



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNA MARIA ELIAS PEREIRA

**VALIDAÇÃO DE UM DESTILADOR DE GASOLINA
SEMIAUTOMÁTICO ACOPLADO A UM
ESPECTROFOTÔMETRO NIR PARA CONTROLE DE
QUALIDADE DA GASOLINA**

Londrina
2019

BRUNA MARIA ELIAS PEREIRA

**VALIDAÇÃO DE UM DESTILADOR DE GASOLINA
SEMIAUTOMÁTICO ACOPLADO A UM
ESPECTROFOTÔMETRO NIR PARA CONTROLE DE
QUALIDADE DA GASOLINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em 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
2019

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

P436 Pereira, Bruna Maria Elias.
Validação de um destilador de gasolina semiautomático acoplado a um espectrofotômetro NIR para controle de qualidade da gasolina / Bruna Maria Elias Pereira. - Londrina, 2019.
45 f.

Orientador: Killner Mario Henrique Montazzolli.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Gasolina - Tese. 2. Destilação - Tese. 3. NIR - Tese. I. Mario Henrique Montazzolli, Killner. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

BRUNA MARIA ELIAS PEREIRA

**VALIDAÇÃO DE UM DESTILADOR DE GASOLINA SEMIAUTOMÁTICO
ACOPLADO A UM ESPECTROFOTÔMETRO NIR PARA CONTROLE DE
QUALIDADE DA GASOLINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em 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 Killner
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Paulo Henrique de Março
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 17 de maio de 2019.

*Dedico esse trabalho ao meu companheiro e amigo Thiago, e a minha melhor amiga, minha mãe e, ao meu pai, que não está mais entre nós, por todo o carinho, apoio e compreensão
Obrigada!*

AGRADECIMENTOS

Quero começar primeiramente agradecendo a Deus que, esteve comigo em todos os momentos, me revestindo de força para que eu chegasse até aqui. Por Ele ter confiado em mim quando até mesmo eu duvidei. Mesmo sem merecer, sua graça me alcançou e me esvaziou de vocabulário que fizesse jus ao meu sentimento de gratidão.

Ao Prof. Dr. Mário Henrique Montazzolli Killner, pelo acolhimento, atenção e pelas contribuições imprescindíveis para todo o desenvolvimento do meu trabalho. Professor, o senhor tem a minha admiração por ser um homem competente e profissional! Muito Obrigada por tudo, Deus te abençoe!

Ao meu coorientador Dr. Tiago Varão Silvia, pela paciência, atenção e todas as contribuições que foram essenciais para o desenvolvimento do meu trabalho. Dr. Tiago, o senhor ganhou a minha admiração por ser essa pessoa maravilhosa! Muito obrigada por tudo, Deus te abençoe!

À pessoa que eu mais amo na vida, minha mãe Maria Ivone Pereira, que enfrentou todo tipo de adversidade para que hoje eu concluísse mais essa etapa da minha vida! Obrigado por tudo que fez por mim, mamãe! Meu desejo é honrar todos seus esforços e ver seu sorriso de orgulho!

Ao meu companheiro e amigo, Thiago de Souza Pinto, por ser esse presente na minha vida, que dá sentido às minhas lutas e anseios! O ser humano lindo que você é me faz uma pessoa muito orgulhosa! Obrigada, meu companheiro! Eu te amo muito!

A uma pessoa que sinto muita falta, que hoje não está presente fisicamente no mundo, mas com certeza está presente em espírito: Orandi Elias Pereira (meu pai). Muito obrigada por tudo, Deus cuide do senhor.

Aos integrantes do grupo de pesquisa, Bruna Giovana, Diego, Gabriel, Leticia, pela amizade, companheirismo, por toda ajuda e colaboração que foram essenciais para a execução deste trabalho.

Ao meu amigo Max e minhas amigas Aline e Juliana, por serem a minha injeção diária de amor, companheirismo, fraternidade e empatia! São vocês certamente os

responsáveis por eu me sentir essa pessoa mais feliz do mundo! Nada do que eu escrevesse aqui seria capaz de expressar exatamente o quão grata sou por tê-los ao meu lado! Amo muito vocês!

Meu amor infinito e minha gratidão eterna a todos!

