



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LETICIA MAGALHÃES DE AGUIAR

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE
BAIXO CUSTO LF-NMR E NIR NO MONITORAMENTO DA
QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS DE TRANSPORTE**

LETICIA MAGALHÃES DE AGUIAR

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE
BAIXO CUSTO LF-NMR E NIR NO MONITORAMENTO DA
QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS DE TRANSPORTE**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Henrique Montazzolli Killner.

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

AGUIAR, LETICIA MAGALHÃES DE.

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE BAIXO CUSTO LF-NMR E NIR NO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS DE TRANSPORTE / LETICIA MAGALHÃES DE AGUIAR. - Londrina, 2017.
72f.

Orientador: MARIO HENRIQUE MONTAZZOLLI KILLNER.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, , 2017. Inclui bibliografia.

1. Utilização das técnicas espectroscópicas LF-NMR e NIR juntamente com métodos quimiométricos para o controle de qualidade de combustíveis de transporte (gasolina e biodiesel). - Tese. I. KILLNER, MARIO HENRIQUE MONTAZZOLLI . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . III. Título.

LETICIA MAGALHÃES DE AGUIAR

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE BAIXO
CUSTO LF-NMR E NIR NO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE
COMBUSTÍVEIS DE TRANSPORTE**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Mario Henrique
Montazzolli Kilnner
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profª Dra. Ieda Spacino Scarminio
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Evandro Bona
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 21 de dezembro de 2017.

Dedico este trabalho a minha mãe Nádía Aparecida Magalhães de Souza, meu irmão Felipe Magalhães de Aguiar e ao meu pai Osmar Leite de Aguiar, que muito me ajudaram e contribuíram para esta conquista e por todo apoio as minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida.

A meu orientador Prof. Dr. Mario Henrique Montazzolli Killner, pela dedicação, paciência, pela constante orientação, pelo apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade.

A todos os professores do departamento de química pelos valiosos ensinamentos.

A minha família, em especial a minha mãe Nádia Aparecida Magalhães de Souza, a meu irmão Felipe Magalhães de Aguiar, e a meu pai Osmar Leite de Aguiar pelo incentivo, carinho e principalmente pelo apoio, durante todo o processo do curso.

A todos os amigos que permaneceram ao meu lado durante todo o percurso com conselhos e críticas principalmente aos integrantes da residência que são Ingrid Barbosa, Murilo Coutinho e George Azevedo, também ao Felipe Lima pelo amor e compreensão. Aos do departamento, Sannah Santos, Fabiano Bueno e Jackson Falquembak por compartilharem conhecimento e amizade. Aos alunos do Lab 339 principalmente a Bruna Pereira, Marcela Breves, Giselle Lopes, Anna Ferrari, Gabriel Gardin e todos do grupo de pesquisa LATE por sempre estarem me motivando a seguir o caminho do conhecimento e apoiado nas decisões da vida. A todos do departamento de química pelos anos de companheirismo e amizade e aos meus amigos de Ilha Solteira, sendo a Janaina Zanchetta, Bianca Morais e Erica Geromel que mesmo distantes torciam por mim.

"A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo." (Albert Einstein)

AGUIAR, Leticia Magalhães de. **Aplicação de técnicas espectroscópicas de baixo custo LF-NMR e NIR no monitoramento da qualidade de combustíveis de transporte**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Atualmente, existe uma contínua busca pelo desenvolvimento de novas técnicas analíticas robustas, rápidas e de baixo custo, que possam ser aplicadas ao monitoramento da qualidade de combustíveis de transporte; essa tarefa analítica é realizada, principalmente, com a utilização de métodos físico-químicos de análise, apesar de robustos, demandam um longo período de análise e custos elevados. Com o intuito de aumentar a abrangência do setor de fiscalização de combustíveis métodos espectroscópicos de análise tem sido empregados nos últimos quinze anos, como a espectroscopia NIR (*Near Infrared*), MIR (*Middle Infrared*), RAMAN e NMR (*Nuclear Magnetic Ressonance*) de alto campo. De forma análoga e com o intuito de redução dos custos de análise, propiciados por uma metodologia que traz uma maior quantidade de informações químicas a respeito da amostra, frente as espectroscopias ópticas, o presente trabalho propõe a aplicação da espectroscopia LF-¹H NMR (*Low Field Nuclear Magnetic Ressonance*) com os métodos de quimiométricos de calibração PLSR (regressão de mínimos quadrados parciais) e SVM (máquina de vetores de suporte) para o controle de qualidade gasolina e biodiesel. A aplicação dessa metodologia para a determinação de diferentes parâmetros de qualidade da gasolina mostrou desempenho analítico comparável às metodologias de referência hoje empregadas (estabelecido pela ANP), acrescentando a vantagem de velocidade analítica e custo operacional, além de permitir a fiscalização *in situ*, dado o tamanho reduzido do instrumento. O mesmo ganho foi também visualizado para o emprego da técnica no monitoramento em tempo real da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, uma vez que pode-se determinar, com erros de determinação satisfatórios, a porcentagem de mono-, di, triglicerídeos e taxa de conversão à medida que a reação avançava.

Palavras-chave: Controle de qualidade. Combustível. LF-¹H NMR. NIR. PLSR. SVM.

AGUIAR, Leticia Magalhães de. **Application of low cost spectroscopic techniques LF-NMR and NIR in the monitoring of the quality of transportation fuels.** 2017. 72 p. Dissertaion (Master's Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

Nowadays, there is a continuous search for the development of new robust, fast and low-cost analytical techniques for application on quality control of fuels. It is pushed by the fact that still today the fuel analysis are majorly performed by physical-chemical methods of analysis, whom are laborious and present high costs per sample. Aiming to improve the comprehensiveness of the police control politics new spectroscopic methods have been developed and applied on the fuel analysis in the last fifteen years, such as (*Near Infrared*), MIR (*Middle Infrared*), RAMAN and NMR (*Nuclear Magnetic Ressonance*). In a similar way, aiming a major reduction on the fuel analysis, provided by the application of a more comprehensive analytical technique, compared to the optical ones, the present work proposes the LF-1H NMR (*Low Field Nuclear Magnetic Ressonance*) application with chemometric methods of calibration (PLS and SVM) (PLSR – parcial least squares - e SVM – support vector machine) for the quality control of gasoline and biodiesel. The application of this methodology for the determination of different quality parameters of gasoline showed analytical performance compared to the reference analytical methods applied nowadays by ANP, adding the advantage of analytical speed and operational cost, besides allowing on-site inspection, given the size of the instrument. The same gain was also visualized for the use of the technique in the real-time monitoring of the transesterification reaction for the production of biodiesel, since it is possible to determine, with satisfactory determination errors, the percentage of mono-, di-, triglycerides and conversion rate as the reaction progressed.

Keywords: Quality control. Fuel. LF-¹H NMR. NIR. PLSR. SVM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Espectros de ^1H NMR de gasolinas comum, aditivada e Premium. (a) alto campo (400 MHz) e (b) baixo campo (43 MHz).	36
Figura 2.2 - Gráfico de pesos do fator análises dos parâmetros de qualidade da gasolina.....	40
Figura 2.3 - Análise dos componentes principais dos espectros LF- ^1H NMR autoescalonados: (a) gráfico dos escores e (b) gráfico dos pesos.	41
Figura 2.4 - Comparação dos valores previstos pelos modelos de calibração PLS para o espectro de LF- ^1H NMR e os valores de referência determinados pelos métodos de referência para: MEsp, T50%, T90%, Ole e Aro para amostras de validação externa. Os coeficientes de correlação de previsão (R^2_{pred}) para cada curva é mostrado na Tabela 2.4.	46
Figura 3.1 - Reação de transesterificação do biodiesel.....	53
Figura 3.2 - Representação sistemática da reação de transesterificação: (a) Espectrômetro LF- ^1H NMR. (b) Espectrômetro NIR; (c) Tubo de vidro para análise em fluxo LF- ^1H NMR; (d) Cella de vidro para análise em fluxo NIR; (e) Alíquotas de amostra para análise de HF- ^1H NMR; (f) Bomba peristáltica; (g) Agitador magnético; (h) Reator; (i) Tubos de Teflon.	56
Figura 3.3 - Sistema para análise da reação de transesterificação. (a) LF- ^1H NMR; (b) Reator; (c) NIR.	57
Figura 3.4 - Espectros de HF- ^1H NMR dos padrões de cada composto e do biodiesel: Trilinolenina TG (Linolenato), 1,2-dioléina 1,2-DG (Oleato), 1,3-dilinoleína 1,3-DG (Linoleato), 2-monoléina 2-MG (Oleato), 1-monolinoleína 1-MG (Linoleate) e FAME de óleo de soja. Adaptada de Nieva–Echevarría et al. 2014.	62
Figura 3.5 - Perfil cinético médio das reações de transesterificação obtidos por HF- ^1H NMR empregando 0,50% (a) (c) e 0,75% (b) (d) de	

NaOH. Onde: ▼ TG, ◆ 1,3-DG, * 1,2-DG, × DG total, ● 2-MG,
■ 1-MG, ✱ MG total e ▲ FAME.65

Figura 3.6 - Gráfico dos valores previsto versus referência obtidos com a melhor estratégia de modelagem para o TG, 1,3-DG, 1,2-DG, DG total, 2-MG, 1-MG, MG total e FAME pelas análises LF-¹H NMR.68

Figura 3.7 - Gráfico dos valores previsto versus referência obtidos com a melhor estratégia de modelagem para o TG, 1,3-DG, 1,2-DG, DG total, 2-MG, 1-MG, MG total e FAME pelas análises NIR.69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros de qualidade exigidos pela ANP de acordo com a resolução nº 30 de 29.6.2015	30
Tabela 2.2 - Coeficientes de correlação dos parâmetros de qualidade da gasolina automotiva	38
Tabela 2.3 - Pesos dos fatores	39
Tabela 2.4 - Resultados obtidos pelos métodos de calibração PLSR e SVM para os diferentes parâmetros de qualidade da gasolina.	43
Tabela 2.5 - Comparação entre os valores de RMSEP para ^1H NMR de baixo campo e a reprodutibilidade dos métodos de referência analítica para diferentes parâmetros de qualidade da gasolina.....	44
Tabela 3.1 - Atribuições de deslocamento químico e multiplicidade dos sinais de HF- ^1H NMR em CDCl_3 dos principais ^1H dos constituintes da reação de transesterificação.....	60
Tabela 3.2 - Melhores resultados para as etapas de calibração e validação dos modelos PLS desenvolvidos para previsão dos compostos da reação de transesterificação por LF- ^1H NMR e NIR.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Aro	Aromático
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Bz	Benzeno
CV	Validação Cruzada (do inglês, <i>Cross validation</i>)
IAD	Índice antidetonante
LF-NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo
LH-NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Alto Campo
LV	Variável Latente (do inglês, <i>Latent Variable</i>)
MEsp	Massa Específica
MIR	Espectroscopia de infravermelho médio (do inglês, <i>Medium Infrared Spectroscopy</i>)
MON	<i>Motor Octane Number</i>
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo (do inglês, <i>Near Infrared Spectroscopy</i>)
Ole	Olefinas
OPS	Seleção dos preditores ordenados (do inglês, <i>Ordered Predictors Selection</i>)
PCs	Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Components</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Components Analysis</i>)
PFE	Ponto Final de Ebulição
PLSR	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, <i>Partial Least Square Regression</i>)
Res	Resíduo
RMSEC	Raiz quadrada do erro quadrático de calibração (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Calibration</i>)
RMSECV	Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (do inglês, <i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>)

RMSEP	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão (do inglês, <i>Root Mean Squares Error of Prediction</i>)
RON	<i>Research Octane Number</i>
R ² (cal)	Coeficiente de correlação da calibração
R ² (CV)	Coeficiente de correlação da validação cruzada
R ² (Pred)	Coeficiente de correlação da predição
Sat	Saturados
SVM	Máquinas de Vetor de Suporte (do inglês, <i>Support Vector Machines</i>)
T10%	Temperatura de destilação com 10% de volume recuperado
T50%	Temperatura de destilação com 50% de volume recuperado
T90%	Temperatura de destilação com 90% de volume recuperado

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS	18
1.1.1. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	18
1.1.2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).....	19
1.2. TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS	20
1.2.1. Análise de Componentes Principais (PCA)	20
1.2.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR)	21
1.2.3. Máquinas de Vetores de Suporte (SVM)	22
1.3. REFERÊNCIAS.....	24
CAPÍTULO II – Aplicação da espectroscopia LF-1H NMR com métodos quimiométricos (PLSR e SVM) para o controle e qualidade de gasolina automotiva	27
RESUMO	28
2.1. INTRODUÇÃO	29
2.1.1. Controle de Qualidade da Gasolina.....	29
2.2. OBJETIVOS	32
2.2.1. Objetivos Específicos	32
2.3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.3.1. Amostragem	33
2.3.2. Aquisição dos Espectros de ¹ H NMR de Alto Campo.....	33
2.3.3. Aquisição dos Espectros de ¹ H NMR de Baixo Campo (LF- ¹ H NMR)	33
2.3.4. Análise Multivariada	34
2.3.4.1. Análise de componentes principais	34
2.3.4.2. Calibração multivariada	34
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
2.4.1. Análise Multivariada	37
2.4.1.1. Pré-Processamento	37
2.4.1.2. Análise de componentes principais	37
2.4.1.3. Modelos de Calibração PLSR e SVM.....	42
2.5. CONCLUSÃO	47

2.6.	REFERÊNCIAS.....	48
------	------------------	----

CAPÍTULO III – Monitoramento online da cinética da reação de transesterificação do biodiesel por LF-1H NMR e NIR em conjunto com o métodos de regressão PLSR.....		51
--	--	-----------

RESUMO.....	51
--------------------	-----------

3.1.	INTRODUÇÃO	52
------	------------------	----

3.2.	OBJETIVOS	54
------	-----------------	----

3.2.1.	Objetivos Específicos	55
--------	-----------------------------	----

3.3.	MATERIAIS E MÉTODOS	55
------	---------------------------	----

3.3.1.	Reação de Transesterificação Para a Produção de Biodiesel.....	56
--------	--	----

3.3.2.	Aquisição dos Espectros de ¹ H NMR de Alto Campo.....	57
--------	--	----

3.3.3.	Aquisição dos Espectros de LF- ¹ H NMR e NIR.....	58
--------	--	----

3.3.4.	Calibração Multivariada	58
--------	-------------------------------	----

3.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
------	------------------------------	----

3.4.1.	Determinação de MG, DG, TG e FAME no NMR de alto campo.....	59
--------	---	----

3.4.2.	Calibração Multivariada	65
--------	-------------------------------	----

3.5.	CONCLUSÃO	70
------	-----------------	----

3.6.	REFERÊNCIAS.....	71
------	------------------	----

CONCLUSÃO GERAL.....	72
-----------------------------	-----------

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A procura por técnicas analíticas mais rápidas, com aplicação *in situ* e com menores custos operacionais para prever a composição de combustíveis vem ganhando cada vez mais atenção, impulsionada certamente pela importância econômica do setor, demonstrado pelos 444,75 milhões de reais advindos da comercialização da gasolina apenas no Brasil em 2016 [1].

Dentre as técnicas analíticas empregadas para assegurar a qualidade da gasolina, a cromatografia é a mais utilizada, especialmente para a determinação de aditivos [2] e sua composição química empregando a cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (GC-FID, do inglês *Gas Chromatography – Flame Ionization Detector*) [3]. Já para o monitoramento da reação de transesterificação emprega-se majoritariamente a cromatografia líquida de alta performance (HPLC, do inglês *High-performance liquid chromatography*) [4-5] e GC-FID [6-8]. Apesar de precisas e robustas, essas técnicas geram uma quantidade exacerbada de resíduos, o que contradiz a tendência atual de utilização de metodologias verdes, além de apresentarem altos custos e tempo de análise, e ainda, dependerem de instrumentos locados em laboratórios de análise. Essas características limitam uma maior abrangência das atividades de fiscalização e, também, impedem a realização de determinações *in situ* durante atividades de fiscalização.

Em contrapartida, destacam-se as técnicas analíticas espectroscópicas, que por serem mais rápidas, apresentarem custos mais baixos e serem mais passíveis de miniaturização e automatização vêm sendo bastante aplicadas. Um exemplo é utilizado da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) para análise de adulteração de gasolina combinada com métodos quimiométricos [9-13], e a espectroscopia Raman para determinação de etanol em gasolina [14-15].

Dentro das técnicas espectroscópicas que são técnicas analíticas não destrutivas e descartam a necessidade de pré-tratamento da amostra, as que se destacam são a Ressonância Magnética Nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*) e NIR.

