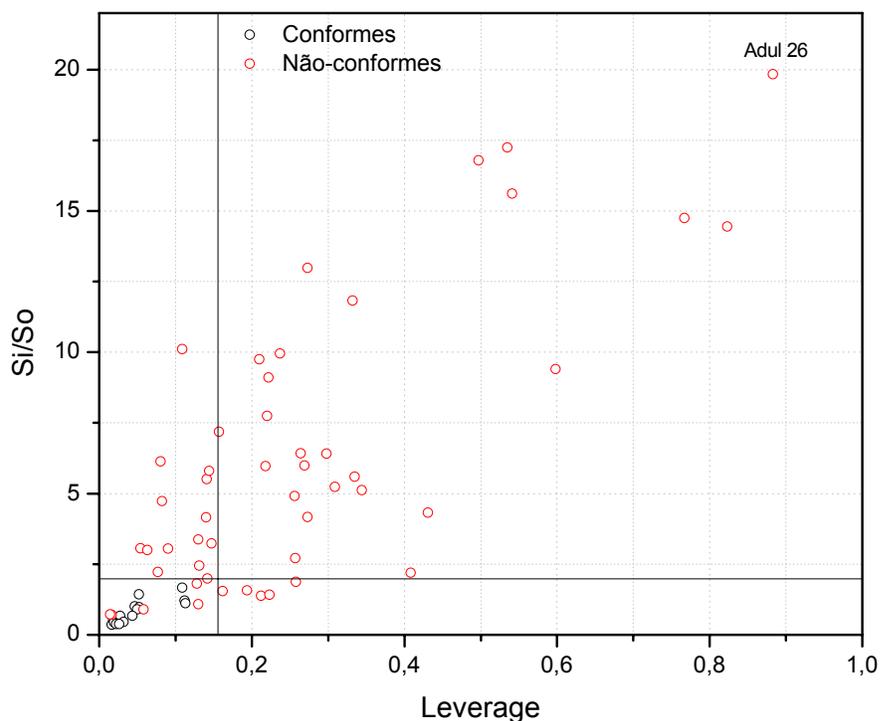


Figura 61. Gráfico de S_i/S_o x Leverage da classificação SIMCA de amostras da gasolina conforme de um conjunto externo e amostras de gasolina de comprovada adulteração no modelo *PC1-PC5 sel*.



Tabela 19. Classificação SIMCA de gasolinas normais, adulteradas e outros combustíveis.

Amostra	Score PC1	Score PC2	Score PC3	Score PC4	Score PC5	PC1-PC2	PC1-PC2 sel	PC1-PC3	PC1-PC3 sel	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1-PC5 sel	PC1 PC4	PC1PC4 sel	Direto
G1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G2*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G10	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G30	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G40	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G50	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G60	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G70	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G80	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G90	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G100	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G110	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G120	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G130	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G140	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G150	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Adul1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Adul2															
Adul3															
Adul4															*
Adul5															
Adul6	*		*	*				*		*			*		*
Adul7	*	*	*	*	*	*		*		*	*	*	*	*	*
Adul8				*											*
Adul9				*											
Adul10															
Adul11	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Adul12		*		*											
Adul13															
Adul14	*	*	*	*	*			*		*			*	*	*
Adul15	*			*	*								*	*	
Adul16	*			*	*					*	*		*	*	
Adul17		*													
Adul18		*		*	*										
Adul19		*		*	*										
Adul20															
Adul21															
Adul22															
Adul23	*														
Adul24															
Adul25	*			*	*	*				*	*		*	*	*
Adul26				*											
Adul27															
Adul28															
Adul29			*												*
Adul30		*		*	*										
Adul31															
Adul32															
Adul33	*	*				*	*	*	*	*	*				
Adul34	*	*			*	*		*		*	*				
Adul35	*														
Adul36			*	*											
Adul37			*												
Adul38		*		*			*							*	
Adul39				*											
Adul40				*											
Adul41															
Adul42	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Adul43															
Adul44															
Adul45		*		*	*		*		*			*		*	*
Adul46				*											
Adul47															
Adul48															
Adul49	*	*	*	*	*	*		*		*	*		*		*
Adul50															



Tabela 19 (cont.). Classificação SIMCA de gasolinas normais, adulteradas e outros combustíveis.

Amostra	Score PC1	Score PC2	Score PC3	Score PC4	Score PC5	PC1-PC2 sel	PC1-PC3 sel	PC1-PC4	PC1-PC5	PC1-PC5 sel	PC1 PC4	PC1PC4 sel	Direto
Hexano	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Hex1%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Hex2%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Hex3%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Hex5%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Hex10%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Hex20%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Tolueno													
Tol1%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Tol2%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Tol3%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Tol5%			*	*						*	*	*	
Tol10%				*								*	
Tol20%													
Thinner													
Thin1%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Thin2%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Thin3%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Thin5%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Thin10%	*				*				*			*	
Thin20%	*				*								
Á, Raz													
ARaz1%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ARaz2%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ARaz3%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ARaz5%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ARaz10%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ARaz20%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
G. Azul				*									
GasolA1				*									
GasolA2				*									
GasolA3				*									
Gas A_ET				*									
ET5%				*									
ET10%				*									
ET15%				*									
ET20%				*			*						
ET25%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ET30%	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ET35%			*	*								*	*
ET40%			*	*									
ET45%			*	*									
ET50%			*	*									
ET55%			*										
ET60%													
Alcool10													
Diesel													
JET A1													
JET A1_2													
JET A1_3													
Queros1													
Queros2													
Petro1													
Petro2													
Petro3													
Petro4													
Petro5													

A classificação de amostra adulteradas como conformes pode ter a explicação na semelhança com gasolinas normais, dos valores dos parâmetros analisados. Estas amostras apresentavam pequenas irregularidades em um ou outro parâmetro de qualidade, por isso eram enquadradas como não-conformes.



Nas classificações efetuadas por medida direta, dez amostras adulteradas classificaram como pertencendo à classe das gasolinas normais. Nas classificações efetuadas por destilação foram apenas 5 amostras adulteradas que classificaram como pertencendo à classe das gasolinas normais no melhor modelo.

O número elevado de amostras consideradas como adulteradas que foram classificadas como pertencentes à classe de gasolina conforme não deve estar relacionado apenas a incapacidade dos métodos de identificação de adulterações. Mostra que elas devam ser muito parecidas com gasolinas conformes, provavelmente por pequenas irregularidades em algum parâmetro de qualidade, o que torna duvidosa a classificação como adulterada lhe atribuída, fato observado com a gasolina denominada *Adul 1*, que classificou como pertencente à classe de gasolina conforme em todos os modelos gerados.

A classificação de amostras propositalmente adulteradas com solventes deve-se ao fato da gasolina normalmente apresentar estes compostos em sua composição química ou apresentar baixos teores dos mesmos. Então, a espectroscopia NIR não é capaz de identificar com precisão amostras adulteradas com pequenos teores de solventes orgânicos mesmo quando se utiliza a partição realizada pela destilação. Até o nível de adição de 3% (m/m) todos os solventes passaram despercebidos pela técnica de classificação que não conseguiu discriminar as amostras adulteradas, classificadas como pertencentes à classe de gasolinas conformes. A semelhança acentuada de composição química com a gasolina e a pequena variação na matriz da amostra pela adição do adulterante são as hipóteses para tal ocorrência. Teores altos de adulterantes (principalmente os que possuem composição química não comum à gasolina como o thinner) conseguem ser percebidos e as amostras adulteradas são classificadas como não pertencentes à classe de gasolinas conformes.

A utilização da destilação aliada ao tratamento de dados usando os scores como variáveis de entrada em modelos PCA forneceu melhores resultados que a análise da gasolina por infravermelho, diretamente na célula de amostragem.

Porém, mesmo o melhor modelo PCA criado não foi capaz de evitar que algumas amostras adulteradas com teores de hexano, thinner, tolueno e água raz, fossem erroneamente classificadas como pertencendo a classe das gasolinas conformes.



A seleção de variáveis pela exclusão de valores de scores referentes aos espectros da destilação 1 a 20 e 81 a 100 em todos os PC's na construção de alguns modelos, melhora a previsibilidade de alguns modelos criados, diminuindo inclusive, o número de componentes principais requerido, pois exclui informações comuns a amostras diferentes.

Fundamenta-se no fato de que os espectros iniciais, apesar de trazerem informações sobre repetibilidade das destilações, não contribuem para a modelagem, uma vez que só trazem informações sobre a célula de medida vazia. Como consequência, faz com que amostras conformes e não-conformes apresentem algumas variáveis em comum, dificultando a discriminação.