PEREIRA, Bruna Maria Elias. 2019. **Validação de um destilador de gasolina semiautomático acoplado a um espectrofotômetro NIR para controle de qualidade da gasolina.** 2019. 45 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

A gasolina é um dos combustíveis mais utilizados em todo o mundo. Devido a essa alta demanda, atividades ilícitas de adulteração da mesma visando aumento da lucratividade na sua comercialização são, infelizmente, uma constante no cenário nacional. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta a validação de um destilador semiautomático de baixo custo, construído no laboratório, acoplado a um espectrofotômetro NIR, para a determinação de parâmetros de qualidade de gasolina automotiva e discriminação de amostras de gasolina adulterada. O desempenho do instrumento desenvolvido foi também avaliado frente a um destilador atmosférico comercial e, através de análise estatística concluiu-se que ambos apresenta similaridade estatística a nível de 95% para 40 amostras comerciais estudadas. O instrumento desenvolvido quando empregado na avaliação de amostras de gasolina adulteradas com Tinner, águarras, tolueno e etanol também mostrou-se promissor para a discriminação acertiva de amostras adulteradas frente amostras não-adulteradas.

Palavras-chave: Gasolina. Destilação. NIR.

PEREIRA, Bruna Maria Elias. 2019. **Validation of a semiautomatic gasoline distiller coupled to an NIR spectrophotometer for gasoline quality control.** 2019. 45 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

Gasoline is one of the most widely used fuels in the world. Due to this high demand, illicit activities of adulteration of the same aiming increase of the profitability in its commercialization are, unfortunately, a constant in the national scenario. In this context, the present work presents the validation of a low-cost semiautomatic distiller, built in the laboratory, coupled to an NIR spectrophotometer, for the determination of automotive gasoline quality parameters and discrimination of samples of adulterated gasoline. The performance of the developed instrument was also evaluated against a commercial atmospheric distiller and, through statistical analysis, it was concluded that both presented statistical similarity at 95% level for 40 commercial samples studied. The instrument developed when used in the evaluation of gasoline samples adulterated with Tinner, Aguarras, Toluene and Ethanol also proved promising for the accurate discrimination of adulterated samples against unadulterated samples

Keywords: Gasoline. Distillation. NIR.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Imagem do destilador construído no próprio laboratório. Onde: (1) balão de destilação; (2) condensador imerso em banho de gelo; (3) termômetro PT100; (4) válvulas solenoides; (5) Recuperação do destilado; (6) resistência responsável pelo aquecimento da amostra..... 26
- Figura 2** - (a) Espectrofotômetro NIR empregado, após inserção em uma caixa acrílica preta para proteção e suporte do equipamento. (b) Espectrofotômetro interfaceado a um microcomputador para aquisição dos espectros NIR. 27
- Figura 3** - Espectros NIR das 40 amostras de gasolina comercial cedidas pelo laboratório de referência. Toda a faixa espectral de trabalho do instrumento é mostrada.. 32
- Figura 4** - Espectros NIR obtidos para as frações de destilação de uma amostra de gasolina comercial. 32
- Figura 5** - Espectros NIR obtidos para as frações de destilação de uma amostra de gasolina comercial.. 34
- Figura 6** - Resultados da análise das componentes principais (PC1xPC2): (A) Gráfico de scores, onde os grupos são apresentados da seguinte forma: T10-quadrados pretos, T20-círculos vermelhos, T30-triângulos azuis, T40-triângulos rosas, T50- retângulos verdes, T60-triângulos azuis escuros, T70-triângulos roxos, T80-círculos roxos e T90-estrelas vermelhas; (B) loadings..... 35
- Figura 7** - Gráficos dos valores previstos Vs valores de referência para as temperaturas de destilação determinadas com o modelo PLS desenvolvido. Onde (a) calibração e (b) validação.. 38
- Figura 8** - Espectros NIR dos cortes de destilação de 20 amostras pertencentes ao conjunto amostral após pré-processamento (SNV, 1a Derivada e Centrado na Média) 40
- Figura 9** - Resultados da análise das componentes principais (PC1xPC2): () Gráfico de scores, onde os grupos são apresentados da seguinte forma: Aguardante-quadrados pretos, Tolueno-círculos vermelhos, Tinner-triângulos azuis, Etanol-triângulos rosas.(B) loadings. 41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Destilação típica e faixa de números de carbono de produtos petrolíferos.	18
Tabela 2 - Composição das amostras adulteradas.	25
Tabela 3 - Composição das amostras adulteradas.	30
Tabela 4 - Figuras de mérito para o modelo PLS desenvolvido para a Temperatura de destilação.....	37
Tabela 5 - Figuras de mérito para o modelo PLS desenvolvido para a massa específica.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, American Society for Testing and Materials)
CG	Cromatografia gasosa
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GA	Algoritmos Gênetico (do inglês, Genetic Algorithms)
CG-MS	Cromatografia Gasosa à Espectroscopia de Massa (do inglês, Gas Chromatography to Mass Spectroscopy)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, High Performance Liquid Chromatography)
MIR	Espectroscopia de infravermelho médio (do inglês, Medium Infrared Spectroscopy)
MOM	Número de Octanos do Motor (do inglês, Motor Octane Number)
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo (do inglês, Near Infrared Spectroscopy)
PCA	Análise de Componentes Principais (do inglês, Principal Components Analysis)
PLS-DA	Mínimos Quadrados Parciais Analise Discriminante (do inglês, Partial Least Squares Discriminant Analysis)
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, Partial Least Square Regression)
QA	Controle de qualidade (do inglês, Quality Assurance)
QC	Controle de qualidade (do inglês, Quality Control)
R ²	Coefficiente de Correlação
R ² _c	Coefficiente de correlação da calibração