A espectroscopia de NMR fornece informações importantes do ambiente molecular da amostra através da detecção de interações de spins nucleares com campos magnéticos oscilantes [16], além de apresentar vantagens como a proporcionalidade do sinal com a densidade populacional de prótons na amostra, o que pode, em muitos casos, dispensar a etapa de calibração, tornando a quantificação analítica mais fácil e rápida, enquanto que na espectroscopia NIR, a

informação química advém basicamente dos sobretons ou combinações das bandas de absorção do IR (Infravermelho), o que traz uma boa aplicabilidade para grupos funcionais CH, NH, SH ou OH [17-18].

A aplicação da NMR de próton de alto campo (^1H NMR) para análise de combustíveis já se encontra com bastante aceitação, como no trabalho de Turanov et al. [19] que emprega a técnica para a determinação do teor de álcool na mistura com gasolina, fazendo também a identificação de benzeno, etanol e água presentes na mistura por (^1H NMR) para obter informações sobre a composição química e as propriedades físico-químicas. Enquanto que Cunha et al. [20] puderam detectar a adulteração no óleo diesel com o solvente querosene. Obeidat et al. [21] empregaram a técnica para classificação de gasolina e diesel além da detecção de adulteração dos combustíveis com querosene.

Apesar da grande versatilidade da técnica para sua aplicação no monitoramento da qualidade de combustíveis, sua implementação como uma técnica de rotina em diversos laboratórios de análise de combustíveis ainda é barrada pelos seus altos custos operacionais, visto o grande consumo de nitrogênio e hélio líquido necessários para a manutenção de um magneto supercondutor, somado ao elevado preço de aquisição do instrumento. Em contrapartida, o desenvolvimento de instrumentos de NMR de baixo campo e média resolução ($\text{LF-}^1\text{H}$ NMR, do inglês *Low-Field Proton Nuclear Magnetic Resonance*), baseados em magnetos permanentes, impulsionado no começo da presente década abre a possibilidade para o desenvolvimento de novas metodologias analíticas empregando NMR com custos operacionais comparáveis às técnicas espectroscópicas ópticas como o infravermelho e Raman.

O instrumento é baseado em ímãs permanentes e possibilita uma diminuição significativa nos custos operacionais da utilização da técnica sem a perda de informações qualitativas essenciais acerca da amostra [22-23]. Nesse sentido, o presente trabalho propõe uma ampliação nas aplicações da espectroscopia de $\text{LF-}^1\text{H}$ NMR para a determinação de parâmetros de qualidade de gasolina e da análise qualitativa e quantitativa dos diferentes produtos da reação de transesterificação para a produção de biodiesel através do emprego de um espectrômetro de NMR de bancada.

1.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NO MONITORAMENTO DA QUALIDADE DE COMBUSTÍVEIS

1.1.1. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A espectroscopia de NMR baseia-se na absorção da radiação na região de radiofrequências (RF) por amostras submetidas a um campo magnético com a excitação dos seus átomos.

Os átomos que possuem massa atômica ímpar e/ou número ímpar, estão carregados e quando deslocados geram um campo magnético (momentos magnéticos nucleares), portanto os núcleos desses átomos possuem um momento angular de spin (se comportam como se tivessem girando) [24].

Os núcleos quando submetidos a um campo magnético externo faz com que seus prótons procurem alinhar seus momentos magnéticos nucleares ao campo magnético aplicado ou tende a ficar oposto a ele, mas os núcleos também tendem a mudar de direção sobre seu próprio eixo de rotação em uma determinada frequência angular, denominada frequência de Larmor. Quanto maior o campo magnético aplicado, maior a velocidade de precessão do núcleo, que este gera um campo elétrico oscilatório de mesma frequência e ao conceder ao próton que está precessando ondas de RF com a mesma frequência, onde se acoplar e transferir energia da radiação para o núcleo, podendo haver a absorção de energia e provocando a mudança de spin [24].

Os prótons presentes nos núcleos são rodeados de elétrons, portanto, estão em ambientes químicos diferentes um em relação aos outros, logo os prótons de uma mesma molécula apresentam ressonância em diferentes frequências. A densidade eletrônica é responsável pela blindagem dos prótons, portanto, ao aplicar-se um campo magnético, os elétrons da valência tendem a circular gerando um campo magnético (induzido) oposto ao campo magnético aplicado. Quanto maior a densidade eletrônica do núcleo, maior será o campo magnético induzido, que blindar o núcleo diminuindo o campo magnético aplicado que o núcleo experimenta [24].

Por seguinte a aplicação uma radiofrequência específica igual a radiofrequência desses núcleos geram outro campo magnético que será perpendicular ao eixo do primeiro campo magnético estando então excitados, ao

regressarem para seu estado fundamental (tempo de relaxamento) obtêm-se a informações essenciais da estrutura molecular [24-26].

O processo de absorção de energia é quantizado, mas ocorre quando os núcleos são induzidos a mudar de direção de spin em comparação ao campo magnético aplicado, onde essa energia é igual a diferença de energia entre os estados de energia α e β do spin [24].

A NMR é uma técnica rápida e fácil de ser automatizada, permitindo a análise de grande número de amostras em um curto período de tempo. Os espectros de NMR são subdivididos em regiões, onde cada região apresenta uma subestrutura molecular específica sendo eles aromáticos, olefínicos e hidrogênios alifáticos. A grande quantidade de dados devido a impressão digital que é produzido sugere a utilização da quimiometria para trata-los [27].

1.1.2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

A espectroscopia NIR fundamenta-se na absorção em determinadas bandas caracterizadas pelas ocorrências espectrais por harmônicos ou combinações de bandas que ocorrem no comprimento de onda de 750 à 2500 nm ou número de onda de 13.300 à 4000 cm^{-1} .

Baseia-se nas moléculas em estado fundamental de energia vibracional, onde átomos ou grupos de átomos que participam de ligações químicas se deslocam um em relação ao outro em uma frequência. Quando se incide uma radiação em uma determinada frequência (comprimentos de ondas específicos), há a transferência de energia a molécula através de um fóton excitando os níveis vibracionais das moléculas [18].

Para a ativação da vibração, faz-se necessário a interação do campo elétrico oscilante da onda eletromagnética (luz) aplicada com a molécula, onde só ocorre quando os deslocamentos dos átomos em um modo vibracional produzir uma mudança de dipolo da molécula ou no grupo local de átomos vibratórios, para isso apenas uma das vibrações de combinação esteja ativa que são permitidas pela anarmonicidade, Esta característica pode causar algumas vibrações que não podem ser observadas no infravermelho médio (MIR), mas podem ser exibidas no NIR. Portanto, a intensidade de uma determinada banda de absorção depende da

magnitude da mudança de dipolo durante o deslocamento de átomos em uma vibração e com seu grau de anarmonicidade [18].

Os espectros adquiridos são na sua maioria sobretons ou combinações de bandas de absorção encontrados no MIR, o que justifica a sua baixa absorvidade e um limite de detecção na ordem de 0,1%, seu uso é para análises quantitativas de compostos que contém grupos funcionais principalmente de CH, NH, SH ou OH (elementos pesados) pois tendem a apresentar alta anarmonicidade e alta energia de ligação com transições vibracionais fundamentais na região de 3.000-4.000 nm permitindo prever os sobretons ou combinações das vibrações fundamentais de tais ligações para ocorrer na região associada com fóton NIR. [17-18].

É uma técnica espectroscópica que dispensa o pré-tratamento da amostra, e não acarreta na emissão de resíduos, devido ao fato de não empregar solventes, apresentando vantagens devido a capacidade de gerar espectros de amostras sólidas e líquidas [12,18, 28-29].

A espectroscopia NIR é utilizada em combinação com as técnicas multivariadas para análises tanto qualitativas quanto quantitativas, devido a tantas variáveis existentes do espectro gerado[30].

1.2. TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS

1.2.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais tem como ideia principal reduzir a dimensionalidade do espaço original de dados multivariados de grande quantidade em uma projeção menor quando a correlação está presente, para melhor interpretação dos dados sem que haja alterações e perda de informações.

A projeção de um espaço original para um espaço de menor dimensão, leva a compressão dos dados matematicamente, no qual se faz a redução do número de variáveis originais através da transformação de um número de variáveis correlacionadas que apresentam informações semelhantes para o menor número de variáveis não correlacionadas, denominadas componentes principais (CP) que é a maximização da variância através das combinações lineares das variáveis originais. A primeira componente principal (CP1) é a combinação linear que apresenta o

máximo de variabilidades de dados, enquanto que a segunda componente principal (CP2) é a combinação linear que apresenta a maior variância na direção ortogonal a CP1, e as demais componentes sempre serão ortogonais à componente anterior [32-33]. Então quando ocorre correlações significativas entre as variáveis, o número de componentes principais úteis será muito menor que o número de variáveis originais [34].

Para a melhor compreensão dos dados gerados os fundamentos matemáticos devem ser esclarecidos, pois estes partem de uma matriz pré-tratada denominada de \mathbf{X} (I x J). As amostras são representadas pelas linhas e as variáveis pelas colunas, logo tem-se a equação 1:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T$$

(1)

onde \mathbf{T} é a matriz de escores que traz a relação entre as amostras e \mathbf{P} matriz ortonormal de pesos que traz a relação entre as variáveis.

Enquanto a equação 2 demonstra o calculo da matriz dos escores:

$$\mathbf{T} = \mathbf{XL} + \mathbf{R}$$

(2)

onde \mathbf{L} é a matriz de transformação dos eixos originais para componentes principais [32].

1.2.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR)

A regressão por mínimos quadrados parciais tem como objetivo encontrar combinações lineares das variáveis preditoras ao invés das variáveis originais [34] utilizando as variáveis latentes, onde informações irrelevantes são descartadas explicando a variância em \mathbf{X} (variáveis independentes ou variáveis de resposta) e previsão da variável dependente (ou variáveis preditoras) \mathbf{y} colaborando para a

correção do problema de colinearidade, e assim obter equações de previsões de regressão mais estáveis.

Para a interpretação dos dados, faz-se primeiramente a compressão dos dados da matriz original como descrito no tópico 1.2.1, e posteriormente aplica-se a regressão onde no método cada coluna \mathbf{y} é modelada individualmente de acordo com o constituinte de interesse e , portanto, é calculado um conjunto separado de escores e as variáveis latentes [32, 35].

O PLSR é uma análise que relaciona a intensidade do sinal (espectro) com a modificação da amostra, mesmo havendo interferências e sobreposições de informações espectrais, sendo um método com estatística robusta, utilizando desde a região espectral como um todo e não apenas bandas isoladas [21].

O PLSR utiliza os fatores determinados previamente para a empregabilidade de \mathbf{X} e \mathbf{y} na estimativa direta.

A direção da primeira variável latente é obtida pela maximização da covariância entre \mathbf{y} e todas as possíveis funções de \mathbf{X} , onde se tem o vetor de comprimento unitário e é denominado de primeiro vetor peso, enquanto que os escores são calculados ao longo desse eixo. Enquanto a direção da segunda variável latente é encontrada da mesma maneira, mas não mais utilizando os dados da matriz original, mas sim o resíduo da primeira variável latente, as próximas variáveis latentes são calculadas da mesma maneira é o número de variáveis latentes desejados, para isto tem-se a equação 4:

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}_A \mathbf{q} + \mathbf{e}$$

(4)

onde \mathbf{q} representa o vetor de regressão peso no qual este descreve como as variáveis em \mathbf{t} (combinações lineares) se relacionam com as matrizes \mathbf{X} e \mathbf{y} , enquanto o \mathbf{e} é a matriz resíduo.

1.2.3. Máquinas de Vetores de Suporte (SVM)

As máquinas de vetores de suporte (SVM) constituem uma técnica de aprendizagem de máquina supervisionada, baseada na teoria de aprendizagem

estatística e na teoria de otimização [36-38]. Utilizada para classificação e regressão dos dados, seu uso destaca-se para análise de dados químicos principalmente na analítica devido as instrumentações a SVM vem sendo explorada com o intuito de classificar e resolver problemas de calibração [39-40].

É utilizada basicamente para resolver problemas de previsão, detecção e classificação de padrões com elevada capacidade de generalização [37, 41-42]. Para dados multivariados é de grande valia, pois este modelo trabalha com alta dimensionalidade linear e não linear, resolvendo de forma robusta problemas de calibração multivariada [41, 43].

As vantagens da SVM é a elevada capacidade de generalização, pois sua eficiência quanto à previsão dos dados se torna eficiente, se aplicando a calibração multivariada sendo ela linear e sanando a questão da não-linearidade que o PLSR encontra dificuldades, nos problemas de reconhecimento de padrões e para a classificação de dados[41]. Tem-se evitado o efeito de sobre ajuste que depende grandemente do número de amostras utilizadas, pois quanto mais amostras são utilizadas, menor o erro de previsão, logo mais precisa se torna a estimativa dos parâmetros, este método apresenta baixos erros de treinamento e altos erros na previsão [35, 40-41].

1.3. REFERÊNCIAS

- [1] ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Gasolina. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina>. Acesso em 20 de jul. 2017.
- [2] SANTOS, A. P. F.; SILVA, K. K.; DWECK, J.; D'AVILA, L. A. Quantification of detergent-dispersant additives in gasolina by size-exclusion chromatography and thermogravimetry, **Fuel**, 194, 166-170, 2017.
- [3] CARVALHO, F. I. M.; DANTAS FILHO, H. A. Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais. **Química Nova**, 37, 1, 33-38, 2014.
- [4] STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.; SKALA, D. U. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. **Bioresource Technology**, 99, 1131-1140, 2008.
- [5] NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Biocatalysis** Articles, 74, 11, 1457-1463, 1997.
- [6] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, E. Kinetics of Sunflower oil methanolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, 5447-5454, 2005.
- [7] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Kinetics of *Brassica carinata* oil methanolysis. **Energy & Fuels**, 20, 1722-1726, 2006.
- [8] BOMBASE JUNIOR, M. E.; NAKAMURA, N.; TANAKA, J.; MATSUMURA, M. Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 82, 273-280, 2007.
- [9] RODRIGUES E BRITO, L.; DA SILVA, M. P. F.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; HONORATO, F. A.; PIMENTEL, M. F. Determination of detergent and dispersant additives in gasoline by ring-oven and near infrared hyperspectral imaging. **Analytica Chimica Acta**, 863, 9-19, 2015.
- [10] FERNANDES, H. L.; RAIMUNDO JR, I. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R. Simultaneous determination of metanol and etanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition. **Talanta**, 75, 804-810, 2008.
- [11] MABOOD, F.; GILANI, S. A.; ALBROUMI, M.; ALAMERI, S.; AL NABHANI, M. M.O.; JABEEN, F.; HUSSAIN, J.; AL-HARRASI, A.; BOQUÉ, R.; FAROOQ, S.; HAMAED, A. M.; NAUREEN, Z.; KHAN, A.; HUSSAIN, Z. Detection and estimation of Super premium 95 gasoline adulteration with Premium 91 gasoline using new NIR spectroscopy combined with multivariate methods. **Fuel**, 197, 388–396, 2017.
- [12] FERREIRO-GONZÁLEZ, M.; AYUSO, J.; ÁLVAREZ, J. A.; PALMA, M.; BARROSO, C. G. Gasoline analysis by headspace mass spectrometry and near infrared spectroscopy. **Fuel**, 153, 402-407, 2015.
- [13] SILVA, N. C.; PIMENTEL, M. F.; HONORATO, R. S.; TALHAVINI, M.; MALDANER, A. O.; HONORATO, F. A. Classification of

- Brazilian and foreign gasolines adulterated with alcohol using infrared spectroscopy. **Forensic Science International**, 253, 33–42, 2015.
- [14] FORTUNATO, F. M.; VIEIRA, A. L.; NETO, J. A. G.; DONATI, G. L.; JONES, B. T. Expanding the potentialities of standard dilution analysis: Determination of ethanol in gasoline by Raman spectroscopy. **Microchemical Journal**, 133, 76–80, 2017.
- [15] CORSETTI, S.; MCGLOIN, D.; KIEFER, J. Comparison of Raman and IR spectroscopy for quantitative analysis of gasoline/ethanol blends. **Fuel**, 166, 488–494, 2016.
- [16] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**, 2nd ed., São Paulo, Cengage Learning, 2015.
- [17] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.
- [18] PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 14, 2, 198-219. 2003.
- [19] TURANOV, A.; KHITRIN, A. K. Proton exchange in gasoline-ethanol fuel blends. **Fuel**, 440-442, 2016.
- [20] CUNHA, D. A.; MONTES, L. F.; CASTRO, E. V. R.; BARBOSA, L. L. NMR in the time domain: A new methodology to detect adulteration of diesel oil with querosene. **Fuel**, 166, 79-85, 2016.
- [21] OBEIDAT, S. M.; ALOMARY, A. A. Multivariate Calibration and ^1H NMR Spectroscopy for Uncovering Fuel Adulteration. **Applied Magnetic Resonance**, 47, 1273-1282, 2016.
- [22] KILLNER, M. H. M.; DANIELI, E.; CASANOVA, F.; ROHWEDDER, J. J. R.; BLÜMICH, B. Mobile compact ^1H NMR spectrometer promises fast quality control of diesel fuel. **Fuel**, 203, 171–178, 2017.
- [23] NETO, Á. C.; OLIVEIRA, E. C.S.; LACERDA-JR. V.; CASTRO, E. V.R.; ROMÃO, W.; SILVA, RENZO C.; PEREIRA, R. G.; STEN, T; FILGUEIRAS, P. R.; POPPI, R. J. Quality control of ethanol fuel: Assessment of adulteration with methanol using ^1H NMR. **Fuel**, 135, 387–392, 2014.
- [24] PAVIA, D. L.; LAMPMA, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a Espectroscopia**, São Paulo, Cengage Learning, 2010.
- [25] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6 ed. New York: Editora J.C., 2000.
- [26] GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: Fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- [27] FLUMIGNAN, D. L.; SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; BORALLE, N.; DE OLIVEIRA, J. E. Multivariate calibrations on ^1H NMR profiles for prediction of physicochemical parameters of Brazilian commercial gasoline. **Fuel**, 99,180-187, 2012.
- [28] BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z.; LOMAKINA, E. I. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques. **Analytica Chimica Acta**, 671, 27-35. 2010.