Os espectros da destilação entre 81 e 100, apesar de trazerem informações sobre a composição química das destilações, atrapalham a modelagem e discriminação, uma vez que nesta etapa da destilação ocorre a saída de etanol e seus possíveis azeótropos formados e as informações de absorção do espectro são referentes a estes compostos destilados. Independente da adulteração a presença de etanol na gasolina faz com que haja a formação de azeótropos e a saída dos mesmos nesta etapa da destilação. Como consequência, faz com que amostras diferentes apresentem estas variáveis em comum dificultando também a discriminação.

Os resultados obtidos nesta etapa do estudo permitem concluir que a destilação apresentou melhores resultados em termos de classificação de gasolinas, com menores erros de classificação, o que torna possível sua utilização como ferramenta de análise no controle de qualidade de combustível e identificação de adulterações, permitindo juntamente com a classificação estimar-se a possível composição química da fração destilada.



4.9.4 Comportamento das Adultrações na Análise de Componentes Principais

O conhecimento dos principais adulterantes utilizados para fraudar a gasolina e o comportamento dos espectros, obtidos durante a destilação de uma gasolina adulterada em uma análise de componentes principais, auxilia na determinação e identificação deste procedimento fraudulento. O monitoramento em tempo real da destilação possibilita a verificação da presença de adulterantes na gasolina principalmente pela pré-concentração que pode ocorrer durante o processo.

Este estudo teve por objetivo investigar as tendências de amostras propositalmente adulteradas em uma análise de componentes principais. Tiveram seus comportamentos estudados os principais adulterantes de gasolina depois do etanol: o hexano, o tolueno, a água raz e o thinner. Amostras propositalmente adulteradas sempre foram comparados à gasolinas conformes. Foram feitos estudos utilizando-se tanto a gasolina medida diretamente na célula de medida quanto os “espectros” gerados pela conversão dos espectros da destilação em *scores*, nos cinco componentes principais de uma PCA, e que servem de variáveis de entrada para um novo modelo PCA.

Pela simples visualização dos espectros de gasolina medida diretamente na célula de medida da Figura 62, não é possível notar uma tendência, apenas alterações de absorção em regiões específicas do espectro conforme o adulterante, principalmente na região entre 1400 e 1650 nm.

Através de uma análise de componentes principais é possível verificar que, dependendo do adulterante, há uma tendência no comportamento do *scores*, havendo um afastamento do padrão, dos *scores* das amostras com maiores teores de adulterantes tanto no estudo efetuado com a gasolina medida diretamente na célula de medida, quanto utilizando-se os *scores* obtidos por destilação.

Este fenômeno pode ser observado para os adulterantes tolueno (Figura 63) e thinner (Figura 64). É observado uma separação explícita de classes das amostras adulteradas e da gasolina padrão. O aumento do teor de adulterante na amostra gera um afastamento da classe padrão.



A gasolina regular possui no máximo 2% de tolueno em sua composição e adulterações com teores altos dessa substância causam um afastamento natural com relação ao padrão. Amostras contendo, por exemplo, 20% de tolueno afastam-se muito das amostras de gasolina padrão no gráfico PCA e são facilmente identificáveis como adulteradas. Já, amostras contendo teores muito baixos como 1% são dificilmente discriminadas do padrão. Como o tolueno é um composto aromático, o aumento de seu teor na amostra causa um aumento de absorção nas regiões características de compostos aromáticos e uma alteração espectral com relação a uma gasolina regular.

O thinner, uma mistura formada na sua maioria por compostos orgânicos oxigenados (além de hidrocarbonetos), difere muito em termos de composição química, de uma gasolina regular, rica em hidrocarbonetos e, adulterações com teores altos desta substância causam um afastamento natural com relação ao padrão. De maneira semelhante ao tolueno, o aumento do teor desta mistura de compostos oxigenados, na amostra, causa um aumento de absorção nas regiões características de ligações que envolvem o oxigênio (C=O; O-H), muitas vezes diferentes das regiões características de ligações que envolvem hidrogênio ou carbono (C-C; C-H).

A separação de classes não se dá apenas pelo aumento da absorção em uma região específica do espectro, mas por uma alteração na matriz da gasolina e uma alteração no espectro como um todo.

O mesmo fenômeno não pode ser observado nos adulterantes hexano (Figura 65) e água raz (Figura 66). Como a gasolina regular apresenta em sua composição uma grande quantidade de hidrocarbonetos de cadeias carbônicas semelhantes ao hexano (pentano, heptano, etc.) ou grupos CH_3 e CH_2 que apresentam absorção nas mesmas regiões, a adição de teores de hexano, mesmo altos, não altera significativamente a matriz da gasolina, a ponto desta alteração ser detectável por NIR. Sendo assim, na análise de componentes principais não foi possível a verificação de uma separação de classes ou afastamento de *scores* de amostras adulteradas com hexano.

A água raz é uma mistura de hidrocarbonetos e apresenta composição química muito semelhante à gasolina regular. Sendo assim, a adição de teores de água raz, mesmo altos, não altera significativamente a matriz da gasolina, a ponto desta alteração ser detectável por NIR. Então, a análise de componentes principais não conseguiu



verificar uma separação de classes ou afastamento de scores de amostras adulteradas com este produto.

Como consequência, a adulteração com compostos comumente encontrados na composição química de uma gasolina regular ou com produtos de composição química assemelhada, mesmo em altos teores, torna extremamente difícil o processo de identificação e discriminação.

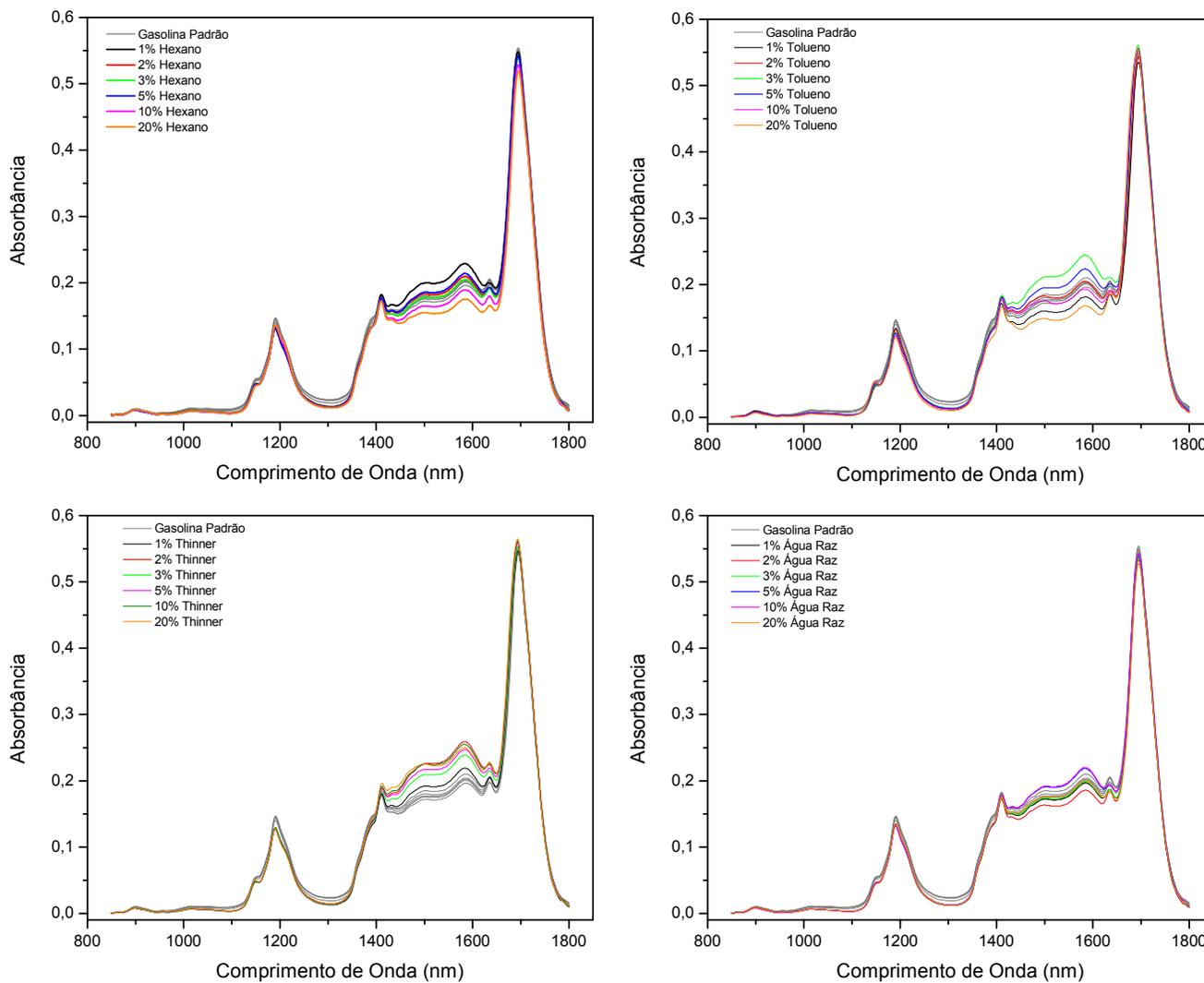


Figura 62. Espectros de absorção de gasolinas conformes e adulteradas com teores de hexano (esquerda; acima), tolueno (direita; acima), thinner (esquerda; abaixo), e água raz (direita; abaixo), obtidos diretamente na célula de medida.