R ² _v	Coeficiente de correlação da validação
ERA	Erro Absoluto (do inglês, Relative absolute error)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMSEC	Raiz quadrada do erro quadrático de calibração (do inglês, Root Mean Square Error of Calibration)
RMSEP	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão (do inglês, Root Mean Squares Error of Prediction)
RON	Número de Octano de Pesquisa (do inglês, Research Octane Number)
SIMCA	Modelagem Independente de Solft de Analogia de Classe (do inglês, Solft Independent Modeling of Class Analogy)
SVM	Máquinas de Vetor de Suporte (do inglês, Support Vector Machines)
T10	Temperatura de destilação com 10% de volume recuperado
T20	Temperatura de destilação com 20% de volume recuperado
T30	Temperatura de destilação com 30% de volume recuperado
T40	Temperatura de destilação com 40% de volume recuperado
T50	Temperatura de destilação com 50% de volume recuperado
T60	Temperatura de destilação com 60% de volume recuperado
T70	Temperatura de destilação com 70% de volume recuperado
T80	Temperatura de destilação com 80% de volume recuperado
T90	Temperatura de destilação com 90% de volume recuperado
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Gasolina	16
1.2	Destilação da Gasolina.....	16
1.3	Métodos Empregados no Controle da Qualidade da Gasolina Automotiva.....	18
2	OBJETIVOS	23
3	MATERIAS E MÉTODOS	24
3.1	Amostras de Gasolina	24
3.2	Sistema de Destilação e Aquisição dos Espectros NIR	25
3.3	Procedimento de Destilação com o destilador Semiautomático Desenvolvido	28
3.4	Aquisição dos Espectros NIR para as Amostras de Gasolina Destiladas	28
3.5	Métodos Quimiométricos de Análise	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	Destilação	30
4.2	Avaliação dos Espectros NIR para as Amostras de Gasolina	31
4.3	Avaliação da Instrumentação Desenvolvida na Discriminação de Amostras De Gasolina Adulterada	39
5	CONCLUSÕES	42
6	REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é essencialmente um combustível fóssil composto por uma mistura de substâncias oleosas e inflamáveis. Também, um líquido viscoso a temperatura ambiente e menos denso do que a água, formado por uma mistura complexa de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos que, em sua maioria, são compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, originário da decomposição de animais e vegetais ao longo de milhões de anos (FALLA et al., 2006; GARY; HANDWERK, 2001).

Uma vez que o petróleo é constituído por uma mistura de compostos orgânicos, as refinarias de petróleo realizam um processo de separação dessas substâncias, convertendo por meio de combinações de processos físicos e químicos o petróleo bruto em seus derivados (YOUNG, 2006).