- [29] BALABIN, R. M.; SMIRNOV, S. V. Variable selection in near-infrared spectroscopy: Benchmarking of feature selection methods on biodiesel data. **Analytica Chimica Acta**, 692, 63-72, 2011.
- [30] XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M. J. W.; HOLMES, M.; HANPIN, M. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy, **Analytica Chimica Acta**, 667, 14-32, 2010.
- [31] SALES, F. F.; VITALE, R. LIMA, S. M.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L.; FERRER, A. Multivariate statistical process control charts for batch monitoring of transesterification reactions for biodiesel production based on near-infrared spectroscopy. **Computers and Chemical Engineering**, 94, 343-353, 2016.
- [32] FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015.
- [33] GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 106, 190-197, 2011.
- [34] MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6 ed. Gosport: Person, UK, 2010.
- [35] NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification**. NIR Publications Chichester, UK, 2002.
- [36] CHEN, W.; POURGHASEMI, H. R.; KORNEJADY, A.; ZHANG, N. Landslide spatial modeling: Introducing new ensembles of ANN, MaxEnt, and SVM machine learning techniques. **Geoderma**, 305, 314-327, 2017.
- [37] NAJAFI, G.; GHOBADIAN, B.; MOOSAVIAN, A.; YUSAF, T.; MAMAT, R.; KETTNER, M.; AZMI, W. H. SVM and ANFIS for prediction of performance and exhaust emissions of a SI engine with gasoline-ethanol blended fuels. **Applied Thermal Engineering**, 95, 186-203, 2016.
- [38] ALVES, J. C.; HENRIQUES, C. B.; POPPI, R. J. Classification of diesel pool refinery streams through near infrared spectroscopy and support vector machines using C-SVC and v-SVC. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 117, 389-396, 2014.
- [39] BORIN, A.; POPPI, R. J. **Vibrational Spectroscopy**. Tese de Doutorado em química – Unicamp. Campinas, 3-21, 2007.
- [40] BRERETON, R. G.; LLOYD, G. R. Support Vector Machines for classification and regression. **Analyst**, 135, 203-267, 2010.
- [41] FERRÃO, M. F.; MELLO, C.; BORIN, A.; MARETTO, D. A.; POPPI, R. J. LS-SVM: Uma nova ferramenta quimiométrica para regressão multivariada. Comparação de modelos de regressão LS-SVM e PLS na quantificação de adulterantes em leite em pó empregando NIR. **Química Nova**, 30, 4, 852-859, 2007.
- [42] BRUDZEWSKI, K.; OSOWSKI, S.; MARKIEWICZ, T.; ULACZYK, J. Classification of gasoline with supplement of bio-products by means of an electronic nose and SVM neural network. **Sensors and Actuators**, 113, 135-141, 2006.
- [43] WANG, X.; AN, K.; TANG, L.; CHEN, X. Short term prediction of freeway exiting volume based on SVM and KNN. **International Journal of Transportation Science and Technology**, 4, 337-351, 2015.

CAPÍTULO II

Aplicação da espectroscopia LF-¹H NMR com métodos quimiométricos (PLSR e SVM) para o controle e qualidade de gasolina automotiva

RESUMO

A gasolina é o segundo combustível derivado do petróleo mais consumido no Brasil, acarretando em uma ampla produção e consumo, demonstrados pelos 43 bilhões de litros comercializados no ano de 2016. Apesar do papel fundamental na economia do país sua fiscalização carece de mais análises devido ao tamanho continental do país e as crescentes atividades fraudulentas encontradas na sua comercialização afim de aumentar os lucros de seus distribuidores. Portanto, a utilização de técnicas convencionais precisas e robustas geram grande quantidade de resíduos, contradizendo a utilização de metodologias verdes e impedindo as fiscalizações mais abrangente, logo as técnicas espectroscópicas vêm sendo bastante aplicadas no setor. Nesse sentido, o presente trabalho propõe uma nova aplicação da espectroscopia ressonância magnética nuclear (LF-¹H NMR) de baixa e média resolução para a determinação de diferentes parâmetros de qualidade da gasolina, como massa específica, temperaturas de destilação em 10%, 50% e 90% recuperado e ponto final de ebulição, benzeno, saturados, olefínicos, aromáticos, índice de octano do motor, pesquisa de número de octano e índice antidetonante. Sendo 5 dos 11 parâmetros de aquisição propostos, avaliamos os padrões de compra, avaliamos o preço de venda e avaliamos a análise.

2.1. INTRODUÇÃO

A gasolina é um combustível fóssil derivado do petróleo obtida através de sua destilação, onde representa 60 a 70% do valor de seus destilados [1], apresentando-se como uma mistura líquida complexa compreendendo principalmente hidrocarbonetos líquidos, constituídos basicamente de alifáticos (saturados – parafinas, insaturados- olefinas) e cíclicos (naftênicos, aromáticos) [2-7] contendo átomos de carbono que variam de C4 a C12 e vários outros diferentes componentes [8]. Sua composição pode variar de acordo com a origem e condições de transporte e armazenamento, conferindo estas características a qualidade do produto final [9].

No Brasil, a gasolina comercializada nos postos de combustíveis tem a adição 27% (v/v) de etanol anidro para gasolinas comum e aditivada e 25% (v/v) na gasolina Premium, conforme a Portaria do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento nº75 de 05 de março de 2015, sendo que esta porcentagem pode variar de acordo com a disponibilidade e preço do etanol [11].

A forte dependência brasileira nas fontes de energia fósseis justifica a necessidade da fiscalização contínua de sua distribuição, principalmente no varejo para observar possíveis atividades ilícitas de adulteração, criadas com intuito de aumentar os lucros somados pelos seus distribuidores. Infelizmente, tal atividade é comum no cenário brasileiro, o que gera evasão de divisas lesando os cofres públicos e consumidores.

No ano de 2017 foram relacionados 41689 revendedores varejistas de combustíveis líquidos no país, sendo que apenas 2585 amostras foram coletas [12] pela ANP para análise. Desta quantia 2,5% das amostras apresentaram alguma não conformidade. Esses números levantam duas diferentes preocupações: a ínfima quantidade de postos avaliados frente à quantidade existente e a evidência de atividades de adulteração mesmo com uma fiscalização pouco abrangente.

2.1.1. Controle de Qualidade da Gasolina

No Brasil a regulamentação, fiscalização e monitoramento dos parâmetros de qualidade da gasolina são executados pela ANP. A Tabela 2.1 mostra os principais parâmetros físico-químicos e respectivas metodologias analíticas empregadas para a verificação da qualidade da gasolina consumida no país.

Tabela 2.1 - Parâmetros de qualidade exigidos pela ANP de acordo com a resolução nº 30 de 29.6.2015

Parâmetros de qualidade	Resolução ANP Nº 30
Massa específica à 20°C	ASTM D4052
Temperatura de destilação (T10%, T50% e T90%)	ASTM D86
Ponto final de ebulição	ASTM D86
Resíduo	ASTM D86
Benzeno	ASTM D6277
Teor de etanol anidro combustível	NBR 13992
Teor de saturados	ASTM D1319
Teor de olefinas	ASTM D1319
Teor de aromáticos	ASTM D1319
Número de octano (MON) e Índice de octano do motor (RON)	ASTM D2699
Índice antidetonante (IAD).	ASTM D2700

Fonte: ANP

As técnicas analíticas empregadas atualmente para a análise de combustíveis apresentam um grande consumo de amostra e reagentes gerando uma quantidade exacerbada de resíduos e encarece o custo de análise. Dessa forma, o emprego de técnicas analíticas mais rápidas e que não geram resíduos contribui não só com a diminuição de atividades ilícitas mas também para uma maior abrangência das atividades de fiscalização advinda da diminuição dos custos de análise e uma menor emissão de poluentes.

Segundo Borsato, *et al.* [20] os procedimentos experimentais para a análise de combustíveis derivados do petróleo são:

- Condutividade elétrica do álcool: Baseia-se na medida de condutância, que está por sua vez tem a expressão da capacidade de condução da corrente elétrica, através dos eletrólitos presentes na amostra.

- Ponto de Fulgor: o ponto de menor temperatura a 1 atm com aplicação de uma fonte de ignição para que os gases despreendidos se inflamem em determinadas condições específicas, ocorrendo uma explosão.

- Ponto de névoa: ponto de temperatura em que a parafina começa a solidificar-se.

- Ponto de fluidez: ponto de temperatura em que o óleo deixa de fluir nas determinadas condições específicas.

- Resíduo de carbono: método de *Conradson Carbon Residue*, no qual consiste em uma destilação destrutiva de uma determinada quantidade de óleo.

- Teor de álcool na gasolina: Consiste em adicionar a amostra de gasolina que contém álcool e completa-se com solução aquosa de cloreto de sódio, haverá a separação em duas fases, a solução aquosa irá reter o álcool, podendo assim determinar a porcentagem.

- Densidade da gasolina: utiliza-se um densímetro e corrigido através de valores tabelados.

- Destilação da gasolina: observa-se a volatilidade e o desempenho da gasolina através de volumes evaporados de 10%, 50% e 90% a temperaturas máximas.

- Viscosidade: Medida de resistência de qualquer fluido através de movimento ou escoamento.

São muitos os parâmetros analisados para assegurar a qualidade dos combustíveis derivados do petróleo, o que dificulta uma maior abrangência das atividades de fiscalização. Desta forma o avanço da tecnologia juntamente com o desenvolvimento de técnicas analíticas mais rápidas e de menor custo podem promover uma maior fiscalização da qualidade dos combustíveis consumidos no país.

A aplicação de técnicas analíticas modernas, capazes de gerar uma grande quantidade de informação a respeito da amostra, como a NMR em conjunto com métodos quimiométricos de análise, tem apresentado bons resultados para determinação rápida de parâmetros de qualidade de combustíveis. Um bom exemplo é o trabalho de Flumignan, *et al.* publicado em 2012 [3] que utilizou a espectroscopia ^1H NMR com método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR, do inglês *Partial Least Squares Regression*) para construção de curvas de calibração para a previsões de diferentes parâmetros físico-químicos da gasolina comercial brasileira. Outro exemplo é o trabalho de Obeidat *et al.*, publicado em 2015, que emprega a técnica de espectroscopia ^1H NMR em conjunto com a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) para análise qualitativa da adulteração de gasolina [21].

2.2. OBJETIVOS

Desenvolver e validar métodos simples, rápidos e não-destrutivos para caracterização e controle de qualidade de gasolina empregando um espectrômetro LF-¹H NMR de bancada.

2.2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Obter espectros LF-¹H NMR para amostras de gasolina em um espectrômetro de bancada;
- ✓ Gerar modelos de regressão multivariada PLSR e SVM para a previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina;
- ✓ Avaliar o desempenho dos modelos PLSR e SVM;
- ✓ Comparar os resultados obtidos através dos modelos PLSR e SVM.

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1. Amostragem

O conjunto amostral foi composto por 345 amostras de gasolina tipo C (das quais 209 eram gasolinas comuns, 117 aditivadas e 19 Premium) coletadas no estado de São Paulo (Brasil) por agentes de fiscalização da ANP. Todas as amostras foram previamente analisadas por um laboratório credenciado junto a ANP, onde foram determinados todos os parâmetros apresentados na Tabela 2.1.

2.3.2. Aquisição dos Espectros de ^1H NMR de Alto Campo

Os espectros de ^1H NMR de alto campo foram adquiridos em um espectrômetro Bruker de 400 MHz. Para a aquisição dos espectros foram empregados os seguintes parâmetros: pulso simples, largura espectral de 6410 Hz, tempo de relaxamento de 3 s, 16 varreduras, pulso de 90° e tempo de aquisição de 4,819 s.

Apenas três espectros de ^1H NMR de alto campo foram adquiridos, um para cada tipo de gasolina. Isto foi feito com a finalidade de determinar as regiões de deslocamentos químicos dos diferentes grupos químicos que compõem a gasolina, para servir de referência para o alinhamento dos demais espectros adquiridos em baixo campo. Para isso 25 mg de amostra foram dissolvidas em 500 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) (0,05% v:v tetrametilsilano -TMS).

2.3.3. Aquisição dos Espectros de ^1H NMR de Baixo Campo (LF- ^1H NMR)

Para aquisição dos espectros de LF- ^1H NMR foi empregado um espectrômetro de bancada (Spinsolve, *Magritek*) construído com ímãs permanentes capazes de gerar um campo magnético de 1 T (43 MHz para a frequência de Larmor do próton), com homogeneidade melhor do que 0,01 ppm para a região de amostra

coberta por uma bobina de radiofrequência que envolve um tubo de vidro de 5 mm [22].

Os espectros de LF-¹H NMR de todas as amostras foram adquiridos sem a diluição da amostra em solventes específicos nem adição de compostos de referência. Para isso, 0,7 mL de amostra foi inserida diretamente em um tubo de vidro de NMR de 5 mm de diâmetro. Cada espectro foi adquirido após a aplicação de um único pulso de radiofrequência (RF) de 90° (um único scan). Antes da aquisição do espectro foi realizada apenas a estabilização térmica de todas amostras em uma estufa a 28,5 °C, por pelo menos 60 min antes da aquisição do espectro de NMR, uma vez que a sonda de RF do equipamento encontra-se a 28,5 °C.

2.3.4. Análise Multivariada

Para as três diferentes técnicas quimiométricas empregadas nesse trabalho (PCA, PLSR e SVM), os parâmetros de qualidade da gasolina, previamente determinados por um laboratório credenciado junto à ANP, foram empregados como a matriz de dados **Y**, enquanto os espectros de LF-¹H NMR foram empregados como a matriz **X** de dados.

2.3.4.1. Análise de componentes principais

Os programas computacionais **Statistica 7.0**, **GAMMA** [23] e **Matlab 2015a** foram empregados para a análise por componentes principais. O primeiro foi empregado para determinar as correlações existentes entre as diferentes variáveis pertencentes a matriz **Y** e o programa GAMMA, rodando no ambiente Matlab, foi empregado para avaliar a presença de amostras anômalas.