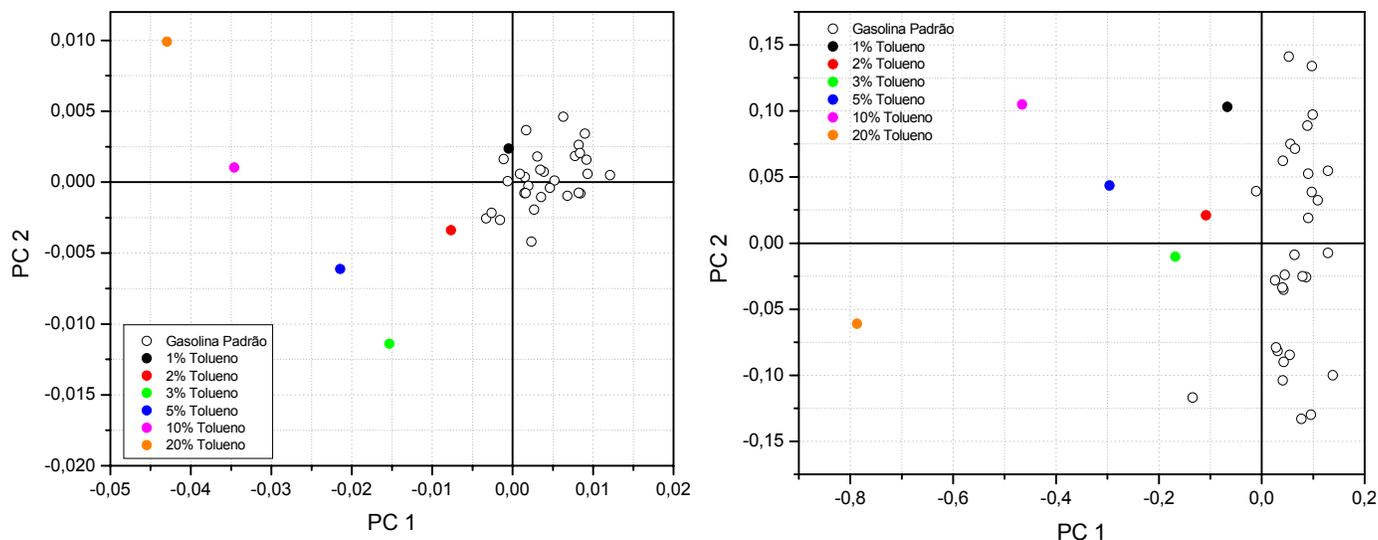


Figura 63. PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de tolueno (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita).

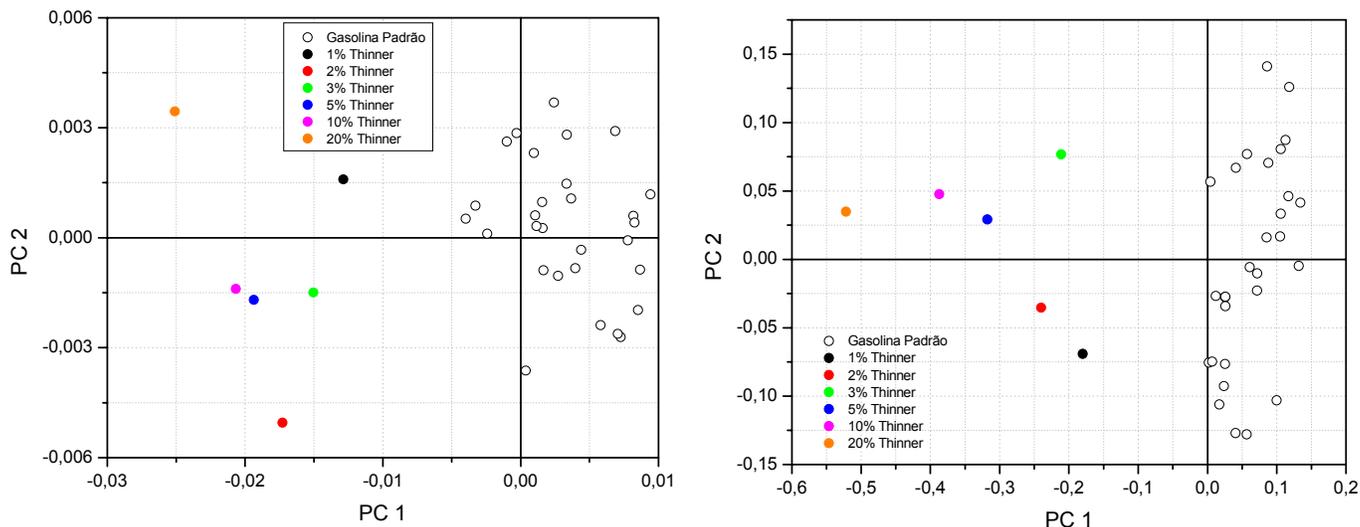


Figura 64. PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de thinner (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita).

O estudo prévio, efetuado através da análise de componentes principais, possibilita concluir que o afastamento de uma amostra analisada, de um padrão estabelecido, incorre em um indício de adulteração. Pode então, o comportamento do adulterante nesta análise, auxiliar o analista na confirmação da presença de adulteração e de qual tipo de adulterante se trata.

Uma análise supervisionada pode estabelecer a direção de deslocamento das amostras conforme o aumento do teor de adulterante e um novo ensaio de classificação pode indicar tanto quem é o adulterante, quanto seu teor. Por exemplo: Adições de



tolueno à gasolinas utilizadas como padrão causam um deslocamento no primeiro componente principal para o quadrante esquerdo da PCA. Há também o deslocamento no segundo componente principal para o quadrante superior da PCA. O deslocamento de uma amostra desconhecida para esta região da PCA poderia assim, caracterizar a adulteração da amostra por tolueno.

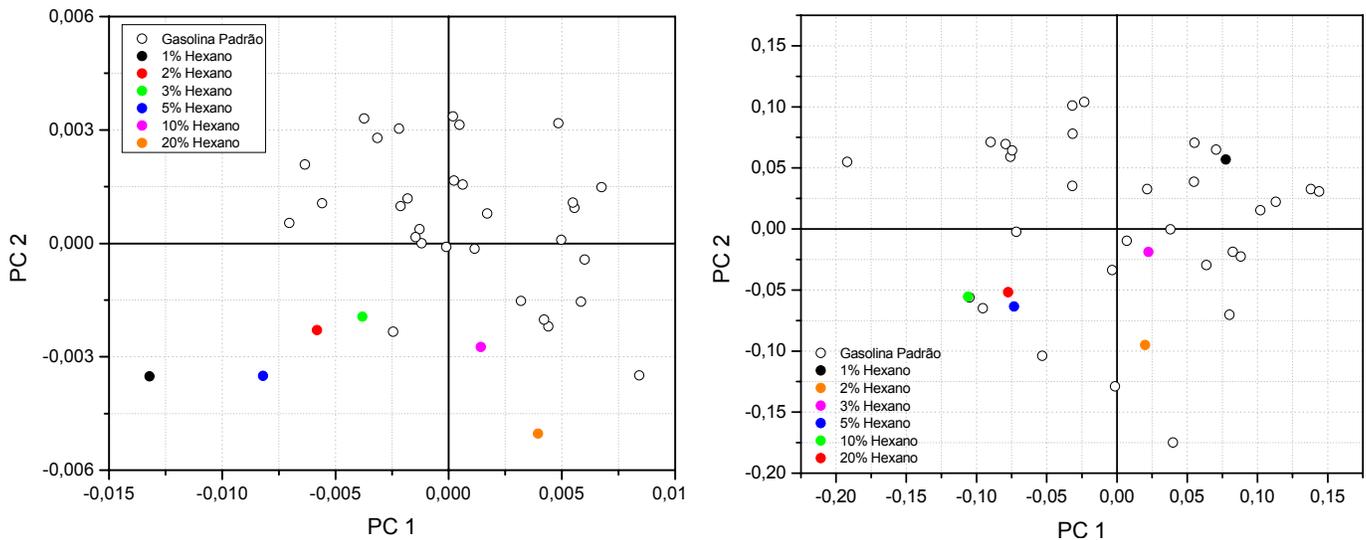


Figura 65. PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de hexano (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita).