Sua composição principal é distribuída entre carbono (85-90%), hidrogênio (10-14%), enxofre (0,2-3%), nitrogênio (<0,1-2%), oxigênio (1-1,5%) e elementos metálicos (níquel, vanádio, arsênio, chumbo e outros). A refinaria de petróleo é responsável por produzir diferentes tipos de combustíveis como: gás liquefeito de petróleo, gasolina, combustível de aviação, querosene, diesel, lubrificantes, ceras e asfalto (BHANU; PANKAJ, 2017).

Devido ao impulsionamento do consumo de combustíveis fósseis, as necessidades energéticas estão aumentando rapidamente no mundo em desenvolvimento. No entanto, os combustíveis de hidrocarbonetos necessitam cumprir determinados requisitos mínimos de qualidade antes de serem fornecidos ao mercado consumidor. Esses requisitos são regulados geralmente por agências nacionais pertencentes a cada mercado.

O não cumprimento da especificação padrão, ou seja, a introdução ilegal de qualquer substância diferente em qualquer produto é considerada uma adulteração. Em países em processo de desenvolvimento é notório o consumo desenfreado de combustíveis automotivos como gasolina e diesel, culminando, geralmente, em uma diminuição da qualidade de tais combustíveis.

Adulterações, de forma geral, são prejudiciais para o desempenho do automóvel, pois podem resultar em danos/desgastes às suas peças e o mau funcionamento do motor, além de aumentarem as emissões veiculares tóxicas, prejudicando assim o meio ambiente e os seres vivos.

Além dos danos já citados, podemos acrescentar que tais adulterações causam também impactos negativos nas políticas tributárias dos governos, devido à evasão de divisas, crimes ambientais e de saúde pública. Na grande maioria das vezes, essas adulterações para a gasolina são feitas com etanol, nafta, querosene, diesel e outros solventes de menor custo (GEDIK, 2015).

As emissões causadas pelos escapamentos dos automóveis são uma fonte importante de poluentes nocivos liberados na atmosfera. Estes incluem gases tóxicos e algumas partículas associadas aos perigos para a saúde de seres vivos e do meio ambiente. A deterioração e o agravamento da qualidade do ar derivam-se de vários fatores, como o congestionamento do tráfego, falta de estradas adequadas, mas em particular a adulteração dos combustíveis (KANAUJIA et al., 2015).

1.1 Gasolina

A gasolina é um combustível de composição complexa, formada em sua maior parte por hidrocarbonetos saturados, olefínicos, aromáticos e, em menor quantidade, de substâncias que em sua fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Destaca-se também que em sua composição existem diferentes moléculas de hidrocarbonetos que apresentam de 5 a 13 átomos de carbono e ponto de ebulição entre 35°C e 220°C (BORSATO et al., 2009).

Em sua origem, a gasolina era um subproduto que não era de interesse da indústria de refinamento de petróleo. As refinarias descartavam toda a gasolina obtida, pois seu principal interesse era o querosene. Entretanto, com o aumento dos motores à combustão, esta foi eleita como a melhor opção como combustível, devido a algumas de suas características como: alta energia de combustão, alta volatilidade e sua alta taxa de compressibilidade (SCAFI, 2005).

1.2 Destilação da Gasolina

Nos dias atuais, monitoramento da qualidade da gasolina comercializada é realizado, principalmente, pelo ensaio de destilação. Neste ensaio, uma amostra de 100 mL de gasolina é destilada e as temperaturas correspondentes à recuperação em volume do destilado são registradas. Estas temperaturas devem obedecer às normas vigentes, específicas para cada país. Na **Tabela 1** encontram-se as faixas de destilação para diferentes compostos do petróleo.

Apesar de seu amplo uso, o método de destilação, quando empregado sem nenhuma outra técnica analítica de apoio, não é suficiente para determinar

adulterações mais sofisticadas, como por exemplo, solventes comuns à gasolina (BHANU; PANKAJ, 2017).

Diante do exposto, torna-se indispensável o desenvolvimento de novas metodologias de análise de gasolina mais robustas, a fim de determinarem adulterações empregadas nos dias atuais. (SILVIA et al., 2014).