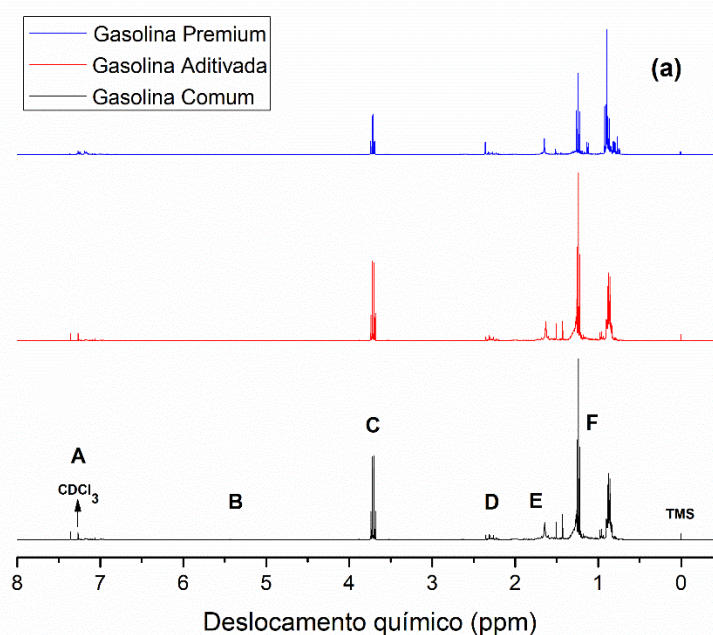
2.3.4.2. Calibração multivariada

Os espectros de LF-¹H NMR da gasolina foram empregados como a matriz de dados **X** e os parâmetros de qualidade, previamente determinados por metodologias analíticas de referência (Tabela 2.1), como vetor **y**, a matriz de dados e os modelos de calibração e validação foram todos construídos empregando a rotina

computacional GAMMA, operando no programa computacional **Matlab 2015a** (MathWorks, USA). Para a construção dos modelos de calibração foram empregadas 232 amostras e para sua validação externa 113 amostras através do algoritmo *Kennard-Stone* [24]. Para todos os parâmetros estudados foram desenvolvidos modelos de calibração PLSR e SVM individuais.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A gasolina é uma mistura complexa composta principalmente de hidrocarbonetos. A Figura 2.1 (a) e (b) mostram os espectros de ^1H NMR de alto e baixo campo para amostras de gasolina comercial (comum, aditivada e Premium). Para ambos os espectros é possível identificar diferentes classes de compostos presentes na mistura, por exemplo: alifáticos, heteroátomos, olefinas e aromáticos, como destacados na Figura 2.1 (a). Pinto *et al.* [2] propõe a subdivisão do espectro em compostos aromáticos, $\delta = 6,70\text{-}8,00$ ppm (A); compostos olefínicos, $\delta = 4,60\text{-}6,50$ ppm (B); compostos que contém heteroátomos como oxigênio e nitrogênio, $\delta = 3,00\text{-}4,50$ ppm (C); prótons α e β de compostos aromáticos, $\delta = 2,15\text{-}2,80$ ppm (D); compostos alílicos, $\delta = 1,85\text{-}2,10$ ppm (E) e mistura de compostos naftênicos e parafínicos, $\delta = 0,50\text{-}1,85$ ppm (F).



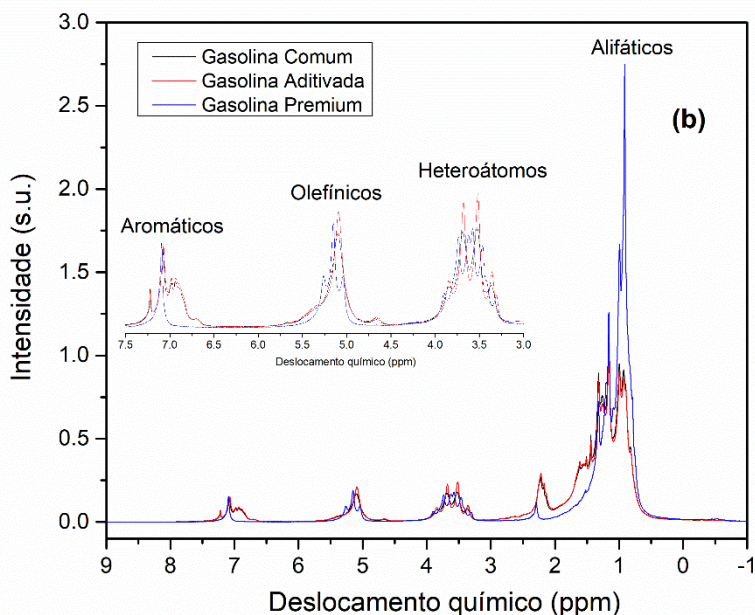


Figura 2.1 - Espectros de ^1H NMR de gasolinas comum, aditivada e Premium. **(a)** alto campo (400 MHz) e **(b)** baixo campo (43 MHz).

Apesar da menor resolução dos espectros de baixo campo é possível visualizar uma separação satisfatória entre os diferentes grupos químicos mencionados, o que demonstra um alto potencial de aplicabilidade da técnica para a análise composicional da gasolina. Esta distinção entre diferentes grupos químicos também amplifica as diferenças espectrais encontradas entre a amostra de gasolina Premium com as amostras de gasolina comum e aditivada. A principal causa dessas diferenças deve-se ao fato de a gasolina Premium apresentar teores maiores de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia ramificada, olefinas e hidrocarbonetos cíclicos principalmente aromáticos, contribuintes para a maior octanagem do motor, enquanto as gasolinas comum e aditivada possuem maiores teores de naftênicos, onde estes compostos possuem uma resistência menor a detonação, conferindo, assim, uma menor octanagem ao combustível [25].

2.4.1. Análise Multivariada

2.4.1.1. Pré-Processamento

Para todos os espectros adquiridos de LF-1H NMR foram realizados a correção da linha de base, correção da fase em ordem zero, apodização Lorentziana com janela de 1 Hz e alinhamento dos desvios químicos. Todos estes procedimentos foram feitos automaticamente através de uma rotina escrita em *Matlab*. Para a correção dos desvios químicos o espectro de alto campo de cada tipo de gasolina serviu como referência, de forma que o máximo em $\delta = 1,19$ ppm foi empregado como parâmetro de alinhamento para todos os espectros de baixo campo. Também foram avaliados o autoescalamamento, normalização pela área e pelo máximo, além da centragem na média para todo o conjunto amostral.

2.4.1.2. Análise de componentes principais

Segundo Miller *et al.* [26] pode-se observar a correlação existente entre os pares das variáveis preditoras (parâmetros da gasolina) a partir dos coeficientes de correlação. Variáveis iguais apresentam valores de coeficiente de correlação igual a 1,00 e para os pares de variáveis diferentes os valores superiores a 0,7 é considerado com boa correlação.

A partir da Tabela 2.2, observa-se que o parâmetro MEsp (Massa Específica) em conjunto com os parâmetros T90% (Temperatura de destilação com 90% de volume recuperado), Bz (Benzeno), Ole (Olefínicos) e Aro (Aromáticos) apresentam valores maiores que 0,7 de correlação, o que pode contribuir para a simplificação de construção de modelos quimiométricos, já que a determinação apenas do primeiro parâmetro é uma boa estimativa dos demais. A explicação para essa alta correlação provem do fato de que os teores de Bz, Ole e Aro proporcionam uma maior estabilidade térmica a gasolina, aumentando a temperatura de destilação em 90% de volume recuperado, e devido à presença destes contribui para o aumento da densidade da amostra.

Tabela 2.2 - Coeficientes de correlação dos parâmetros de qualidade da gasolina automotiva.

Parâmetro	MEsp	T10%	T50%	T90%	PFE	Res.	Bz	Sat.	Ole.	Aro.	AEAC	MON	RON	IAD
MEsp¹	1,00	-0,08	0,30	0,94	0,39	-0,09	0,75	-0,75	0,70	0,79	-0,04	0,07	0,61	0,56
T 10%¹	-0,08	1,00	0,02	-0,10	-0,08	-0,02	-0,01	0,19	-0,36	0,06	0,01	-0,03	-0,24	-0,23
T 50%¹	0,30	0,02	1,00	0,31	0,63	0,04	0,14	0,02	0,13	-0,11	-0,06	0,03	0,49	0,27
T 90%¹	0,94	-0,10	0,31	1,00	0,50	0,01	0,68	-0,72	0,73	0,69	-0,07	0,08	0,56	0,51
PFE¹	0,39	-0,08	0,63	0,50	1,00	0,04	0,24	-0,19	0,38	0,01	-0,01	0,03	0,32	0,26
Res.	-0,09	-0,02	0,04	0,01	0,04	1,00	-0,18	0,02	0,06	-0,19	0,00	0,23	-0,06	0,01
Bz¹	0,75	-0,01	0,14	0,68	0,24	-0,18	1,00	-0,46	0,32	0,67	-0,02	-0,12	0,42	0,33
Sat¹	-0,75	0,19	0,02	-0,72	-0,19	0,02	-0,46	1,00	-0,86	-0,81	0,03	-0,34	-0,50	-0,64
Ole¹	0,70	-0,36	0,13	0,73	0,38	0,06	0,32	-0,86	1,00	0,53	-0,07	0,25	0,50	0,60
Aro¹	0,79	0,06	-0,11	0,69	0,01	-0,19	0,67	-0,81	0,53	1,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
AEAC	-0,04	0,01	-0,06	-0,07	-0,01	0,00	-0,02	0,03	-0,07	-0,01	1,00	0,04	-0,01	0,02
MON¹	0,07	-0,03	0,03	0,08	0,03	0,23	-0,12	-0,34	0,25	-0,01	0,04	1,00	0,36	0,65
RON¹	0,61	-0,24	0,49	0,56	0,32	-0,06	0,42	-0,50	0,50	-0,01	-0,01	0,36	1,00	0,85
IAD¹	0,56	-0,23	0,27	0,51	0,26	0,01	0,33	-0,64	0,60	-0,01	0,02	0,65	0,85	1,00

MEsp – Massa Específica; **T 10%** - Temperatura de 10% de volume recuperado; **T 50%** - Temperatura de 50% de volume recuperado; **T 90%** - Temperatura de 90% de volume recuperado; **PFE** – Ponto Final de Ebulição; **Res** – Resíduo; **Bz** – Benzeno; **Sat** – Saturados; **Ole** – Olefínicos; **Aro** – Aromáticos; **AEAC** – Álcool Etilíco Anidro Combustível; **MON** – Índice de octano no motor; **RON** – Pesquisa de número de octano; **IAD** – Índice Antidetonante.

Na Tabela 2.3 e Figura 2.2 observa-se que alguns parâmetros apresentam alta correlação no fator 1, devido ao grande agrupamento no fator. Ao lado esquerdo da Figura 2.2 encontram-se correlações entre os parâmetros MEsp, T90%, Bz, Ole, Aro, RON, IAD apresentando valores de pesos com correlação negativa, enquanto que o parâmetro Sat encontra-se ao lado direito do gráfico. Todos esses parâmetros são os que melhor contribuem para a separação das amostras em duas diferentes classes: a) gasolinas Premiums representadas pela numeração 2 e b) gasolinas comuns e aditivadas representadas pelas numerações 0 e 1 respectivamente, conforme destacado na Figura 2.3 (a).

Com o objetivo de analisar as diferenciações das amostras de gasolina comum, aditivada e Premium, foi realizada a análise de componentes principais dos espectros adquiridos por LF-¹H NMR. A Figura 2.3 apresenta o gráfico dos escores com as amostras identificadas por numeração, com duas componentes principais com 89,59% de variância acumulada. É possível observar um agrupamento de amostras ao lado mais positivo da primeira componente principal (CP1) representadas pelas amostras de gasolina Premium diferenciando das gasolinas comuns e aditivadas. Enquanto que nos gráficos dos pesos é comprovado que a maior parte de variação dos espectros de LF-¹H NMR é dos compostos alifáticos dos deslocamentos químicos de 0-3 ppm sendo representados pelas CP1 e CP2.

Tabela 2.3 - Pesos dos fatores.

Valores em vermelho, demonstram uma alta correlação entre as variáveis

Parâmetro	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
MEsp	-0,922974	0,213842	-0,185668	0,008182
T 10%	0,206845	0,240726	-0,206541	0,742067
T 50%	-0,322822	-0,585581	-0,630706	0,164439
T 90%	-0,898928	0,122148	-0,220930	-0,073922
PFE	-0,448345	-0,445747	-0,579845	-0,083397
Res.	0,049499	-0,431780	0,215309	-0,127782
Bz.	-0,669303	0,431653	-0,297560	0,102754
Sat.	0,860029	-0,174772	-0,319695	0,110647
Ole.	-0,816338	-0,0611858	0,172282	-0,351932
Aro.	-0,768811	0,522436	0,173864	0,161214
AEAC	0,044095	-0,013612	0,114223	0,381702
MON	-0,308693	-0,488669	0,626765	0,179430

RON	-0,768939	-0,332607	0,007846	0,179430
IAD	-0,780889	-0,352287	0,328992	0,199714

MEsp – Massa Específica; **T 10%** - Temperatura de 10% de volume recuperado; **T 50%** - Temperatura de 50% de volume recuperado; **T 90%** - Temperatura de 90% de volume recuperado; **PFE** – Ponto Final de Ebulição; **Res** – Resíduo; **Bz** – Benzeno; **Sat** – Saturados; **Ole** – Olefínicos; **Aro** – Aromáticos; **AEAC** – Álcool Etílico Anidro Combustível; **MON** – Índice de octano no motor; **RON** – Pesquisa de número de octano; **IAD** – Índice Antidetonação.

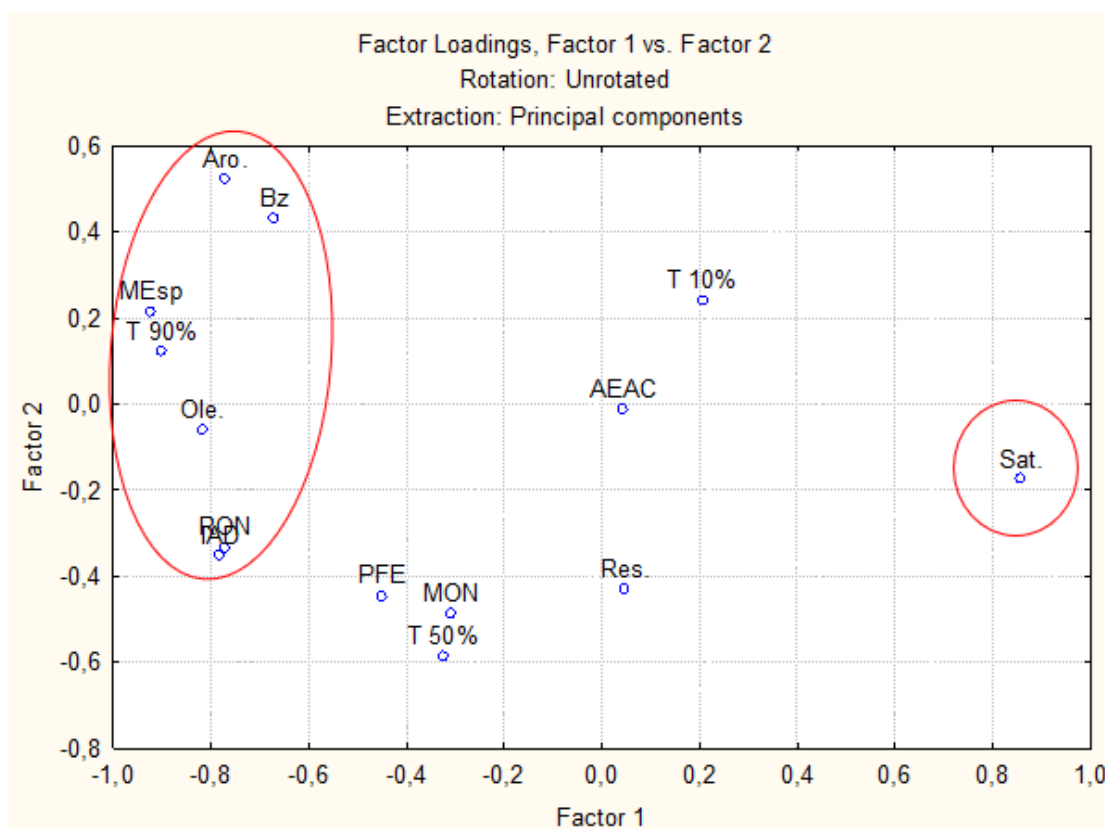


Figura 2.2 - Gráfico de pesos do fator análises dos parâmetros de qualidade da gasolina.