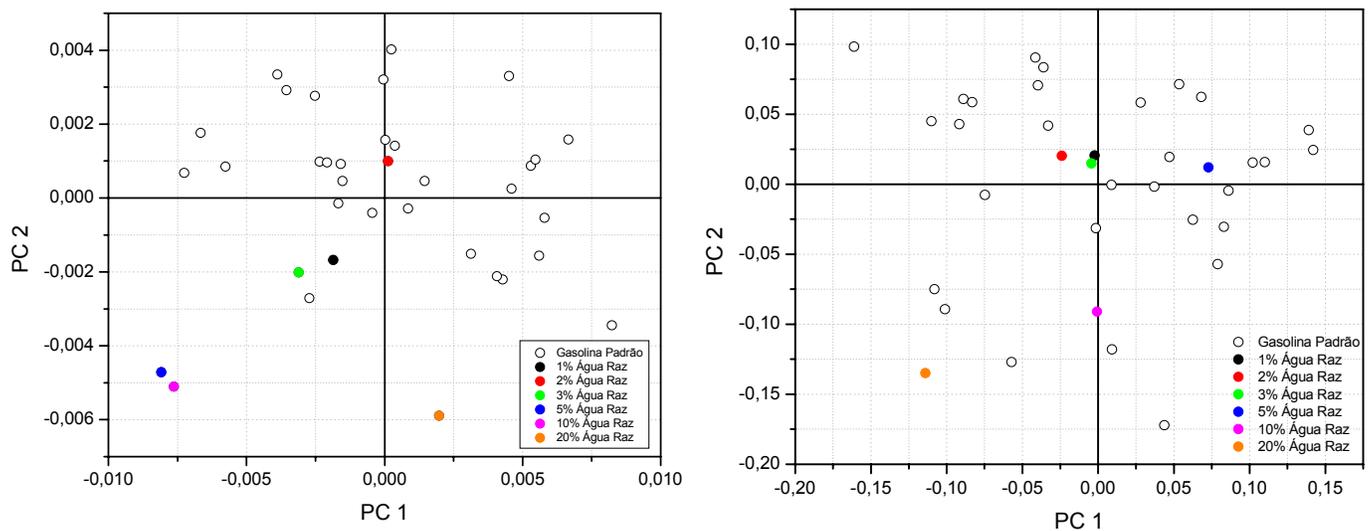


Figura 66. PCA de amostras de gasolinas conformes e adulteradas com teores de água raz (1% até 20%) medidas diretamente na célula (esquerda) e de destilação utilizando scores (direita).



5. Conclusões

Do trabalho realizado utilizando a metodologia desenvolvida que usa o sistema de destilação (de gasolina e petróleo) foi possível concluir que a informação gerada durante uma destilação monitorada em tempo real por NIR possibilita a identificação da provável composição química do destilado por atribuição de bandas de absorção características de cada composto ou família de compostos. Esta monitoração permite um conhecimento prévio da matéria prima trabalhada e um conhecimento posterior que pode ser usado na determinação de adulterações de combustíveis, determinação da provável composição química de petróleos, além da possibilidade de ser aplicado na substituição dos principais ensaios físico-químicos empregados para a determinação da qualidade de gasolina no Brasil, por metodologias baseadas na espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).

O estudo da destilação de misturas binárias de etanol-tolueno e hexano-tolueno permitiu concluir ser possível a observação e confirmação da formação de azeótropos entre o etanol e o tolueno, que é destilado primeiro e confirmado pela presença de bandas de absorção características de cada grupo e, ser possível a separação por destilação e discriminação de compostos aromáticos de alifáticos por reconhecimento das regiões de absorção no NIR características de cada composto.

Uma análise de componentes principais explicita ainda mais estas observações, ocorrendo inclusive a sobreposição de pontos referentes a espectros puros de um dos constituintes com espectros de amostras puras coletados diretamente na célula de destilação e de azeótropos formulados no laboratório com os obtidos por destilação.

A impossibilidade técnica da comparação direta dos espectros de uma destilação devido a grande quantidade de informação gerada por experimento e a dificuldade para o trabalho com esta informação fez com que fossem criados algoritmos para a transformação de espectros da destilação em informações que representem a amostra como um todo. Dos resultados obtidos, o mais promissor se refere à utilização do valor dos *scores* obtidos nos cinco primeiros componentes principais de uma análise de componentes principais, que utilizados como variáveis de entrada para um novo modelo



permitem uma distinção mais efetiva de gasolinas. Novos modelos PCA ou PLS permitem classificações ou previsões quantitativas de amostras externas.

Os resultados satisfatórios obtidos utilizando a matriz petróleo mostram a eficácia da metodologia desenvolvida que permite a identificação dos constituintes do destilado por atribuição de bandas de absorção características de cada grupo de compostos. Podendo ser aplicada na discriminação e identificação de amostras, previsão dos parâmetros de qualidade de petróleo e antecipação do tipo de petróleo manuseado (em termos de composição química) ou, durante a destilação, apresentar a provável composição química da fração destilada.

Os resultados concludentes utilizando a matriz gasolina mostram a eficácia da metodologia na identificação dos constituintes do destilado por atribuição de bandas de absorção características de cada grupo de compostos permitindo uma estimativa da provável composição química do destilado em cada etapa de uma destilação.

É possível se fazer uma previsão do tipo de compostos ou misturas que devam estar saindo em determinada etapa da destilação apenas pela atribuição das bandas. Esta metodologia pode auxiliar na determinação de parâmetros que definem a qualidade de gasolinas obtendo resultados com alto grau de precisão e exatidão.

A etapa do projeto realizada através do acompanhamento em tempo real de uma destilação de gasolina em um sistema de destilação, para a determinação da composição das frações destiladas e controle de parâmetros relacionados às temperaturas de destilação mostrou bons resultados, obtendo a melhora na previsão dos parâmetros de qualidade quando as informações dos espectros gerados na destilação são convertidas à *scores*.

O uso da destilação demonstrou ser mais confiável do que a medida direta na gasolina na célula de medida, pois a destilação permite separar (ao menos parcialmente) seus constituintes e analisar partes da mesma identificando-se possíveis diferenças não observáveis na medida de gasolina como um todo. Os resultados utilizando o valor dos *scores* obtidos nos cinco primeiros componentes principais de uma PCA (utilizados como variáveis de entrada para um novo modelo), permitem uma distinção mais efetiva de gasolinas regulares e uma previsão mais exata dos parâmetros.



O fracionamento da gasolina na destilação favorece uma interpretação mais elaborada e completa das informações químicas diretamente associadas aos parâmetros físico-químicos inerentes à amostra. A utilização das informações originadas por destilação para previsão de parâmetros mostrou melhores resultados de erros de calibração por validação cruzada e de previsão externa provando que sua utilização é conveniente quando comparado com a análise direta por NIR.

Do estudo utilizando a destilação como base de geração de informações foi possível concluir que a metodologia desenvolvida permite a averiguação de irregularidades em gasolina com menores erros. O uso da destilação demonstrou ser mais confiável do que a medida direta na gasolina na célula de medida (Método direto), pois a destilação permite separar (ao menos parcialmente) seus constituintes e analisar partes da mesma identificando-se possíveis diferenças não observáveis na medida de gasolina como um todo. O universo de amostras comprovadamente adulteradas classificadas irregularmente como conformes caiu muito com a implementação do uso de informações geradas por destilação, chegando a uma diminuição de 50% no erro de classificação no melhor modelo PCA gerado.

Um fator relevante é a dificuldade do NIR de discriminar amostras que possuam pequenas variações de matriz causada por adição ou adulteração com solventes orgânicos que apresentam composição química semelhante à gasolina ou que possuam estes compostos comumente como componentes de uma gasolina regular.