Tabela 1 - *Destilação típica e faixa de números de carbono de produtos petrolíferos.*

Destilados de petróleo	Faixa de ebulição / faixa de carbono
Gás liquefeito de petróleo	Até 30°C (C 1 - C 4)
Gasolina	30°C a 225°C (C 5 - C 11 ou C 12)
Combustível de aviação	150 a 300°C (C 10 - C 14)
Querosene	140°C a 320°C (C 9 - C 16)
Diesel	180°C - 380°C (C 11 - C 20)
Óleo combustível	216-421°C (C 12 - C 20 ou superior)
Óleo lubrificante	Mais de 400°C (C 25 - C 40, algumas vezes C 25 - C 50)
Cera	Mais de 300°C (> C 17)
Asfalto	Mais de 340°C (> C 20)

Fonte: Adaptado (BHANU; PANKAJ, 2017)

1.3 Métodos Empregados no Controle da Qualidade da Gasolina Automotiva

A fim de apresentar alguns trabalhos que empregam a aplicação de tecnologias mais modernas no monitoramento da qualidade da gasolina automotiva, a presente seção destaca a literatura mais relevante para o tópico.

No trabalho de Silvia e colaboradores, os espectros de infravermelho na região do médio e próximo (MIR, NIR) do resíduo da destilação foram empregados para a classificação de amostras de gasolina adulteradas, apresentando desempenho analítico satisfatório para a função (SILVIA et al., 2014).

A abordagem do estudo utilizando curvas de destilação combinados com os métodos quimiométricos PCA (análise de componentes principais) e PLS-DA (mínimos quadrados parciais análises discriminantes) com a espectroscopia NIR, também forneceram bons resultados para as determinações de gasolinas adulteradas e não adulteradas como demonstrado em (MILANEZ et al., 2016).

Levando-se em conta a necessidade de determinar a qualidade da gasolina utilizada em território nacional, foram examinados os requisitos de um projeto para um analisador de combustível baseado em espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) (SILVIA et al., 2014; ZONTOV et al., 2016).

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica de análise instrumental rápida e não destrutiva. Ela pode ser considerada uma boa alternativa, pois resulta de um alto desempenho nas análises químicas, obtendo um conjunto de dados relevantes da amostra e ao mesmo tempo com o mínimo de preparo da mesma (KOROUI; DOUNEY; BLECKER, 2010).

Para verificação da qualidade intermediária, já é realizado no local, ou seja, no posto de abastecimento, um teste através da medição de densidade do combustível pelo método de hidrômetro (BHANU; PANKAJ, 2017).

Historicamente a qualidade dos combustíveis da gasolina é representada por dois parâmetros como o número de octano de pesquisa (RON) e o número de octanas do motor (MON) (CHONGMING et al., 2017).

O parâmetro de índice do octano MON (Motor Octane Number) analisa a resistência da gasolina a combustão quando o motor está operando em circunstâncias mais leves. Isto acontece em subidas com marcha reduzida e velocidade alta. Já o parâmetro de índice de isoctano pesquisa RON (Research Octane Number) analisa a resistência da gasolina a combustão quando o motor está operando em circunstâncias mais leves, isto acontece em subidas com marcha alta (BORSATO et al., 2009).

Frequentemente é usado para se detectar as adulterações na gasolina a densidade, destilação, número de octano de pesquisa (RON), número de octanas do motor (MON) e a pressão de vapor de Reid. Estas fornecem evidências primárias de adulterações na gasolina, sendo assim, a densidade assegura a uniformidade na distribuição de hidrocarbonetos. Já a variação na pressão de vapor de Reid, indica uma contaminação de adulterantes relativamente voláteis ou não voláteis (SPEIGHT, 2006).

Tem sido estudado a avaliação da densidade, destilação e o número de octano depois da variação da concentração de etanol na gasolina e, usando as amostras brasileiras, foi possível fazer análises por meio de técnicas estatísticas multivariadas e métodos físicos – químicos. Os dados obtidos serviram para

determinar as adulterações em amostras de gasolina comercial em todo o país (BHANU; PANKAJ, 2017).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) oferece uma aplicação limitada no monitoramento de adulteração. Visto que oferece um papel menor na detecção de adulterantes na gasolina, com a determinação de querosene sendo um adulterante utilizado em gasolina através da detecção ultravioleta (UV), os métodos de HPLC estão sendo relatados utilizando cromatografia em fase reversa (BRANDÃO, 2016).