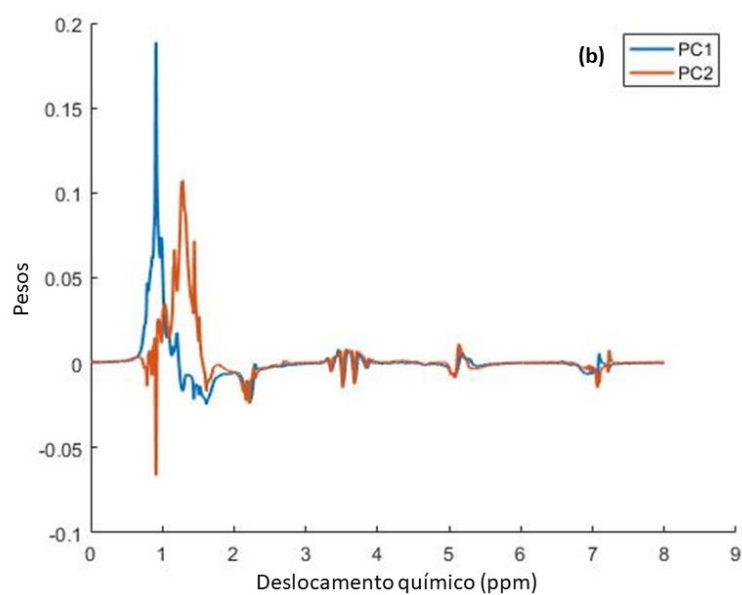
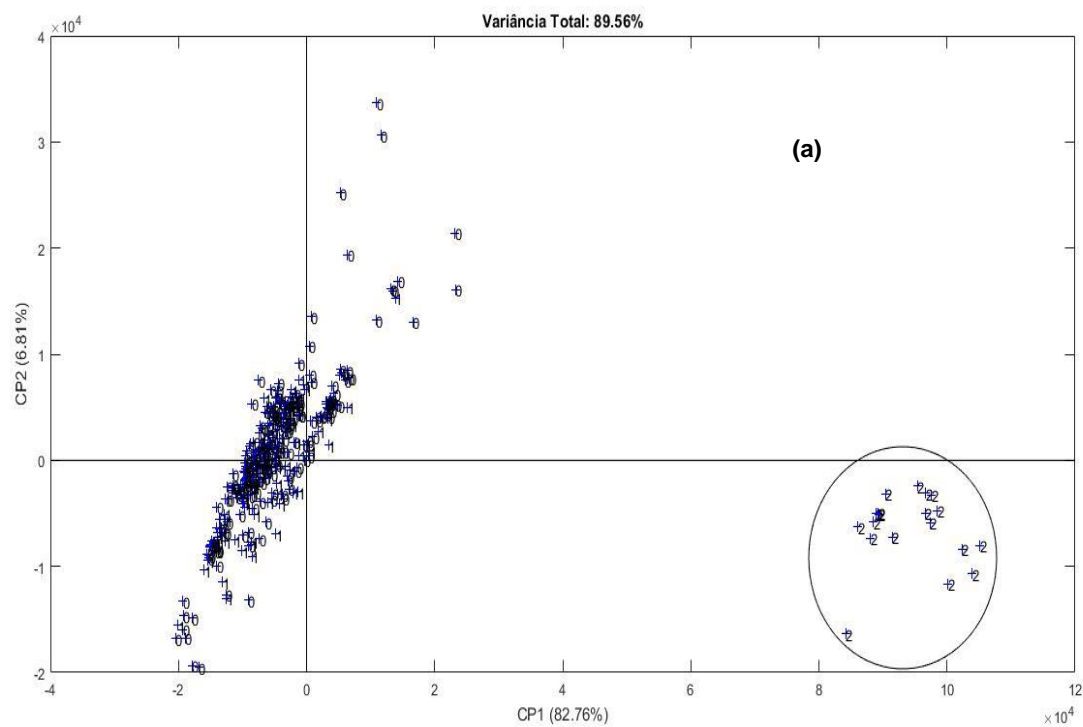


Figura 2.3 - Análise dos componentes principais dos espectros LF-¹H NMR autoescalados: (a) gráfico dos escores e (b) gráfico dos pesos.

2.4.1.3. Modelos de Calibração PLSR e SVM

A fim de avaliar a aplicação da espectroscopia de LF-¹H NMR na determinação de parâmetros de qualidade da gasolina, 12 modelos de calibração PLSR e 12 modelos SVM foram construídos para a predição de massa específica (MEsp), temperaturas de destilação para 10% (T10%), 50% (T50%) e 90% (T90%) de recuperação, ponto final de ebulição (PFE), teor de benzeno (Bz), saturados (Sat), olefínicos (Ole) e aromáticos (Aro), índice de octano do motor (MON), pesquisa de número de octano (RON) e índice antidetonante (IAD). Para isso, o conjunto amostral inicial foi subdividido em amostras de calibração e validação externa (67% e 33%, respectivamente), através do algoritmo *Kennard-Stone* [24, 27-28].

As figuras de mérito para todos os modelos PLSR e SVM desenvolvidos e otimizados, pela retirada de amostras anômalas, são apresentadas na Tabela 2.4. A detecção de amostras anômalas foi realizada pela seleção de amostras com altos valores de resíduos em **X** (anômalas no espectro) e em **Y** (anômalas na predição) e, que após sua retirada o desenvolvimento de um novo modelo de calibração apresentou uma melhora significativa dos valores de RMSECV (erro quadrado médio da validação cruzada, do inglês *Root-mean-square error of the cross validation*), R^2_{cal} (coeficiente de correlação da calibração, do inglês *Correlation coefficient for the calibration*) e RMSEP (erro quadrado médio da previsão, do inglês *Root-mean-square error of the prediction*), como recomendado na literatura [28-31]. Todos os modelos foram desenvolvidos com toda a faixa espectral (0 a 8 ppm) e os espectros autoescalados, uma vez que esse pré-tratamento apresentou os menores valores de RMSEP.

A avaliação dos resultados indica que os valores de RMSEP encontrados para o desenvolvimento dos modelos de calibração para a previsão dos parâmetros T50%, T90%, Ole e Aro são consideravelmente menores que os valores de reprodutibilidade aceitos pelas metodologias de referência da ASTM, como apresentado na Tabela 2.5. A isso pode-se somar também os altos valores dos coeficientes de correlação (maiores que 0,85) para a validação cruzada e previsão. Estes valores indicam o grande potencial do espectrômetro de LF-¹H NMR para tornar-se uma ferramenta analítica importante na determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina comercial, uma vez que todo o conjunto amostral, de

calibração e validação externa, foi composto por gasolinas comerciais coletadas em diferentes pontos de distribuição do estado de São Paulo durante um ano inteiro, o que reflete de forma fidedigna a realidade brasileira pelo menos para esta região.

Para o parâmetro T90% mostrou-se bons modelos de calibração, devido a presença de hidrocarbonetos saturados contendo de 8 a 9 carbonos [32], que são compostos que suportam altas temperaturas. E para os compostos olefínicos e aromáticos são compostos com maior resistência a detonação [33], sendo estes com maiores pontos de ebulição, corroborando para a modelagem da calibração.

Tabela 2.4 - Resultados obtidos pelos métodos de calibração PLSR e SVM para os diferentes parâmetros de qualidade da gasolina.

Parâmetro	LV	RMSECV	RMSEC	RMSEP	R ² _{cal}	R ² _{pred}	Range
MEsp¹	7	1,5183	1,2300	0,8519	0,9774	0,9813	714,1-753,4
Mesp²		1,6237	1,3337	0,8775	0,9772	0,9442	
T 10%¹	6	0,8310	0,7398	0,7556	0,6020	0,4891	50,4-57,5
T 10%²		0,8456	0,6928	0,6121	0,6574	0,5778	
T 50%¹	8	0,5266	0,4077	0,2208	0,8043	0,8855	66,1-73,8
T 50%²		0,4813	0,3746	0,2821	0,8430	0,7895	
T 90%¹	7	2,9040	2,4484	1,5548	0,9444	0,9660	110,4-167,2
T 90%²		2,8769	2,2407	1,8241	0,9588	0,8779	
PFE¹	9	3,2778	2,6432	2,4366	0,7692	0,5861	178,7-229,0
PFE²		4,3474	2,5467	2,2902	0,7896	0,5302	
Bz¹	5	0,0964	0,0893	0,1259	0,8017	0,5544	0-1,0
Bz²		0,1175	0,1089	0,0849	0,7526	0,6010	
Sat¹	5	2,8265	2,6225	2,2615	0,7787	0,7608	39,0-72,0
Sat²		2,5812	2,2402	2,1878	0,8563	0,5825	
Ole¹	7	1,3746	2,7973	1,1048	0,8716	0,8090	0,0-16,0
Ole²		1,3514	1,2449	1,3293	0,8627	0,5209	
Aro¹	7	0,9816	0,8766	0,8863	0,8850	0,8437	4,0-19,0
Aro²		1,1678	1,0142	0,7202	0,8756	0,6908	
MON¹	7	0,4505	0,3442	0,3479	0,5537	0,4117	81,2-84,2
MON²		0,4976	0,4236	0,4147	0,3290	0,1513	
RON¹	3	1,3575	1,2102	0,5962	0,4708	0,5488	82,7-100,0
RON²		0,9051	0,7372	0,5509	0,6844	0,5314	
IAD¹	5	0,6004	0,5167	0,4124	0,5640	0,3979	87,0-92,1
IAD²		0,6440	0,5255	0,4402	0,5504	0,1281	

¹PLSR; ²SVM; **MEsp** – Massa Específica; **T 10%** - Temperatura de 10% de volume recuperado; **T 50%** - Temperatura de 50% de volume recuperado; **T 90%** - Temperatura de 90% de volume recuperado; **PFE** – Ponto Final de Ebulição; **Res** – Resíduo; **Bz** – Benzeno; **Sat** – Saturados; **Ole** – Olefínicos; **Aro** – Aromáticos; **AEAC** – Álcool Etilíco Anidro Combustível; **MON** – Índice de octano no motor; **RON** – Pesquisa de número de octano; **IAD** – Índice Antidetonante; **LV** - Variáveis Latentes (do inglês, *Latent Variable*); **RMSECV** - Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (do inglês, *Root-mean-square error of the cross-validation*); **RMSEC** - Raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (do inglês, *Root-mean-square error of the calibration*); **RMSEP** - Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (do inglês, *Root-mean-square error of the prediction*); **R²_{cal}** - Coeficiente de correlação da calibração; **R²_{pred}** - Coeficiente de correlação da predição; **Range** - Valores inferiores e superiores encontrados para o parâmetro de interesse no conjunto de amostras.

Tabela 2.5 - Comparação entre os valores de RMSEP para 1H NMR de baixo campo e a reprodutibilidade dos métodos de referência analítica para diferentes parâmetros de qualidade da gasolina.

Parâmetro	RMSEP ¹	RMSEP ²	ASTM Reprodutibilidade
T 50%	0,2208	0,2821	1,88
T 90%	1,5548	1,8241	3,97
Ole	1,1048	1,3293	3,13
Aro	0,8863	0,7202	3,7

¹PLSR; ²SVM; **T 50%** - Temperatura de 50% de volume recuperado; **T 90%** - Temperatura de 90% de volume recuperado; **Ole** – Olefínicos; **Aro** – Aromáticos; **RMSEP** - Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (do inglês, *Root Mean Squares Error of Prediction*).

O modelo de calibração desenvolvido para a previsão do parâmetro Mesp, apesar de apresentar valores de RMSEP maiores que os valores de reprodutibilidade aceitos pela ASTM (0,0022), apresentou altos coeficientes de correlação para a validação cruzada e calibração externa, o que o elege como um bom modelo para a estimativa do parâmetro, visto sua ampla faixa de aplicação e por ser um forte indicativo de adulteração de gasolinas comerciais por solventes de menores custos. O que difere as gasolinas comuns e aditivadas das gasolinas Premiums neste parâmetro são os compostos heteroátomos que contem enxofre e nitrogênio que contribuem para elevados valores de MEsp [32].

Para os parâmetros T10%, PFE, Bz, Sat, MON, RON e IAD não foi possível a construção de modelos de calibração PLSR e SVM satisfatórios, devido à baixa correlação encontrada entre os espectros de LF-¹H NMR e os parâmetros estudados. Para T10% acreditamos que esse fato deve-se fundamentalmente ao

tempo decorrido entre a coleta da amostra e a aquisição do espectro de LF-¹H NMR ser muito maior que o tempo gasto para a realização do ensaio físico-químico (mínimo de trinta dias, contra máximo de um dia), o que possibilita a volatilização de compostos voláteis de menor peso molecular da gasolina, que são os compostos majoritariamente responsáveis pelas variações encontradas dentro do parâmetro. Já para os parâmetros PFE, MON, RON e IAD acreditamos que a baixa variabilidade do conjunto amostral seja a grande responsável pela falta de ajuste dos modelos de calibração. Tal fato pode não ser demonstrado claramente pela faixa do parâmetro PFE (178,7 a 229,0), mas justificado quando nota-se que 82% do seu conjunto amostral compreende valores entre 195 e 205.

Para os parâmetros Bz e Sat acreditamos que uma melhor seleção de variáveis ou até a integração direta do espectro irá viabilizar a determinação mais robusta destes parâmetros. Isto aplica-se também ao teor de etanol.

A Figura 2.4 mostra os gráficos dos valores previstos vs. valores determinados empregando os modelos desenvolvidos PLSR com o espectrômetro de LF-¹H NMR de bancada para a previsão dos parâmetros Mesp, T50%, T90%, Ole e Aro para as 113 amostras de gasolina comerciais, empregadas como conjunto externo de validação. Para todos os parâmetros pode-se notar a alta correlação existente entre os modelos e as respectivas técnicas de referência.

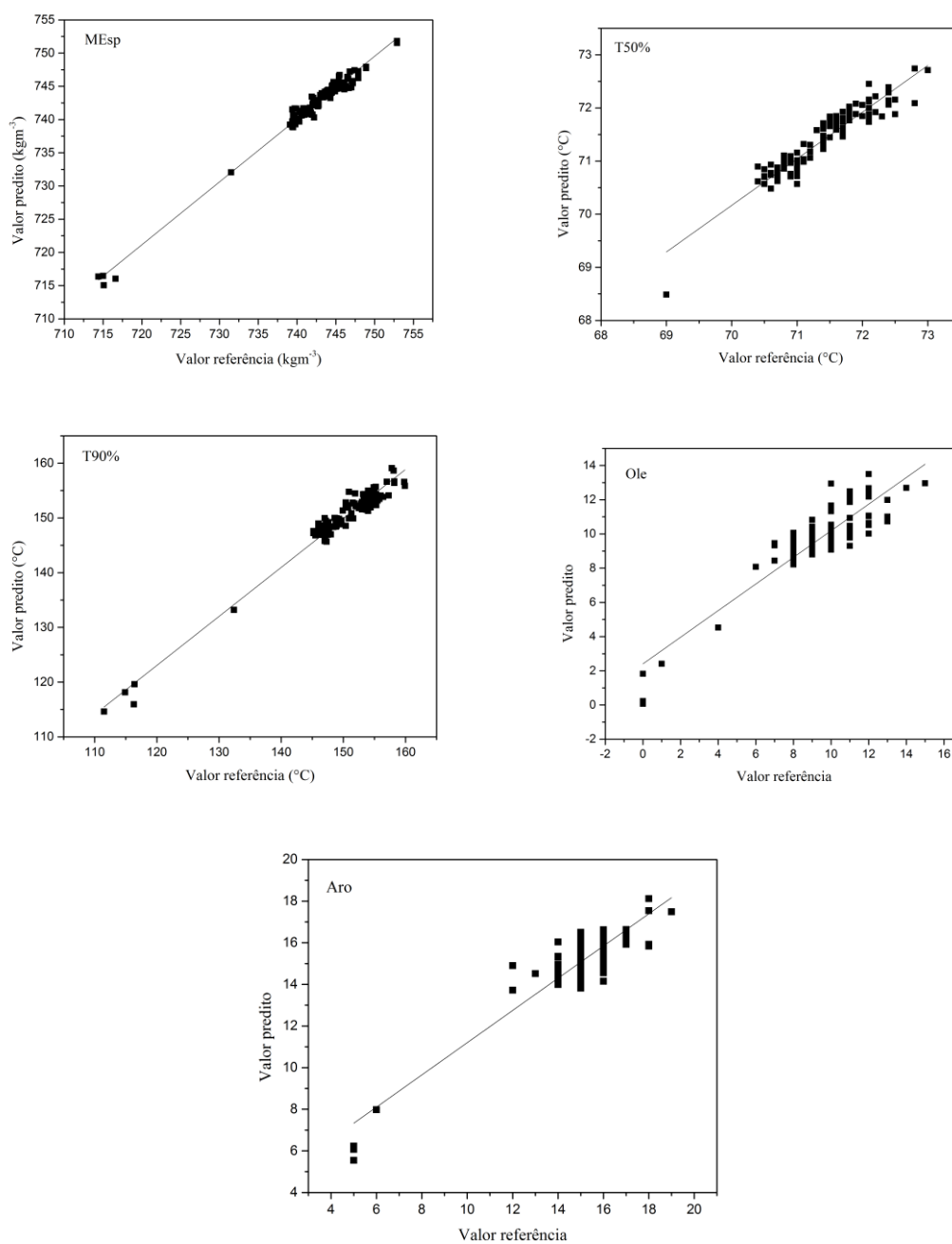


Figura 2.4 - Comparação dos valores previstos pelos modelos de calibração PLS para o espectro de $LF^{-1}H$ NMR e os valores de referência determinados pelos métodos de referência para: MEsp, T50%, T90%, Ole e Aro para amostras de validação externa. Os coeficientes de correlação de previsão (R^2_{pred}) para cada curva é mostrado na Tabela 2.4.