A utilização de informações de temperatura da destilação ou simples análises dos espectros por análise de componentes principais complementa o conjunto de dados que possibilitam uma classificação de gasolinas e identificação de adulterações.

Sendo assim, os resultados obtidos nos estudos permitem concluir que a destilação apresentou melhores resultados em termos de previsão de parâmetros de qualidade e discriminação de amostras, com menores erros de classificação, o que torna possível sua utilização como ferramenta de análise no controle de qualidade de combustível e identificação de adulterações, permitindo juntamente com a classificação estimar-se a possível composição química da fração destilada.



6. *Perspectivas Futuras do Trabalho*

Como perspectivas futuras ficam:

- O aprimoramento do sistema de destilação com a utilização de um sistema destilador de melhor qualidade que possua uma maior eficiência de separação.
- Aplicação do sistema de destilação em faixas de temperatura superiores à trabalhada para desenvolvimento da previsão quantitativa de parâmetros de qualidade de petróleos.
- Um estudo mais aprofundado da formação de azeótropos na gasolina visando a identificação das frações, obtenção de frações puras e monitoramento em tempo real para cálculos das frações molares.
- Estudo aprofundado da utilização do sistema de destilação para identificação das regiões espectrais referentes a cada grupo orgânico ou compostos químicos, visando a definição das regiões espectrais que permitam estimar a composição química da fração destilada e determinar de substâncias puras favorecendo a interpretação da formação de azeótropos na gasolina, o que favoreceria a implantação da técnica em análises reais em torres de destilação em refinarias.
- A realização de uma seleção de variáveis para a definição das regiões espectrais que podem trazer mais informações a respeito de cada parâmetro, e assim, minimizar os erros de previsão ou que permitem uma classificação mais segura e identificação de adulterações.



7. Referências Bibliográficas

1. Oliveira, F.S. et al.; *Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillations curves*; Fuel, **83**, 917-923, 2004.
2. Moreira, L.S.; d'Ávila, L.A.; Azevedo, D.A.; *Automotive gasoline quality analysis by gas chromatography: Study of adulteration*; Chromatographia **58** (7-8), 501-505, 2003.
3. Kalligeros, S. et al.; *Fuel adulteration issues in Greece*, Energy **28**, 15-26, 2003.
4. Chung, H.; Ku, M.S.; Lee, J. S.; *Comparison of Near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene*, Vibrational. Spectroscopy **20**, 155-163, 1999.
5. Suri, S.K. et al.; *Application of phase-tritutions for estimation of adulteration of gasoline and high-speed diesel with kerosene*; Talanta **28**(5): 281-286, 1981.
6. Bahari, M.S.; Criddle, W.J.; Thomas, J.D.R.; *Study of the determination of the adulteration of petrol with kerosene using fuel-cell based equipment* ; Analyst **117**(4):701-706, 1992.
7. Revista RECAP ano 2003 nº 17, pág 06.
8. Adulteração de gasolina pode chegar a 10% do total, Agência Estado, disponível em: <<http://www.estadao.com.br/agestado/noticias/2004/fev/12/21.htm>> acesso em 04/2003
9. Agência Nacional do Petróleo (ANP), disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> , acesso em 05/2003.
10. Marcadores de combustível, disponível em: <http://www.automovel.com.br/guiamotorista/guiamot_dicas_materia007.asp> , acesso em 05/2003.
11. Índices de Adulteração, disponível em: <<http://www.grupopresidente.com.br/noticias.asp?identificacao=224>> , acesso em 05/2003.
12. Bokobza, L.; *Near Infrared Spectroscopy*, J. Near Infrared Spectrosc., **6**, 3-17. 1998.
13. Drennen, J.K.; Kraemer, E.G. and Ladder, R.A.; *Advances and perspectives in Near Infrared Spectrophotometry*, CRC-Critical Ver. In Anal. Chem., **22**, 443-475, 1991.
14. Barton, F.E. ; Himmelsback, D.S.; Dukworth, J.J. and Smith, M.J., *2-Dimensional vibration spectroscopy – correlation of MID-Infrared and Near-Infrared regions*, Appl. Spectrosc., **46**, 420-429, 1992.
15. Scafi, S.H.F., Pasquini, C.; *Identification of Counterfeit Drugs Using Near-Infrared Spectroscopy for Identification of Falsified*, The Analyst, **126**, p. 2218-2224, 2001.
16. Wetzel, D.L.; *Near Infrared Reflectance Analysis – Sleeper Among Spectroscopic Techniques*, Anal. Chem., **55**, 1165A-1176A, 1983.
17. Dominguez, L.M. and Seymor, S.K.; *in Making Light Work: Advances in Near Infrared Spectroscopy*, Ed. Murray, I. and Cowe, I., VCH, Weinheim, **178**, 1992.
18. Flecher, P.E.; Welch, W.T.; Albin, S.; Cooper, J.B., *Determination of octane numbers and Reid vapor pressure in commercial gasoline using dispersive fiber-optic Raman spectroscopy*, Spectrochimica Acta A, **53**, 199-206, 1997.
19. Cooper, J.B.; Wise, K.L.; Groves, J.; Welch, W.T; *Determination of octane numbers and Reid vapor pressure of commercial petroleum Fuels using FT-Raman spectroscopy and PLS regression analysis*, Analytical Chemistry, **67**, 4096-4100, 1995.
20. Creaser, C.S. and Davies A.M.C.; *“Analytical Applications of Spectroscopy”*, Ed. The Royal Society of Chemistry, London, 1988.
21. Valleur, M. ; *Spectroscopic methods in refining and petrochemicals*; Computer Control and Instrumentation, 81-85, 1999.
22. Flecher, P.E. et al.; *Remote fiber optic Raman analysis of benzene, toluene, and ethylbenzene in mock petroleum fuels using partial least squares regression analysis*, Spectrochimica Acta, Part A **52**, 1235-1244, 1996.
23. Andrade, J.M.; Sánchez, M.S.; Sarabia, L.A.; *Applicability of high-absorbance MIR spectroscopy in industrial quality control of reformed gasolines*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **46**, 41-55, 1999.
24. Fodor, G.E.; Kohl, K.B.; Mason, R.L.; *Analysis of gasolines by FT-IR Spectroscopy*, Analytical Chemistry **68**, 23-30, 1996.
25. Mohammed, A. L. et al.; *Hydrocarbon group (PONA) analysis of reformat by FT-IR spectroscopy*, Fuel, **75** (9), 1060-1064, 1996.
26. Asker, N.; Kokot, S.; *The application of NIR Spectroscopy for the prediction of properties of Australian refined reformat*, Applied Spectroscopy, **45** (7), 1163-1157, 1991.