Já uma técnica simples e eficiente para detecção de adulterantes é a cromatografia gasosa (CG), que se constitui em uma técnica que revela informações de nível molecular e seus resultados são inequívocos, especialmente para a gasolina (BHANU; PANKAJ, 2017).

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC X GC) demonstrou nos últimos anos que possui um grande potencial para distinguir misturas complexas, como produtos de petróleo. Assim surgiu uma ferramenta eficiente devido sua melhor resolução resultando em uma alternativa promissora (RUDNEV; BOICHENKO; KARNOZHITSKIY, 2011).

O acoplamento da cromatografia gasosa à espectrometria de massas (GC-MS) tem sido empregado para se obter informações de nível molecular, relacionado aos destilados de petróleo, para identificar solventes na gasolina. A quimiometria e a GC-MS têm trabalhado em conjunto para determinar as adulterações e assim, para uma análise de hidrocarbonetos baseada na espectrometria de massas com baixa resolução para gasolina, a ASTM D2789 é o método de teste padrão utilizado (BHANU; PANKAJ, 2017).

Para a caracterização e adulteração de combustíveis derivados de petróleo, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), tem sido muito utilizada e assim revisada por sua relevância na caracterização de óleos crus e suas misturas. Já para determinação dos teores de carbono aromáticos de óleos derivados de petróleo por espectroscopia de RMN de alta resolução, a norma ASTM D5292 é o método padrão para teste (SILVIA et al., 2011).

Como a ^1H RMN espectroscopia acaba gerando uma grande quantidade de dados, têm-se a necessidade de utilizar uma análise estatística multivariada para poder extrair uma quantidade máxima de informações. Diante disso, pode-se utilizar uma análise de componentes principais (PCA), que é um método que nos permite ter um reconhecimento de padrões não supervisionados do conjunto de dados. A PCA também é utilizada como base para uma análise quimiométrica de modelagem independente suave de analogia de classe (SIMCA). Este é um método estatístico empregado para construir modelos de classificação supervisionada de PCA que são calculados para cada grupo de amostras presentes no banco de dados (PINTO, 2016).

Fornecendo informações importantes sobre as amostras, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem-se demonstrado efetiva para a detecção da adulteração na gasolina juntamente com análise multivariada, onde é possível desenvolver vários métodos de classificação multivariada para adulteração da gasolina. Com mesmo potencial de aplicação destacam-se o NIR e RAMAN (KANAUJIA et al., 2015).

Neste sentido, o presente trabalho propõe a aplicação de um destilador semiautomático, acoplado a um espectrofotômetro NIR, para a determinação rápida de diversos parâmetros de qualidade da gasolina automotiva. A aplicação desse

analisador possibilitaria uma abrangência maior das medidas de fiscalização adotadas hoje no país, de forma a assegurar a qualidade da gasolina automotiva repassada ao consumidor final.

A importância de novos instrumentos que permitem uma fiscalização mais abrangente justifica-se pela atividade de fiscalização insuficiente realizada hoje pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que no primeiro semestre de 2018 avaliou apenas 7146 revendedores de combustível em todo o país, dos quais 1773 (24,8%) apresentaram alguma infração.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a validação de um analisador de destilação atmosférica semiautomático, acoplado a um espectrofotômetro NIR, para a determinação de parâmetros de qualidade de gasolina automotiva.

Na sequência, objetiva-se também sua aplicação no controle rotineiro de qualidade de gasolina, possibilitado pela identificação de combustíveis adulterados segundo as especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Amostras de Gasolina

Ao todo 49 amostras de gasolina comercial foram coletadas na região da cidade de Londrina, estado do Paraná. Estas amostras foram gentilmente cedidas pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível, situado no Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina.

O armazenamento destas amostras consistiu no acondicionamento a 8°C de 100 mL do combustível em frascos âmbar.

Os parâmetros de destilação, massa específica e teor de etanol foram previamente determinados por metodologias de referência pelo Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível antes do recebimento de cada alíquota das amostras cedidas.