2.5. CONCLUSÃO

O espectrômetro de LF-¹H NMR de bancada mostrou-se uma ferramenta analítica importante para determinação rápida de cinco parâmetros de qualidade da gasolina (Mesp, T50%, T90%, Ole e Aro). Os valores de RMSEP encontrados para T50%, T90%, Ole e Aro empregando os modelos PLSR e SVM desenvolvidos são menores que a reprodutibilidade aceita para os métodos convencionais estabelecidos pelas normas ASTM, empregadas como referência para estas análises. Isto demonstra o grande potencial de aplicação da técnica para a verificação rápida de possíveis atividade de adulteração encontradas hoje no cenário brasileiro de comercialização de combustíveis. Deve-se salientar também que a técnica dispensa o pré-tratamento da amostra e a aquisição de um espectro de LF-¹H NMR e determinação destes cinco parâmetros pode ser realizada em apenas 10 segundos, o que acarretaria a diminuição drástica do custos de análise encontrados atualmente para a verificação da qualidade da gasolina, uma vez que hoje estes ensaios, em sua maioria, são realizados por metodologias físico-químicas de análise, como a destilação, que demandam tempo e mão-de-obra especializada.

Ao comparar os valores das figuras de méritos dos modelos de calibração PLSR e SVM observou-se que os modelos não apresentaram diferenciações no melhoramento da não linearidade, concluindo que o conjunto amostral juntamente com os parâmetros de qualidade da gasolina apresentaram-se lineares.

2.6. REFERÊNCIAS

- [1] HE, K.; QIAN, F.; CHENG, H.; DU, W. A novel adaptive algorithm with near-infrared spectroscopy and its application in online gasoline blending processes. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 140, 117-125, 2015.
- [2] PINTO, V. S.; GAMBARRA-NETO, F. F.; FLORES, I. S.; MONTEIRO, M. R.; LIÃO, L. M. Use of ^1H NMR and chemometrics to detect additives present in the Brazilian commercial gasoline. **Fuel**, 182, 27-33, 2016.
- [3] SILVA, M. P. F.; RODRIGUES E BRITO, L.; HONORATO, F. A.; PAIM, A. P. S.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. Classification of gasoline as with or without dispersant and detergent additives using infrared spectroscopy and multivariate classification. **Fuel**, 116, 151-157, 2014.
- [4] RODRIGUES E BRITO, L.; DA SILVA, M. P. F.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; HONORATO, F. A.; PIMENTEL, M. F. Determination of detergent and dispersant additives in gasoline by ring-oven and near infrared hyperspectral imaging. **Analytica Chimica Acta**, 863, 9-19, 2015.
- [5] SILVA, M. P. F.; RODRIGUES E BRITO, L.; HONORATO, F. A.; PAIM, A. P. S.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. Classification of gasoline as with or without dispersant and detergent additives using infrared spectroscopy and multivariate classification. **Fuel**, 116, 151-157, 2014.
- [6] KAISER, C. R.; BORGES, J. L.; DOS SANTOS, A. R.; AZEVEDO, D. A.; D'AVILA, L. A. Quality control of gasoline by ^1H NMR: Aromatics, olefinics, paraffinics and oxygenated and benzene contents. **Fuel**, 89, 99-104, 2010.
- [7] AL-GHOUTI, M. A.; AL-DEGS, Y. S.; AMER M. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. **Talanta**, 76, 1105-1112, 2008.
- [8] FERNANDES, H. L.; RAIMUNDO JR, I. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R. Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition. **Talanta**, 75, 804-810, 2008.
- [9] FALLA, F.S.; LARINI, C.; LE ROUX, G.A.C.; QUINA, F.H.; MORO, L.F.L.; NASCIMENTO, C.A.O. Characterization of crude petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 51, 127-137, 2006.
- [10] MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria MAPA N° 75 de 05/03/2015. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281775>. Acesso em 15 de set. 2017.
- [11] ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS 2017. ANP, Rio de Janeiro, 2017.
- [12] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS; Resolução ANP 30 de 2015.
- [13] Test Method: ASTM D4052 - Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.
- [14] Test Method: ASTM D86 - Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.

- [15] Test Method: ASTM D6277- Standard Test Method for Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy.
- [16] Test Method: NBR 13992 – Gasolina Automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)
- [17] Test Method: ASTM D1319- Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption.
- [18] Test Method: ASTM D2699- Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.
- [19] Test Method: ASTM D2700- Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.
- [20] BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis Fósseis: carvão e petróleo**. Londrina: EDUEL, 2009.
- [21] OBEIDAT, S. M. The use of ^1H NMR and PCA for quality assessment of gasoline of diferente octane number. **Applied Magnetic Resonance**, 46, 875-883, 2015.
- [22] KILLNER, M. H. M.; DANIELI, E.; CASANOVA, F.; ROHWEDDER, J. J. R.; BLÜMICH, B. Mobile compact ^1H NMR spectrometer promises fast quality control of diesel fuel. **Fuel**, 203, 171–178, 2017.
- [23] GAMMA - rotinas para análise multivariada, desenvolvido por Evandro Bona - Versão: 25/03/2017
- [24] KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer Aided Design of Experiments. **Technometrics**, 11, 137-148, 1969.
- [25] GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F. Evaluation of biofuel derived from lignocellulosic biomass fast pyrolysis bio-oil for use as gasoline additive. **Química Nova**, 33, 781-786, 2010.
- [26] MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6 ed. Gosport: Person, UK, 2010.
- [27] HONORATO, F. A.; BARROS-NETO B.; MARTINS, M. N.; GALVÃO, R. K. H.; PIMENTEL, M. F. Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**, 5, 1301-1312, 2007.
- [28] VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a Partial Least-Squares Regression Multivariate calibration model. A case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 55, 8331–8338, 2007.
- [29] SILVA, M. A. M.; FERREIRA, M. H.; BRAGA, J. W. B.; SENA, M. M. Development and analytical validation of a multivariate calibration method for determination of amoxicillin in suspension formulations by near infrared spectroscopy. **Talanta**, 89, 342-351, 2012
- [30] BOTELHO, B. G.; MENDES, B. A. P.; SENA, M. M. Development and analytical validation of robust Near-Infrared multivariate calibration models for the quality inspection control of mozzarella cheese. **Food Anal. Methods**, 6, 881-891, 2013.
- [31] GUIMARÃES, C. C.; ASSIS, C.; SIMEONE, M. L. F.; SENA, M. M. Use of Near-Infrared spectroscopy, partial least-squares and ordered predictors selection

to predict four quality parameters of sweet sorghum juice used to produce bioethanol. **Energy&Fuels**, 30, 4137-4144, 2016.

- [32] ALEME, H. G.; COSTA, L. M.; BARBEIRA, P. J. S. Determination of ethanol and specific gravity and gasoline by distillation curves and multivariate analysis. *Talanta*, 78, 1422-1428, 2009.
- [33] MENDES, G.; ALEME, H. G.; BARBEIRA, P. J. S. Determination of octane numbers in gasoline by distillation curves and partial least squares regression. **Fuel**, 97, 131-136, 2012.

CAPÍTULO III

Monitoramento online da cinética da reação de transesterificação do biodiesel por LF-¹H NMR e NIR em conjunto com o métodos de regressão PLSR

RESUMO

A busca por técnicas analíticas robustas, rápidas e de baixo custo vem demonstrando importância no setor de monitoramento de qualidade de combustíveis de transporte, devido ao custo da análise, logo as técnicas espectroscópicas vem sendo bastante aplicadas no setor. Assim, o presente trabalho apresenta uma nova aplicação da espectroscopia LF-¹H NMR e NIR com o métodos de regressão PLS para o controle de qualidade do biodiesel. A priori a determinação rápida na aquisição de espectros, faz-se as técnicas descartarem qualquer pré-tratamento de amostras, em que se traz uma enorme redução no custo de análise. A utilização da técnica LF-¹H NMR e da técnica NIR no monitoramento *online* para a determinação da porcentagem molar dos diferentes compostos presentes na reação de transesterificação do biodiesel em conjuntos com o método de regressão foi possível prever os compostos presentes na reação, desde os iniciais, intermediários e finais. Para todos os glicerídeos e FAME, os modelos desenvolvidos mostraram-se satisfatórios quando comparados as técnicas analíticas de referência, demonstrando vantagens as técnicas LF-¹H NMR e NIR pela diminuição drástica do custo da análise e permitindo o monitoramento *online* da reação.

3.1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável, renovável e não tóxico derivado de óleos vegetais e gorduras animais, isento de enxofre e compostos aromáticos, contribuindo assim para a redução de poluentes nocivos ao ambiente [1-2].

A produção do biodiesel é realizada a partir da reação de transesterificação na qual triglicerídeos, presentes no óleo vegetal ou gordura animal, reagem com um álcool de cadeia curta (geralmente emprega-se metanol ou etanol) gerando dois produtos, o éster de ácido graxo e o glicerol, como representado na Figura 3.1 [2-6].

Mais comumente, esta reação é promovida por um catalisador alcalino homogêneo [3], com excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produtos, gerando ésteres e glicerina [7]. Dessa forma, para cada molécula de triglicerídeo são necessárias três moléculas de álcool para a produção de três moléculas do éster de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (subproduto).

A reação de transesterificação consiste de um conjunto de três etapas consecutivas e reversíveis. Primeiramente, as moléculas de triglicerídeos (TG) reagem com álcool (metanol - MeOH) formando diglicerídeos (DG) - 1,2-diglicerídeo (1,2-DG) e 1,3-diglicerídeo (1,3-DG) – que são convertidos a monoglicerídeos (MG) - 1-monoglicerídeo (1-MG) e 2-monoglicerídeo (2-MG) - e, finalmente em glicerol (GL), em cada uma destas etapas da reação há a formação de uma molécula de éster metílico de ácido graxo, FAME (do inglês, *Fatty Acid Methyl Esters*), se o metanol for o álcool empregado [8].

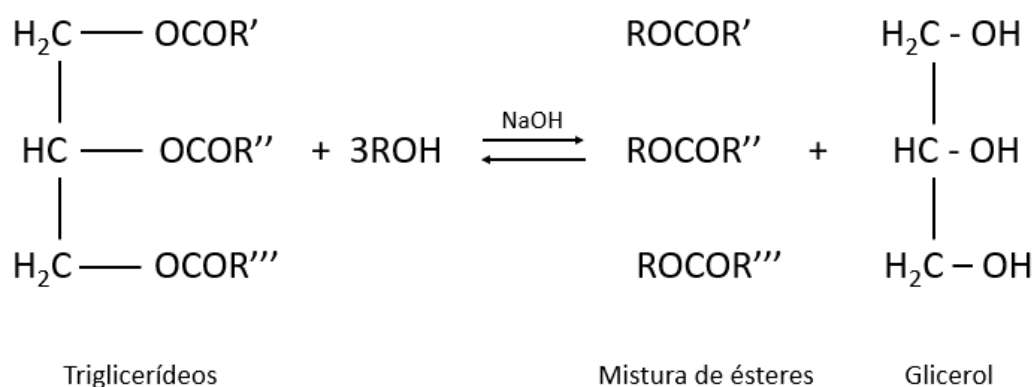


Figura 3.1 - Reação de transesterificação do biodiesel.

A fim de monitorar a reação de transesterificação do biodiesel, diversas técnicas analíticas são empregadas, como por exemplo HPLC-UV e GC-FID, para

determinação das quantidades das substâncias químicas totais (glicerídeos) e FAME, formados durante a reação de transesterificação de diferentes óleos com o metanol [9], além de técnicas espectroscópicas como NMR de alta resolução de ^1H e ^{13}C , que produzem resultados satisfatórios para a estimativa do teor de glicerídeos (MG, DG e TG) e ácidos graxos livres, que são extraídos de sementes oleaginosas [10].

3.2. OBJETIVOS

Desenvolver e validar métodos simples, rápidos e não-destrutivos de LF-¹H NMR e NIR para o controle de qualidade de biodiesel via o monitoramento em tempo real da reação de transesterificação para a produção do biocombustível.

3.2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Fazer a reação de transesterificação do biodiesel;
- ✓ Obter espectros LF-¹H NMR e NIR para amostras da reação de transesterificação de biodiesel em tempo real utilizando espectrômetros de bancada;
- ✓ Gerar modelos de regressão multivariada PLSR e SVM para a previsão das taxas de conversão de mono-, di- e triglicerídeos e ésteres de ácidos graxos;
- ✓ Avaliar o desempenho dos modelos PLSR e SVM;
- ✓ Comparar os resultados obtidos através dos modelos PLSR e SVM
- ✓ Comparar os resultados obtidos com os espectros LF-¹H NMR com os resultados obtidos usando os espectros NIR.

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. Reação de Transesterificação Para a Produção de Biodiesel

As reações de transesterificação foram realizadas misturando 500 mL de óleo de soja (soya, Brasil), 2,50 g de hidróxido de sódio (NaOH - 0,50% m/m – base em relação ao óleo) ou 3,75 g de NaOH (0,75% m/m) previamente dissolvido em 140 mL de metanol (proporção 6:1 mol). Em temperatura ambiente do laboratório controlada em 20 ± 2 °C a mistura ficou por agitação mecânica de 150 rpm (rotações por minuto) durante 62 min. As duas reações foram realizadas em triplicata.

Em um reator devidamente selado foram inseridos quatro tubos de Teflon com diâmetro interno de 1 mm. Dois tubos foram utilizados permitindo a fluidez da amostra através da célula espectrofotométrica do LF-¹H NMR e dois para tubos para a célula do NIR. Nos sistemas, a mistura da reação de transesterificação foi conduzida com o auxílio de bombas peristáltica (Ismatec, modelo IPC-8). A aquisição dos espectros LF-¹H NMR e NIR foram obtidos em fluxo nos tempos de 3, 7, 10, 14, 18, 26, 34, 42, 50 e 62 min a partir do momento em que se inicia a reação, cada espectro de LF-¹H NMR foi aplicado um único pulso de RF de 90°, com pausa no fluxo de 10 s antes da aquisição para a estabilização dos prótons presentes, enquanto que os espectros de NIR foi em fluxo contínuo com 60 scans, 16 varreduras. A representação do sistema em fluxo da reação de transesterificação é mostrada na Figura 3.2 e Figura 3.3.

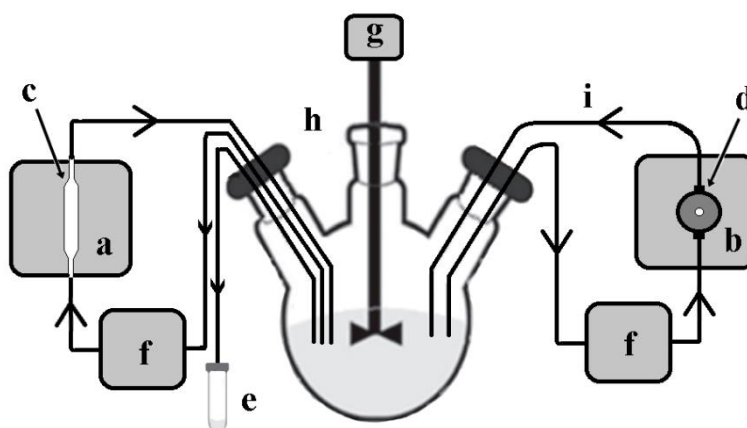


Figura 3.2 - Representação sistemática da reação de transesterificação: (a) Espectrômetro LF-¹H NMR. (b) Espectrômetro NIR; (c) Tubo de vidro para análise em fluxo LF-¹H NMR; (d) Cella de vidro para análise em fluxo NIR; (e) Alíquotas de amostra para análise de HF-¹H NMR; (f) Bomba peristáltica; (g) Agitador magnético; (h) Reator; (i) Tubos de Teflon.



Figura 3.3 - Sistema para análise da reação de transesterificação. (a) LF- ^1H NMR; (b) Reator; (c) NIR.

Alíquotas de 15 mL da amostra foram retiradas durante a reação com o auxílio de uma pipeta volumétrica no mesmo tempo da aquisição dos espectros de LF- ^1H NMR e NIR para a posterior realização da análise de HF- ^1H NMR. As alíquotas foram inseridas em tubos falcon contendo 1,5 mL de ácido acético glacial para a neutralização do NaOH presente, que foi utilizado como catalisador na reação. Posteriormente foram homogeneizadas e realizadas três lavagens com água destilada, em cada lavagem utilizou-se 50 mL de água destilada e então centrifugadas por 7 min a 2300 rpm em temperatura ambiente. Após a realização da lavagem e centrifugação, a fase orgânica (sobrenadante) foi armazenada em outro tubo, que após as três lavagens foram secas em sulfato de sódio anidro e centrifugadas por 10 min a 4000 rpm para a posterior análise de HF- ^1H NMR.

3.3.2. Aquisição dos Espectros de ^1H NMR de Alto Campo

Para a aquisição dos espectros de HF- ^1H NMR, as condições do equipamento são as mesmas citadas no capítulo 2, mas utilizando 50 μL de amostra dissolvidas em 500 μL de CDCl_3 com TMS.