27. Singh A. et al.; *Model-based real-time optimization of automotive gasoline blending operations*, Journal of Process Control, **10**, 43-58, 2000.
28. Heigl, J.J.; Bell, M.F.; White, J.U.; *Application of infrared spectroscopy to the analysis of liquid hydrocarbons*, Analytical Chemistry, **19** (5), 293-298, 1947.
29. Spakowski, A.E. et al.; *Determination of aromatics and olefins in wide boiling petroleum fractions*, Analytical Chemistry, **22** (11), 1419-1422, 1950.
30. Evans, A.; Hibbard R.R.; *Determination of carbon-hydrogen groups in high molecular weight hydrocarbons*, Analytical Chemistry, **23** (11), 1604-1610, 1951.
31. Ku, M.S.; Chung, H.; *Comparison of Near-Infrared and Raman Spectroscopy for the determination of chemical and physical properties of Naphta*, Applied Spectroscopy, **53**, 557-564, 1999.
32. Ku, M.S.; Chung, H.; *Comparison of Near-Infrared, Infrared and Raman Spectroscopy for the analysis of heavy petroleum products*, Applied Spectroscopy, **54** (2), 557-564, 2000.
33. Cooper, J.B.; Wise, K.L.; Welch, W.T.; Sumner, M.B.; Wilt, B.K.; Bledsoe, R.R.; *Comparison of Near-IR, Raman, and Mid-IR Spectroscopies for determination of BTEX in Petroleum Fuels*, Applied Spectroscopy, **51**, 1613-1620, 1997.
34. Coates, J.; *Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for Infrared and Raman Spectroscopy*, Applied Spectroscopy Reviews, **33**, 267-426, 1998.
35. Skoog, D.A.; Leary, J.J.; *"Principles of Instrumental Analysis"*, 4^a ed., Ed. Saunders, USA, 1992.
36. Yalvac, E.D. et al. ; *Real-Time analysis of light alkenes at elevated temperatures and pressures by fiber-optic Near-infrared Spectroscopy*, **51** (10), 1565-1572, 1997.
37. Lambert, D. et al.; *On-line NIR monitoring and optimisation for refining and petrochemical processes*, Analusis **23** (4), M9-M13, 1995.
38. Lambert, D. et al.; *NIR on-line advanced control system for gasoline blender*, Analusis **23** (4), M20-M25, 1995.
39. Kim, M.; Lee, Y.H.; Han, C.; *Real-time classification of petroleum products using near-infrared spectra*, Computers & Chemical Engineering, **24**, 513-517, 2000.
40. Barzilai, I.L. et al.; *On-line remote prediction of gasoline properties by combined optical methods*, Analytica Chimica Acta, **339**, 193-199, 1997.
41. Espinosa, A. et al.; *On-line NIR analysis and advanced control improve gasoline blending*, Oil & Gas Journal, **92**, 49-56, 1994.
42. Chen, Z.; Feng, X. ; *Use NIR spectroscopy for on-line gasoline analysis*, Hydrocarbon Processing, **71** (1), 94-98, 1992.
43. Silva, H. E. B.; *Desenvolvimento de um espectrofotômetro no Infravermelho Próximo com transformada de Hadamard*, 1999, 185p, Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Campinas - São Paulo.
44. Bueno, A. F.; *Caracterização de petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo*, 2004, 112p, Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Campinas - São Paulo.
45. A história do Petróleo, disponível em:
<<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/historia.html>> , acesso em 02/2005.
46. O Petróleo, disponível em : <<http://www.petrobras.com.br>> , 2005.
47. O Petróleo, disponível em : <<http://www.dcc.ufmg.br/~bpleao/petrobras.doc>> , acesso em 05/2004.
48. ASTM-D86-95, Standard test method for distillation of petroleum products. Washington, DC: American Society for Testing and Materials; 1995.
49. Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT - NBR 9619, Produtos de petróleo – Determinação das propriedades de destilação, Normas Brasileiras Registradas, 1998.
50. Requisitos de qualidade de gasolina, disponível em:
<http://www.quatrorodasautomotive.hpg.ig.com.br/_Gasolina.htm> , acesso em 05/2004.
51. Ichikawa, M.; Nonaka, N.; Takada, I.; Ishimori S., *Estimation of the number of Automobile gasoline by Fourier Transform Infrared Absorption Spectrometry*, Applied Spectroscopy, **46**, 966-971, 1992.
52. Prüfer, H.; Mamma, D.; *Near infrared on-line analysis of motor octane number in gasoline with a acousto-optic tunable transmission spectrophotometer*, Analusis Magazine, **23**, M14-M25, 1995.
53. Kelly, J.J.; *Prediction of gasoline octane numbers from Near-Infrared spectral features in the range 660-1215 nm*, anal. Chem., **61**, 313-320, 1989.
54. ASTM-D2700, Standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel. Washington, DC: American Society for Testing and Materials; 1999.



55. ASTM-D2699, Standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel. Washington, DC: American Society for Testing and Materials; 1999.
56. Octanagem da gasolina, disponível em:
<<http://www.if.ufrgs.br/mpéf/mef004/20021/Karen.Octanagem.htm>> , acesso em 06/2004.
57. Tipos de gasolina, disponível em:
<www.demec.ufmg.br/port/d_online/diario/ema003/liquidos/gasolina/gasolina.htm> , acesso em 05/2004.
58. Aditivos da gasolina, disponível em: <<http://members.tripod.com/~datapage/gasolina.html>> , acesso em 07/2004.
59. Wong, J.L.; Jaselskis, B.; *Determination of Ethanol in gasoline mixtures by near-infrared method*, *Analyst*, **107** (1279), 1282-1285, 1982.
60. Choquette, S.J. et al.; *Identification and quantification of oxygenates in gasoline ampules using FT-NIR and FT-Raman spectroscopy*, *Analytical Chemistry* **68**, 3525-3533, 1996.
61. NBR 13992, Produtos de petróleo – Determinação do teor de etanol em gasolinas, Normas Brasileiras Registradas, 2000.
62. Wisniewski Jr., A.; Simionato, E.L.; Estudo da composição de gasolinas automotivas de alta octanagem por CG. In: 26ª Reunião Anual da SBQ. Poços de Caldas-MG, 2003.
63. Scafi, S.H.F.; Pasquini, C.; *Real-Time monitoring of distillations by near-infrared spectroscopy*, *Anal. Chem.*, **75**, 2270-2275, 2003.
64. Chung, H.; Lee, H.; Jun, Chi-Hyuck.; *Determination of Research Octane Number using NIR spectral data and ridge regression*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 37-42, 2001.
65. Valleur, M. *Pet. Technol.*, **4**, 81-85, 1999.
66. Prüfer, H.; Mamma, D.; *near-infrared online analysis of motor octane number in gasoline with an acoustooptic tunable transmission spectrophotometer*, *Analisis*, **23**, M14-M18, 1995.
67. Rebouças, M. V.; Neto, B. D.; *Near infrared spectroscopic prediction of physical properties of aromatics-rich hydrocarbon mixtures*, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **9**, 263-273, 2001.
68. Faber, M. N.; Duewer, D. L.; Choquette, S. J.; Green, T. L.; Chesler, S. N.; *Characterizing the Uncertainty in Near-Infrared Spectroscopic Prediction of Mixed-Oxygenate Concentrations in Gasoline: Sample-Specific Prediction Intervals*, *Anal. Chem.*, **70**, 2972-2982, 1998.
69. Wong, J. L.; Jaselskis, B.; *Determination of ethanol in gasoline mixtures by a near-infrared method*, *Analyst*, **107**, 1282-1285, 1982.
70. Workman, J. J.; *J. Near Infrared Spectrosc.*, **4**, 69-74, 1996.
71. Blanco, M.; MasPOCH, S.; Villarroya, I.; Peralta, X.; Gonzalez, J. M.; Torres; *Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy*; *Analyst*, **125**, 1823-1828, 2000.
72. Hidajat, K.; Chong, S. M. J.; *Quality characterisation of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles*, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **8**, 53-59, 2000.
73. Boyd, D.; Maguire, B. In *Proceedings of 9th International Conference on Near Infrared Spectroscopy*, Verona, Italy; NIR Publications: Chichester, U.K.; pp357-363.
74. Sacorague, L.A.; Avaliação de diferentes regiões do espectro do infravermelho Próximo na determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis empregando ferramentas quimiométricas, 2004, 235p, Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Campinas - São Paulo.
75. Manual do Usuário “**The Unscrambler 7.5**”, CAMO S.A., Noruega, 1998.
76. Eckert, E. e Kubiek, M.; Computing heterogeneous azeotropes in multicomponent mixtures, *Computers chem. Engng*, **21**, Nº 3, pp. 347-350, 1997.
77. Nan, Z. e Tan Z.; Low-temperature heat capacity of the azeotropic mixture composed of water + ethanol + benzene, *Thermochimica Acta*, **419**, pp 275–281, 2004.
78. Banco de Dados de Azeótopos, disponível em:
<http://eweb.chemeng.ed.ac.uk/chemeng/azeotrope_bank.html>, acesso em 05/2002
79. CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data David R. Lide e Henry V. Kehiaian; Ed. CRC, Londres, 1994.
80. Ulysses Brandão Pinto; Uso da técnica de destilação simulada de alta temperatura para extrapolação da curva de ponto de ebulição verdadeiro de petróleos, disponível em:
http://www.petrobras.com.br/boletim/Boletim_45_3/8.pdf , acesso em 02/2003
81. Ferreira, A.A.; Neto, F.R.A.; *A destilação simulada na indústria de Petróleo*, *Química Nova*, Vol **28**, Nº 3, pp. 478-482, 2005.



82. Iorio, S.M.B.M.; Cerqueira, J.P.; *Avaliação de diferenças composicionais do petróleo Fazenda Alegre e a produção de lubrificantes naftênicos*, Bol. Tec. Petrobras, Rio de Janeiro, 45, (3/4): 255-266, jul/dez, 2002.
83. Catálogo de substâncias químicas, disponível em: <http://www.chemexper.com>, acesso em 02/2005



ANEXO A

Metodologias contra Fraudes e adulterações de combustíveis

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP

Portaria nº 274, de 1º de novembro de 2001

Estabelece a obrigatoriedade de adição de marcador a solventes e a derivados de petróleo eventualmente indicados pela ANP bem como a proibição da presença de marcador na gasolina.