A fim de simular a adulteração de gasolina, dez amostras foram sinteticamente geradas no nosso laboratório. Para isso, a uma mistura de 9 gasolinas comuns (denominada pool), conforme a legislação brasileira, foram adicionados adulterantes comuns no cenário nacional: aguarrás, tolueno, tíner e etanol. A Tabela 2 mostra as adulterações realizadas e a percentagem em volume de cada adulterante adicionado ao pool.

Tabela 2 – Composição das amostras adulteradas.

Amostras	Aguarrás (%)	Tolueno(%)	Tíner (%)	Etanol (%)	Pool (%)
AR01	5,00	-	-	-	95,00
AR02	10,00	-	-	-	90,00
AR03	20,00	-	-	-	80,00
AR04	-	10,00	-	-	90,00
AR05	-	20,00	-	-	80,00
TN01	-	-	5,00	-	95,00
TN02	-	-	10,00	-	90,00
TN03	-	-	20,00	-	80,00
TN04	-	-	-	5,00	95,00
TN05	-	-	-	10,00	90,00

Fonte: Autora

3.2 Sistema de Destilação e Aquisição dos Espectros NIR

Todas as amostras cedidas pelo laboratório de combustíveis foram também destiladas em nosso laboratório (Laboratório Thomas Edison de Química Analítica Aplicada – LATE-QAA) pelo destilador semiautomático desenvolvido. Essa destilação ocorre de modo análogo ao ensaio de destilação descrito pela norma ASTM D86.

A **Figura 1** traz imagens do destilador desenvolvido. Para controle do aquecimento e aquisição das temperaturas de destilação foi empregado uma placa

Arduino Mega e um programa computacional desenvolvido também no próprio laboratório.

A placa *Arduino*, foi então interfaceada a um computador pessoal, através de uma interface Serial (9600 bps), para aquisição e registro das temperaturas de destilação. Para os ensaios de destilação no destilador desenvolvido são empregados 30,0 mL das amostras de gasolina.

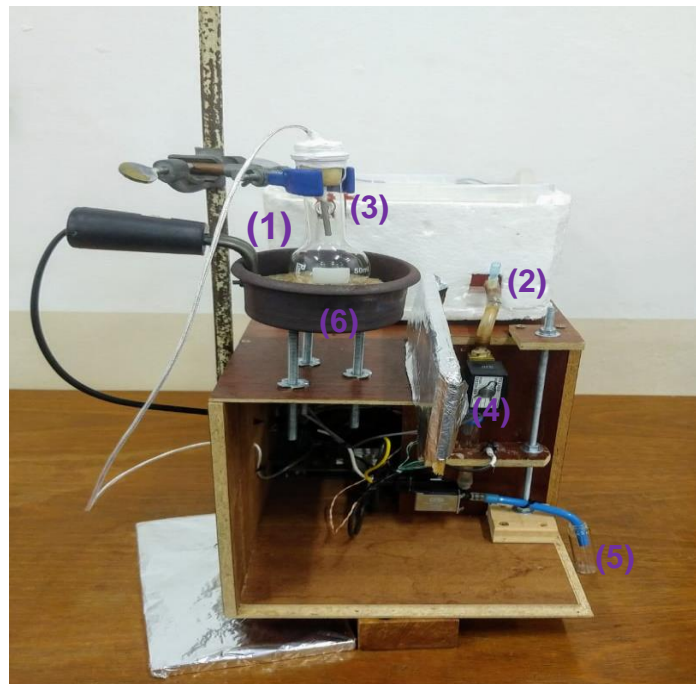


Figura 1 - Imagem do destilador construído no próprio laboratório. Onde: (1) balão de destilação; (2) condensador imerso em banho de gelo; (3) termômetro PT100; (4) válvulas solenoides; (5) Recuperação do destilado; (6) resistência responsável pelo aquecimento da amostra.