3.3.3. Aquisição dos Espectros de LF-¹H NMR e NIR

Para a aquisição dos espectros de LF-¹H NMR, as condições do equipamento são as mesmas citadas no capítulo 2.

Os espectros NIR foram adquiridos através do espectrofotômetro de bancada (ABB Bomem, modelo MB160D) em uma faixa espectral de 4000 a 140000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.4. Calibração Multivariada

Os modelos de calibração PLSR das reações de transesterificação em diferentes concentrações foram construídas para as duas técnicas analíticas LF-¹H NMR e NIR no qual empregou-se como a matriz de dados **X** e as taxas de conversões estabelecidas previamente por NMR de alto campo como referência, como vetor **Y**. Os modelos construídos foram realizados similarmente ao citado acima, empregando 42 amostras de calibração e 18 amostras para validação externa através do algoritmo *Kennard-Stone*.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. Determinação de MG, DG, TG e FAME no NMR de alto campo

A seleção das áreas de integração representadas por cada produto e subprodutos sendo eles 1-MG, 2-MG, 1,2-DG, 1,3-DG, TG e FAME, foram realizadas por uma rotina no Matlab. Baseado no estudo de Nieva-Echevarria *et al.* 2014, as seleções das faixas das integrais são apresentadas na Tabela 3.1 e na Figura 3.4.

Para estudo qualitativo da reação de transesterificação foram determinadas as regiões espectrais de HF-¹H NMR de cada composto, sendo eles iniciais, intermediários e finais. Os sinais espectrais de HF-¹H NMR para reagentes e produtos apresentam sinais específicos, mas com sobreposição. O TG apresenta sinal em **I** proveniente do de ¹H do esqueleto glicerol com sobreposição dos sinais em **H** do 1-MG, **G** do 1,3-DG e **J** do 1,2-DG. Enquanto para o FAME apresenta sinal espectral específico em **C** proveniente do grupo metílico do FAME que também demonstra sobreposição com os sinais espectrais em **B** do 1-MG e **D** do 1,2-DG.

Para os compostos intermediários, primeiramente determinou-se 1,2-DG que apresentou sinal em **D**, **J** e **L** provenientes do ¹H da cadeia de grupo glicerol, mas nas regiões **D** e **J** há sobreposição de picos com **B**, **H** que são sinais do 1-MG, o **G** do 1,3-DG e **I** do TG. Enquanto o 1,3 – DG apesar da sua pouca formação, pôde-se provar a presença de sinais característicos em **G** também proveniente do ¹H da cadeia de grupo glicerol, mas com sobreposição nas regiões **H** sinais do 1-MG, **I** do TG e **J** do 1,2-DG. E 1,2-DG que apresentou ¹H do esqueleto glicerol com sinais específicos em **E** e **K** não havendo sobreposição de sinais, facilitando sua quantificação. Da mesma maneira para o 1-MG, apresentando sinais de ¹H do esqueleto glicerol com sinais específicos em **B**, **F** e **H**, mas nas regiões **B** e **H** há sobreposição dos sinais **D** e **J** do 1,2-DG, **G** do 1,3-DG, **I** do TG e **C** do FAME.

Tabela 3.1 - Atribuições de deslocamento químico e multiplicidade dos sinais de HF-¹H NMR em CDCl₃ dos principais ¹H dos constituintes da reação de transesterificação.

Sinal	Deslocamento		Multiplicidade	Grupo funcional		Faixa de integração	de δ
	químico (ppm)	δ		Tipo de prótons	Composto		
A ₁	2,26 – 2,36		dt	– OCO – <u>CH</u> ₂ –	Grupos acil em TG		
	2,33		m	– OCO – <u>CH</u> ₂ –	Grupos acil em 1,2–DG		
	2,35		t	– OCO – <u>CH</u> ₂ –, – COOH – <u>CH</u> ₂ –	Grupos acil em 1,3–DG and 1–MG	2,247 – 2,389	
	2,38		t	– OCO – <u>CH</u> ₂ –	Grupos acil em 2–MG		
B	3,65		ddd	ROCH ₂ – CHO – <u>CH</u> ₂ OH	Grupo glicerol em 1–MG	–	
C	3,67		s	RCOO – <u>CH</u> ₃	Grupo metil em FAME	3,550 – 3,781	
D	3,73		m ^a	ROCH ₂ – CH(OR') – <u>CH</u> ₂ OH	Grupo glicerol em 1,2–DG	–	
E	3,84		m ^a	HO <u>CH</u> ₂ – CH(OR) – <u>CH</u> ₂ OH	Grupo glicerol em 2–MG	3,817 – 3,852	
F	3,94		m	ROCH ₂ – <u>CH</u> OH – CH ₂ OH	Grupo glicerol em 1–MG	3,893 – 3,990	
G	4,05–4,21		m	RO <u>CH</u> ₂ – <u>CH</u> OH – <u>CH</u> ₂ OR'	Grupo glicerol em 1,3–DG	4,041 – 4,380	
H	4,18		ddd	RO <u>CH</u> ₂ – CHO – CH ₂ OH	Grupo glicerol em 1–MG	–	
I	4,22		dd, dd	RO <u>CH</u> ₂ – CH(OR') – <u>CH</u> ₂ OR''	Grupo glicerol em TG	4,219 – 4,380	
J	4,28		ddd	RO <u>CH</u> ₂ – CH(OR') – CH ₂ OH	Grupo glicerol em 1,2–DG	–	
K	4,93		m	HOCH ₂ – CH(OR) – CH ₂ OH	Grupo glicerol em 2–MG	–	
L	5,08		m	ROCH ₂ – <u>CH</u> (OR') – CH ₂ OH	Grupo glicerol em 1,2–DG	5,056 – 5,114	

Adaptada de Nieva–Echevarría *et al.* 2014. Abreviação: t: tripleto; m: multipletto; d: dubleto. ^aEste sinal mostra uma multiplicidade diferente se o espectro é adquirido a partir do composto puro ou participando de mistura. Onde: TG; 1,3–DG; 1–MG; 1,2–DG; 2–MG e FAME.

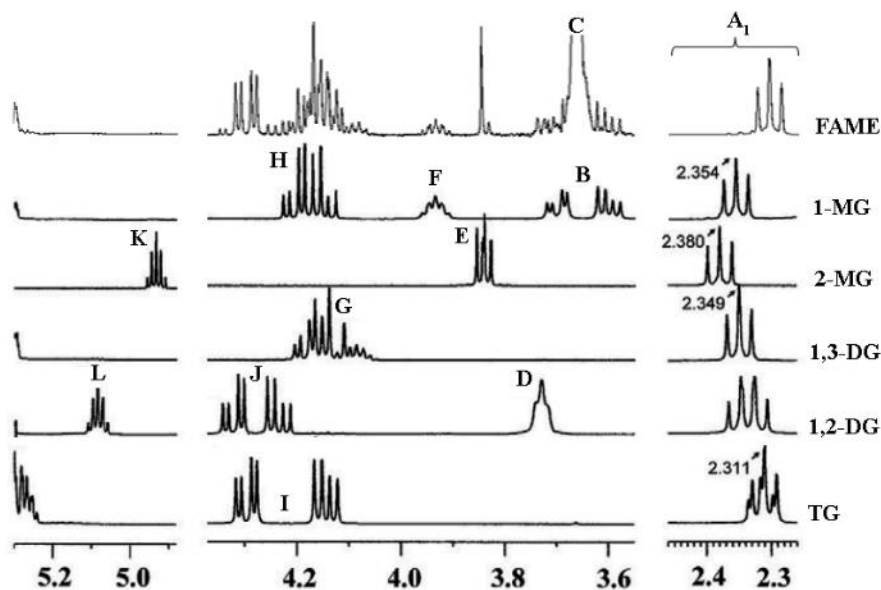


Figura 3.4 - Espectros de ^1H NMR dos padrões de cada composto e do biodiesel: Trilinolenina TG (Linolenato), 1,2-dioleína 1,2-DG (Oleato), 1,3-dilinoleína 1,3-DG (Linoleato), 2-monooleína 2-MG (Oleato), 1-monolinoleína 1-MG (Linoleate) e FAME de óleo de soja. Adaptada de Nieva-Echevarría *et al.* 2014.

Para o estudo quantitativo da reação de transesterificação propõem-se a utilização da porcentagem molar dos diferentes constituintes presentes no biodiesel como descrito por Nieva-Echevarria *et al.* (2014), onde as áreas dos sinais espectrais são proporcionais ao número de ^1H que os geram, logo as equações foram propostas no intuito de encontrar as taxas de conversão para a reação.

Os compostos 2-MG, 1-MG e 1,2-DG apresentam sinais específicos sem sobreposição espectral, determinando as porcentagens molares através das seguintes equações:

$$N_{2\text{-MG}} = 1,5 \times (I_{2\text{-MG}} / I_{\text{Acy}}) \quad 1)$$

$$N_{1\text{-MG}} = 6 \times (I_{1\text{-MG}} / I_{\text{Acy}}) \quad 2)$$

$$N_{1,2\text{-DG}} = 6 \times (I_{1,2\text{-DG}} / I_{\text{Acy}}) \quad 3)$$

onde I é a área integrada do sinal espectral correspondente a cada composto como demonstrando na Tabela 6 e Figura 3.4, que são representados pelas letras **E**, **F** e **L**, respectivamente, enquanto que I_{Acy} é a integração da região de $\delta = 2,247 - 2,389$ ppm correspondente aos grupos acil, indentificado pela letra **A**₁.

O composto TG necessita para a determinação da sua porcentagem molar a utilização de apenas metade do sinal **I** e metade do sinal **J** referente ao 1,2-DG, devido a sobreposição de sinais, como representado na equação a seguir:

$$N_{TG} = 3 \times ((I_{TG} - I_{1,2-DG}) / I_{Acy}) \quad 4)$$

onde I_{TG} representa a área dos sinais de espectro compreendidos entre $\delta = 4,219 - 4,380$ ppm, representados pela soma dos sinais **I** e **J**, e $I_{1,2-DG}$ a área do sinal do pico entre $\delta = 5,056 - 5,114$ ppm do sinal **L**.

A determinação da porcentagem molar do composto 1,3-DG com sinal em **G**, no qual há sobreposição de sinais com **H** do 1-MG, **I** do TG e **J** do 1,2-DG, tem-se a equação seguinte:

$$N_{1,3DG} = 1,2 \times (I_{1,3-DG} - (((2 \times I_{1-MG}) + (2 \times I_{1,2-DG})) + 2 \times (I_{TG} - I_{1,2-DG})) / I_{Acy}) \quad 5)$$

onde $I_{1,3-DG}$ representa a área dos sinais de espectro compreendidos entre $\delta = 4,041 - 4,380$ ppm, no qual são representados pela soma dos sinais **G**, **H**, **I** e **J**; I_{1-MG} a área do sinal do pico entre $\delta = 3,893 - 3,990$ ppm do sinal **F**; $I_{1,2-DG}$ a área do sinal do pico entre $\delta = 5,056 - 5,114$ ppm do sinal **L** e I_{TG} a área do sinal do pico entre $\delta = 4,219 - 4,380$ ppm do sinal **I**.

A determinação da porcentagem molar de FAME com sinal **C** do FAME com a sobreposição dos sinais **B** do 1-MG e **D** do 1,2-DG pode ser obtido pela seguinte equação:

$$N_{FAME} = 0,67 \times (I_{FAME} - ((2 \times I_{1-MG}) + (2 \times I_{1,2-DG})) / I_{Acy}) \quad 6)$$

onde I_{FAME} representa a área dos sinais de espectro na faixa entre $\delta = 3,550 - 3,781$ ppm, representados pela soma dos sinais **B**, **C** e **D**; I_{1-MG} representa a área do sinal do pico entre $\delta = 3,893 - 3,990$ ppm do sinal **F** e $I_{1,2-DG}$ a área do sinal do pico entre $\delta = 5,056 - 5,114$ ppm do sinal **L**.

Através da determinação das percentagens molares dos glicerídeos e FAME foi possível obter o número total de moles de diferentes moléculas (N_T) na amostra, que é determinado pela soma dos moles de todos os diferentes compostos presentes, nos quais todos os termos possuem a mesma constante de proporcionalidade, sendo possível determinar a percentagem molar individualmente utilizando a seguinte equação adaptada de Nieva–Echevarría *et al.* 2014:

$$N_T = N_{TG} + N_{1,3-DG} + N_{1,2-DG} + N_{2-MG} + N_{1-MG} + N_{FAME}$$

7)

Através dos espectros adquiridos de HF-¹H NMR da reação de transesterificação do biodiesel demonstrado na Figura 3.4, foi possível observar a formação da FAME no sinal **C** referente ao grupo metílico FAME e o decaimento do sinal em **I** referente ao TG e as áreas dos compostos intermediários sendo eles monoglicerídeos e diglicerídeos são relativamente pequenas, nota-se que não é observado sinal do glicerol, devido às lavagens com água realizadas nas amostras da mistura reacional previamente às análises por NMR de alto campo.

O estudo cinético da reação de transesterificação do biodiesel através das equações propostas pelos espectros de HF-¹H NMR, foram realizadas em triplicata e, assim gerado médias para as diferentes concentrações de catalisador (0,5% e 0,75%), apresentadas na Figura 3.5. Nesta Figura pode-se observar que em etapas iniciais da reação, etapa lenta, de **(a)** e **(c)** nos tempos de 0 a 15 min e de **(b)** e **(d)** nos tempos de 0 a 5 min sendo praticamente constante a concentração de cada composto. A partir do tempo de 15 min para **(a)** e **(c)** e no tempo de 5 min para **(b)** e **(d)** foi possível a observação da cinética da reação, etapa rápida e nos tempos de 62 min e 50 min para as reações **(a)**, **(c)** e **(b)**, **(d)** respectivamente a reação entra em equilíbrio [8].

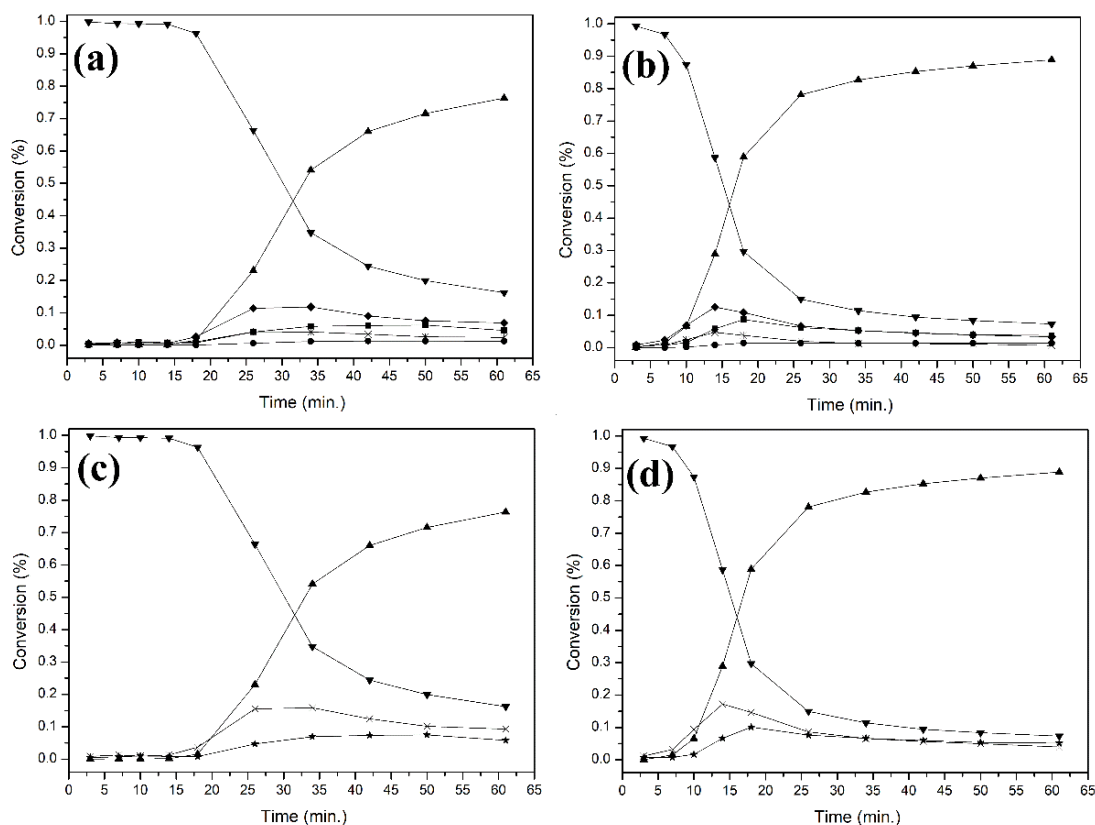


Figura 3.5 - Perfil cinético médio das reações de transesterificação obtidos por HF- ^1H NMR empregando 0,50% (a) (c) e 0,75% (b) (d) de NaOH. Onde: ▼ TG, ◆ 1,3-DG, * 1,2-DG, × DG total, ● 2-MG, ■ 1-MG, ★ MG total e ▲ FAME.