O substituto eventual do diretor-geral da agência nacional do petróleo – ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, tendo em vista o inciso I, do art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e a Resolução de Diretoria nº 832, de 30 de outubro de 2001, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Para os fins desta Portaria ficam estabelecidas as seguintes definições:

- I. Solvente - produto líquido derivado de frações resultantes do processamento de petróleo, frações de refinarias e de indústrias petroquímicas, capazes de serem utilizados como dissolventes de substâncias sólidas e/ou líquidas, puro ou em mistura, cuja faixa de destilação tenha seu ponto inicial superior a 25 °C e ponto final inferior a 280 °C, com exceção de qualquer tipo de gasolina, GLP, querosene ou diesel especificados pela ANP;
- II. Produtos de Marcação Compulsória (PMC) - solventes e eventuais derivados de petróleo a serem indicados pela ANP;
- III. Marcador - substância que permita, através dos métodos analíticos estabelecidos pela ANP, a identificação de sua presença na gasolina e que, ao ser adicionada aos PMC, em concentração não superior a 1 ppm não altere suas características físico-químicas, e não interfira no grau de segurança para manuseio e uso desses produtos.

Art. 2º Fica estabelecida a obrigatoriedade de adição de marcador aos PMC, tanto pelos produtores nacionais como pelos importadores.



Parágrafo único. A marcação de PMC importado deverá ocorrer no local e no momento de sua internação no país.

Art. 3º Os custos de aquisição dos marcadores e dos serviços necessários à sua disponibilidade nos pontos de marcação são de responsabilidade do produtor e do importador.

§ 1º Os contratos de fornecimento do marcador deverão contemplar uma cláusula de exclusividade e confidencialidade sobre o tipo e as concentrações utilizadas para o mercado brasileiro.

§ 2º A adição de marcador em PMC, produzidos no país ou importados, será realizada por firma inspetora contratada pela ANP.

Art. 4º A identificação da presença do marcador na gasolina, pelo método estabelecido pela ANP, em qualquer concentração, caracterizará a utilização indevida do PMC. PANP 274/2001

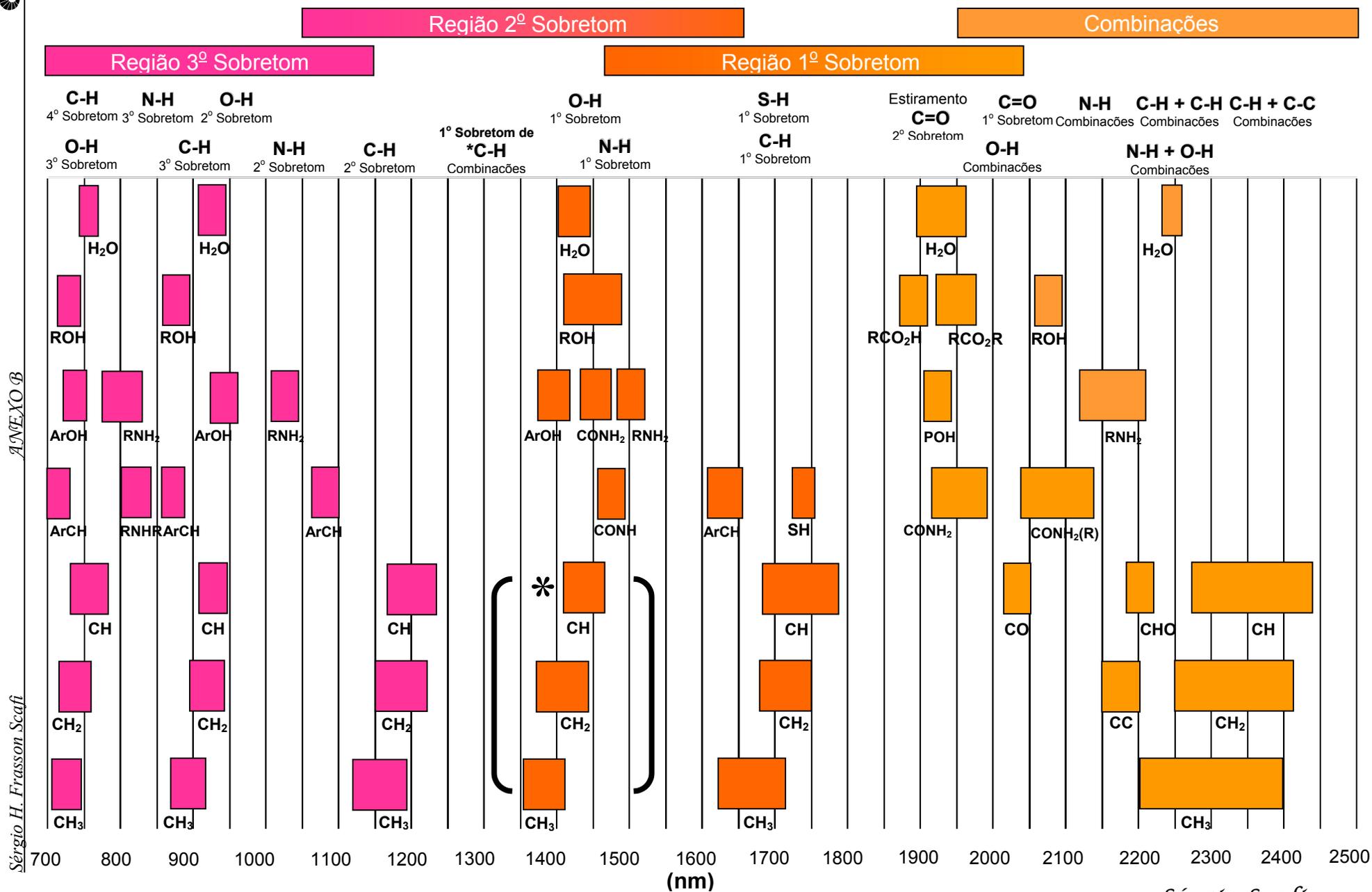
Art. 5º O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita os infratores às penalidades previstas na Lei nº 9.847 de 29 de outubro de 1999 e Decreto nº 2.953 de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das responsabilidades de natureza civil e penal.

Art. 6º Os casos não previstos nesta Portaria serão analisados e dirimidos pela ANP.

Art. 7º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

Publicada no DOU de 05/11/2001

Absorções no Infravermelho Próximo - NIR



ANEXO B

Sérgio H. Frasson Scafi

Sérgio Scafi



ANEXO C

RESOLUÇÃO Nº 01, DE 31 DE JANEIRO DE 1989

Dispõe sobre as especificações da gasolina padrão para ensaios de consumo e emissões.

O CONSELHO NACIONAL DO PETRÓLEO no uso das atribuições que lhe conferem o art. 3º da Lei nº 2.004, de 03 de outubro de 1953, o artigo 1º do decreto nº 42.483, de 16 de outubro de 1957 e o item v do artigo 1º do Regimento Interno, aprovado pela Portaria nº 235/MME, de 17 de fevereiro de 1977, e CONSIDERANDO as disposições previstas pelo Programa de Controle das Emissões Veiculares que estabelecem o uso obrigatório de combustíveis padrões; CONSIDERANDO os aspectos de proteção do meio ambiente que envolvem a utilização da gasolina, e CONSIDERANDO o que consta do Processo CNP 27300.029447/88,

RESOLVE:

Art. 1º - Estabelecer as especificações constantes do Regulamento Técnico CNP nº 24/89, que acompanha esta Resolução, para a gasolina destinada à utilização como padrão nos ensaios de consumo e emissões.

Art. 2º - O presente Regulamento deverá ser observado pelas Refinarias e Companhias Distribuidoras de derivados de petróleo.

Art. 3º - Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

REGULAMENTO TÉCNICO CNP Nº 24/89 A QUE SE REFERE A RESOLUÇÃO Nº 01/89

1. Este Regulamento aplica-se à gasolina padrão para ensaios de consumo e emissões, a partir dos tanques das Refinarias ou das Companhias Distribuidoras de derivados de petróleo.

2. A gasolina especificada no presente Regulamento deve possuir as propriedades expressas no quadro anexo B.

3. Os dados de precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) fornecidos nos métodos citados devem ser usados somente como um guia para aceitação das determinações em duplicata de cada ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicável aos limites especificados neste Regulamento.