3.4.2. Calibração Multivariada

A fim de avaliar a aplicação das técnicas espectroscópicas LF- ^1H NMR e NIR na determinação das taxas de conversões de 1-MG, 2-M, MG total, 1,2-DG, 1,3-DG, DG total, TG e FAME pré-determinadas utilizando os espectros de HF- ^1H NMR, para isso foi realizado no conjunto amostral a subdivisão das amostras em calibração e validação externa (70% e 30%, respectivamente) através do algoritmo *Kennard-Stone*.

Tabela 3.2 – Melhores resultados para as etapas de calibração e validação dos modelos PLS desenvolvidos para previsão dos compostos da reação de transesterificação por LF-¹H NMR e NIR.

Parâmetro	LV	RMSECV	RMSEC	RMSEP	R ² _{cv}	R ² _{pred}	Range
1–MG ¹	2	0,0130	0,0105	0,0085	0,8404	0,9206	
1–MG ²	3	0,0121	0,0096	0,0084	0,8409	0,9206	0,0000 – 0,0901
2–MG ¹	4	0,0016	0,0010	0,0008	0,9737	0,9853	
2–MG ²	1	0,0029	0,0027	0,0018	0,8042	0,9661	0,0000 – 0,1049
MG–total ¹	3	0,0139	0,0103	0,0093	0,8946	0,9365	
MG–total ²	3	0,0144	0,0116	0,0092	0,8493	0,9371	0,0004 – 0,1497
1,2–DG ¹	2	0,0128	0,0092	0,0038	0,6231	0,9169	
1,2–DG ²	10	0,0063	0,0035	0,0046	0,9406	0,9203	0,0016 – 0,0542
1,3–DG ¹	3	0,0384	0,0239	0,0085	0,6610	0,9687	
1,3–DG ²	10	0,0124	0,0066	0,0110	0,9729	0,9357	0,0022 – 0,1355
DG–total ¹	3	0,0513	0,0323	0,0115	0,6639	0,9649	
DG–total ²	10	0,0180	0,0094	0,0148	0,9696	0,9378	0,0058 – 0,1798
TG ¹	4	0,0662	0,0424	0,0369	0,9867	0,9942	
TG ²	7	0,1418	0,0506	0,0490	0,9821	0,9853	0,0706 – 1,0025
FAME ¹	3	0,0624	0,0492	0,0551	0,9800	0,9910	
FAME ²	7	0,1289	0,0506	0,0469	0,9798	0,9848	0,0000 – 0,9008

¹LF-¹H NMR; ²NIR; LV- Variáveis Latentes (do inglês, *Latent Variable*); **RMSECV** - Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (do inglês, *Root-mean-square error of the cross-validation*); **RMSEC** - Raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (do inglês, *Root-mean-square error of the calibration*); **RMSEP** - Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (do inglês, *Root-mean-square error of the prediction*); **R²_{cv}** - Coeficiente de correlação da validação cruzada; **R²_{pred}** - Coeficiente de correlação da predição; **Range** - Valores inferiores e superiores encontrados para o parâmetro de interesse no conjunto de amostras.

As figuras de mérito gerados pelos modelos de PLSR foram desenvolvidos e otimizados como mostra a Figura 3.6 e Figura 3.7, contribuindo para os valores de RMSEP para LF-¹H NMR e NIR, variaram de 0,0008 – 0,0551 e 0,0018-0,0490, respectivamente referentes aos compostos da reação, os maiores valores de RMSEP são de TG e FAME.

Os valores de R^2_{pred} foram superiores a 0,91 e de R^2_{cv} superiores a 0,62, sendo a segunda figura de mérito os valores atribuídos aos diglicerídeos para LF-¹H NMR e NIR. Os modelos de calibração PLS para LF-¹H NMR apresentaram valores maiores de R^2_{pred} para praticamente todos os compostos, demonstrando assim uma técnica mais satisfatória do que encontrado na literatura para o monitoramento on-line da reação.

Para melhor compreensão dos dados obtidos pelos modelos de regressão PLS de cada composto, plotou-se os valores de referência versus os valores previstos e observou-se a dispersão das amostras, portanto a Figura 3.6 corresponde aos espectros de LF-¹H NMR, enquanto que a Figura 3.7 corresponde aos espectros de NIR.

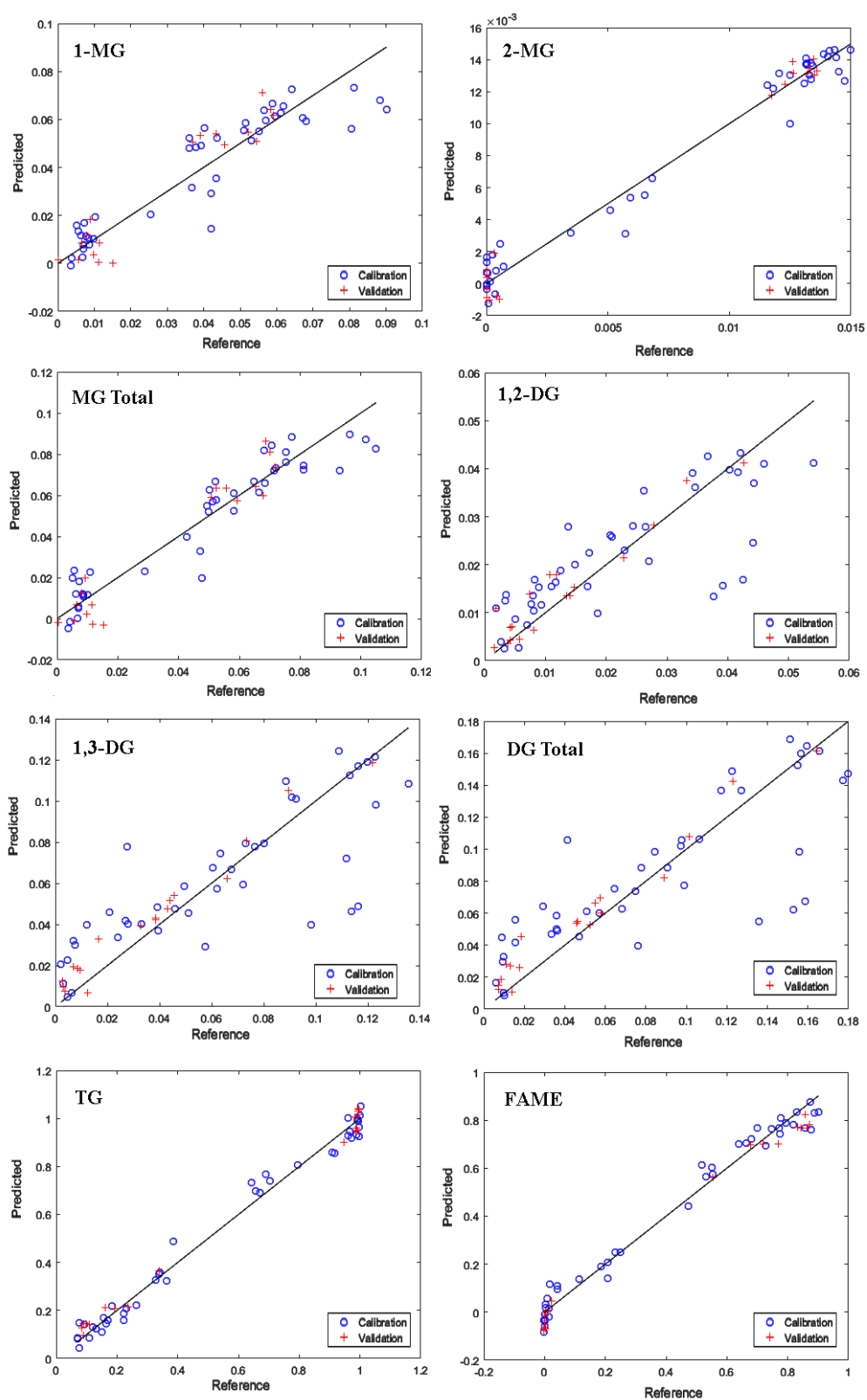


Figura 3.6 - Gráfico dos valores previsto versus referência obtidos com a melhor estratégia de modelagem para o TG, 1,3-DG, 1,2-DG, DG total, 2-MG, 1-MG, MG total e FAME pelas análises $LF^{-1}H$ NMR.

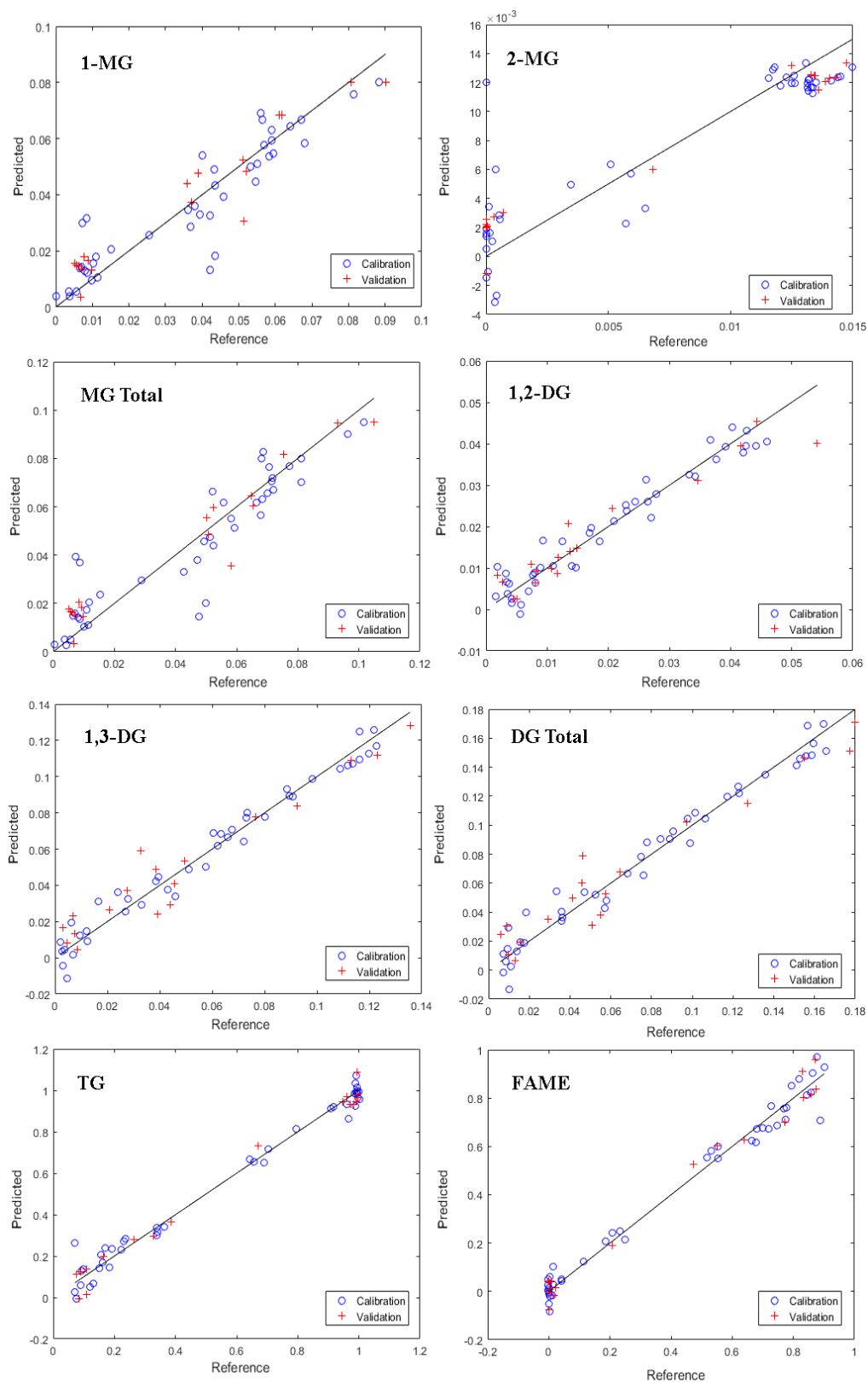


Figura 3.7 - Gráfico dos valores previsto versus referência obtidos com a melhor estratégia de modelagem para o TG, 1,3-DG, 1,2-DG, DG total, 2-MG, 1-MG, MG total e FAME pelas análises NIR.

3.5. CONCLUSÃO

A técnica de LF-¹H NMR mostrou-se uma importante ferramenta para o monitoramento em tempo real da reação de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel, através da determinação de compostos intermediários presentes no meio reacional, além da determinação de FAME e TG. A determinação destes diferentes compostos, em tempo real permite um entendimento mais profundo da cinética da reação e previsão da qualidade do combustível produzido.

Deve-se destacar também que os valores de erro de determinação apresentados pela LF-¹H NMR, em média, são menores que aqueles encontrados para a aplicação da espectroscopia NIR. Esse fato, reafirma o grande potencial que a técnica de LF-¹H NMR apresenta para seu estabelecimento como uma nova ferramenta analítica para o controle de processos.

3.6. REFERÊNCIAS

- [1] ANP, Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em 10 de nov. 2017.
- [2] ANDRADE, T. A.; ERRICO, M.; CHRISTENSEN, K. V. Influence of the reaction conditions on the enzyme catalyzed transesterification of castor oil: A possible step in biodiesel production. **Bioresource Technology**, 243, 366-374, 2017.
- [3] GALEANO, J. D.; MITCHELL, D. A.; KRIEGER, N. Biodiesel production by solvent-free ethanolysis of palm oil catalyzed by fermented solids containing lipases of *Burkholderia contaminans*. **Biochemical Engineering Journal**, 127, 77-86, 2017.
- [4] ANP, Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/combustiveis/biodiesel>. Acesso em 10 de nov. 2017.
- [5] AMINI, Z.; ILHAM, Z.; ONG, H. C.; MAZAHARI, H.; CHEN, W. State of the art and prospective of lipase-catalyzes transesterification reaction for biodiesel production. **Energy Conversion and Maganetement**, 141, 339-353, 2017.
- [6] KATRE, G.; RASKAR, S.; ZINJARDE, S. KUMAR, V. R.; KULKARNI, B. D.; RAVIKUMAR, A. Optimization of the *in situ* transesterification step for biodiesel production using biomass of *Yarrowia lipolytica* NCIM 3589 grown on waste cooking oil. **Energy**, 142, 944-952, 2018.
- [7] BUOSI, G. M.; SILVA, E. T.; SPACINO, K.; SILVA, L. R. C.; FERREIRA, B. A. D.; BORSATO D. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants. **Fuel**, 181, 759–764, 2016.
- [8] NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Biocatalysis** Articles, 74, 11, 1457-1463, 1997.
- [9] CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of Fatty acid methyl esters by Hplc-uv and GC-FID. **J. Braz. Chem. Soc.** 23, 4, 763-769, 2012.
- [10] KUMAR, R.; BANSAL, V.; TIWARI, A. K.; SHARMA, MEETA; PURI, S.K. PATEL, M. B.; SARPAL, A. S. Estimation of glycerides and free Fatty acid in oils extracted from various seeds from the Indian region by NMR spectroscopy. **J. AM. Oil Chem. Soc.** 88, 1675-1685, 2011.
- [11] NIEVA–ECHEVARRÍA, B.; GOICOECHEA, E.; MANZANOS, M. J.; GUILLÉN, M. D. A. method based on ¹H NMR spectral data useful to evaluate the hydrolysis level in complex lipid mixtures. **Food Research International**. 66, 379–387, 2014.

CONCLUSÃO GERAL

Os espectrômetros LF-¹H NMR e NIR de bancada utilizados mostraram-se ótimas ferramentas analíticas devido a rápida aquisição dos espectros (cerca de 10 segundos), a não necessidade de pré-tratamento das amostras e uso de reagentes fez com abrangessem o maior uso para diferentes aplicabilidades, como para a determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina e como para o monitoramento em tempo real da reação de transesterificação do biodiesel.

Para a determinação dos parâmetros de gasolina observou-se que os erros adquiridos por LF-¹H NMR demonstraram-se menor que os erros estabelecidos pela norma, enquanto que para a reação de transesterificação do biodiesel, comparou-se a técnicas LF-¹H NMR e NIR demonstrando-se novamente que a técnica LF-¹H NMR apresenta erros menores.

Concluiu-se que a técnica LF-¹H NMR além de apresentar menor custo de análise, menor tempo de aquisição dos espectros apresenta-se como um instrumento analítico bastante preciso e robusto dando ênfase na sua maior aplicabilidade.