4. A verificação das características do produto far-se-á mediante o emprego das Normas Brasileiras Registradas e Métodos Brasileiros (NBR e MB,



respectivamente), do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), da Associação Brasileira de Normas Técnicas e do Instituto Brasileiro de Petróleo (ABNT-IBP) e métodos da American Society for Testing and Materials (ASTM), observando-se sempre os de publicação mais recente:

- a) *Aspecto* - Método visual.
- b) *Álcool etílico* - Método indicativo na Portaria CNP/DIRAB nº 209/81.
- c) *Densidade* - Método de ensaio para a determinação da densidade de petróleo e derivados (método do densímetro). Referência NBR 7148, da ABNT. (MB 104).
- d) *Destilação* - Método de ensaio para a determinação da faixa de destilação de produtos de petróleo. Referência: NBR 9619. (MB 45).
- e) *Pressão de vapor* - Método de ensaio para a determinação da pressão de vapor de derivados de petróleo. Referência: MB 162.
- f) *Goma atual* - Método de ensaio para determinação de goma atual em gasolina automotiva. Referência: MB 289
- g) *Índice de octano* - Método de ensaio para a determinação das características de detonação de combustíveis para motor. Referência: MB 457 e Método ASTM D 2700.
- h) *Enxofre* - Método de ensaio para a determinação de enxofre em produtos líquidos de petróleo. Referência: NBR 6563.
- i) *Chumbo* - Método de ensaio para a determinação do chumbo. Referência: ASTM D 3237
- j) *Período de indução* - Método de ensaio para a determinação do período de indução em gasolina. Referência: MB-288.
- l) *Hidrocarbonetos* - Método de ensaio para a determinação de tipos de hidrocarbonetos em produtos líquidos de petróleo, adsorção com indicador fluorescente. MB 424.



ANEXO D

QUADRO DE ESPECIFICAÇÕES “GASOLINA PADRÃO PARA ENSAIOS DE CONSUMO E EMISSÕES VEICULARES”

ANEXO AO REGULAMENTO TÉCNICO CNP Nº 24/89
RESOLUÇÃO Nº 01/89

CARACTERÍSTICAS		UNIDADE	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO
Destilação	P.I.E.	°C	NBR 9619 (MB-45)	30 a 40
	10% evaporado	°C	NBR 9619 (MB-45)	45 a 60
	50% evaporado	°C	NBR 9619 (MB-45)	90 a 110
	90% evaporado	°C	NBR 9619 (MB-45)	160 a 190
	P.F.E.	°C	NBR 9619 (MB-45)	190 a 215
	Resíduo	% vol.	NBR 9619 (MB-45)	máx. 2
Octanagem	Método Motor	-	MB-457 D-2700	mín. 80
	Método Pesquisa	-	D-2699	mín. 93
Chumbo	Como pb	g/L	D-3237	máx. 0,013
Pressão de vapor Reid a 37,8°C		kgf / cm ²	MB-162	0,55 a 0,65
Enxofre		% massa	NBR 6563	máx. 0,12
Goma atual		mg / 100mL	MB-289	máx. 5
Período de indução		minutos	MB-288	mín. 480
Hidrocarbonetos	Olefinicos	% vol.	MB-424	máx. 45
	Aromáticos	% vol.	MB-424	máx. 35
	Saturados	% vol.	MB-424	anotar
Densidade a 20/4°C		-	NBR 7148 (MB-104)	0,730 a 0,760
Álcool etílico		% vol.	Port.CNP nº 209/81	zero
Aspecto		-	visual	Límpido e isento de material em suspensão



ANEXO E

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO PORTARIA Nº 309, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

O substituto eventual do DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1002, de 27 de dezembro de 2001, torna público estas especificações.

CARACTERÍSTICA	Unidade	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	Visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5)	(6)	1 máx.(5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m3	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante – IAD, mín.(10)	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)		38	30	38	30		



Legenda:

- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.
- (3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D1298.
- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.
- (13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.
- (14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22% ± 1% de álcool (atualmente 25%). No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.
- (15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.
- (16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.
- (17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.



ANEXO F

Principais compostos identificados na gasolina tipo C [77]

<i>Composto</i>	<i>PE (°C)</i>
Butano	-0,5
Etanol	78,5
Pentano	36
Penteno	30,0-30,1
2,3-dimetilbutano	58
2-metilpentano	62
3-metilpentano	64
Hexano	69
Hexeno	62-65
Metilciclopentano	71
Benzeno	80,2
Ciclohexano	80-82
2,3-dimetilpentano	89-90
3-metilhexano	91
1,2-dimetilciclopentano	
Heptano	98,4
Metilciclohexano	101
Tolueno	110,6
1,2-dimetilciclohexano	124-128
2,2,4 trimetilpentano	98-99
Octano	125-127
2,6-dimetilheptano	140
Etilciclohexano	130-132
Dimetilciclohexano	126
Etilbenzeno	136
<i>m/p</i> -xilenos	139/138
<i>o</i> -xileno	143-145
Nonano	151
Dimetilbenzeno	
Propilbenzeno	158
Etilmetilbenzeno	
Decano	174
Trimetilbenzeno	175-176
Etildimetilbenzeno	184
Undecano	196
Metilpropenilbenzeno	
Dodecano	215-217
Naftaleno	80
Tridecano	234
Metilnaftaleno	
Tetradecano	252-254



ANEXO G

GLOSSARIO

Álcool etílico anidro carburante (AEAC) Comumente chamado de álcool anidro. Utilizado em mistura com a gasolina, com o objetivo de aumentar o poder antidetonante em motores de Ciclo Otto. A quantidade de água encontrada no álcool anidro deve ser ínfima, daí seu nome (anidro = sem água).

Álcool etílico hidratado carburante (AEHC) Comumente chamado de álcool hidratado. Utilizado no Brasil como combustível em motores de Ciclo Otto. Também utilizado para fins industriais. Contém pequeno percentual de água.

Ciclo Otto Ciclo termodinâmico utilizado em motores, no qual a explosão se dá a partir da ocorrência de uma centelha. Utiliza como combustível gasolina, álcool ou sua mistura. Conjunto de operações que possibilita a colocação de um poço de óleo ou gás em produção.

Condensado Hidrocarboneto leve que, nas condições de reservatório, se encontra no estado gasoso, tornando-se líquido à temperatura ambiente.

Derivados claros Designação genérica de alguns derivados de petróleo, entre os quais a gasolina, o querosene e o diesel. Possuem coloração clara, daí sua classificação. São líquidos e pouco viscosos.

Derivados escuros Designação genérica de alguns derivados de petróleo, entre os quais o óleo combustível e o asfalto. Possuem coloração escura e alta viscosidade.

Desparafinação Processo que objetiva a retirada de parafinas.

Destilação Separação de misturas em várias frações por vaporização, seguida de condensação.

Destilação a vácuo Destilação que se realiza numa coluna de fracionamento a uma pressão inferior à pressão atmosférica.

Gasóleo Derivado de petróleo, mais pesado do que a nafta e mais leve que o óleo combustível, obtido no processo de destilação. Utilizado como matéria-prima de processos secundários (craqueamento), para obtenção de GLP e gasolina. Dentro de certos limites, pode ser utilizado como óleo diesel ou como diluente para óleos combustíveis.

Gasolina Mistura de hidrocarbonetos, que destila entre 30° C e 150° C. Constitui a parte mais volátil do petróleo bruto. Utilizada em motores de Ciclo Otto.

Gasolina natural Mistura de hidrocarbonetos leves, com algumas características da gasolina, obtidos a partir do gás natural.

Índice de octano (octanagem) Indicador da capacidade de um produto resistir a altas pressões sem que ocorra explosão espontânea. Resistência à explosão espontânea por compressão.

Nafta Fração de destilação do petróleo, constituída por hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição. Utilizada como matéria-prima na indústria petroquímica, fornecendo, através de craqueamento, uma grande variedade de produtos.

Óleo diesel Mistura de hidrocarbonetos que tem amplo emprego como combustível em motores a explosão (ciclo diesel), em caminhões, ônibus, tratores, equipamentos pesados para construção, navios, locomotivas, motores estacionários. É também usado como fonte de calor.



Óleo Diesel metropolitano Combustível automotivo com especificações mais rigorosas quanto ao teor de enxofre (menor quantidade de enxofre), para uso no transporte urbano. A menor quantidade de enxofre objetiva reduzir a poluição nas cidades.

Petróleo Mistura constituída predominantemente de hidrocarbonetos, que ocorre na natureza nos estados sólido, líquido e gasoso.

Petróleo aromático Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos aromáticos.

Petróleo bruto Petróleo no estado em que se apresenta na natureza, sem ter sofrido processamento.

Petróleo naftênico Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos naftênicos (cicloalcanos).

Petróleo parafínico Petróleo com elevada composição de hidrocarbonetos parafínicos (compostos saturados de cadeia aberta).