Foi também empregado um espectrômetro NIR portátil DLP® NIRscan™ Nano Evaluation Module (Texas Instruments, USA) para aquisição dos espectros NIR das amostras e dos destilados. Este espectrofotômetro é equipado com uma

lâmpada de tungstênio, um microespelho digital DLP2010NIR (DMD), uma rede de difração com detector de elemento único com uma resolução espectral de 10 nm, compreendendo uma janela espectral de 900 a 1700 nm. A **Figura 2** mostra uma imagem do espectrofotômetro empregado.

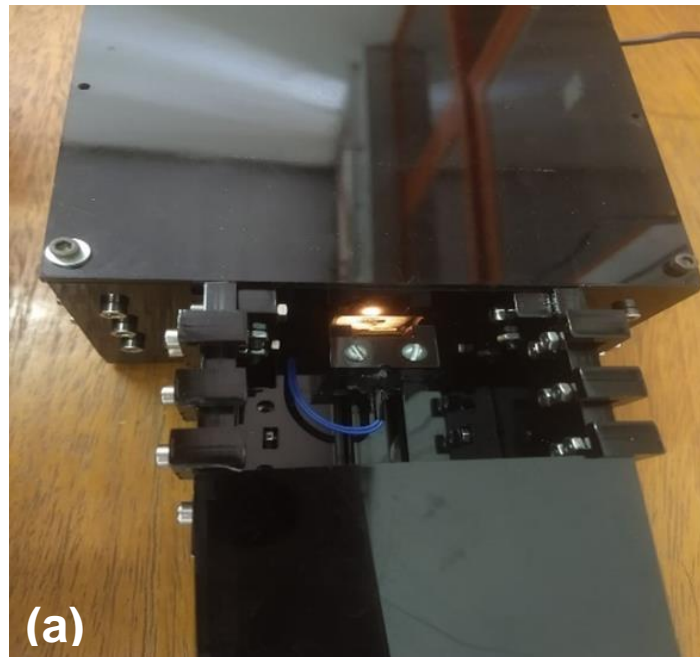


Figura 2 – (a) Espectrofotômetro NIR empregado, após inserção em uma caixa acrílica preta para proteção e suporte do equipamento. (b) Espectrofotômetro interfaceado a um microcomputador para aquisição dos espectros NIR.

3.3. Procedimento de Destilação com o Destilador Semiautomático Desenvolvido

Para a etapa de destilação, 30,0 mL de amostra de gasolina, em temperatura ambiente, foram tomados com auxílio de uma proveta. Em seguida, essa alíquota foi transferida para o balão de destilação de 50,0 mL e então, com a utilização de uma rolha, o balão foi acoplado ao condensador do sistema de destilação da **Figura 1**.

O destilador recolhe automaticamente e de forma discreta alíquotas de 3,0 mL do destilado, através do controle via software das válvulas solenoides do sistema de destilação. Dessa maneira, foram obtidas nove recuperações (T10, T20, T30, T40, T50, T60, T70, T80 e T90) para cada amostra, totalizando 360 alíquotas das 40 amostras estudadas.

3.4 Aquisição dos espectros NIR para as amostras de gasolina Destiladas

Para as aquisições dos espectros NIR, 300 μ L de cada porção de amostra destilada (T10, T20, T30, T40, T50, T60, T70, T80 e T90) foram transferidos para uma cubeta de vidro (caminho ótico de 2,0 mm) e colocadas diretamente no compartimento de amostra do espectrofotômetro NIR (**Figura 2**).

Cada espectro NIR é composto pela média de 20 varreduras sequenciais (*scans*), o que totaliza aproximadamente 5 segundos de tempo total de aquisição de cada espectro neste equipamento.

3.5 Métodos Quimiométricos de Análise

Para os estudos exploratórios dos espectros obtidos para cada fração do destilado foi empregada a Análise de Componentes Principais (PCA), objetivando a distinção das respectivas recuperações das amostras. Previamente, uma etapa de pré-processamento dos dados foi necessária. Essa etapa consistiu na aplicação da Variação Normal Padrão (SNV), 1ª derivada (empregando janela de 15 pontos e polinômio de segunda ordem) e centragem na média dos dados.

Posteriormente, com o pré-processamento definido, foi desenvolvido um modelo de predição de temperatura de destilação e massa específica das amostras por meio da Regressão Múltipla por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

A capacidade preditiva do modelo foi avaliada por meio de figuras de mérito como Erro Médio Quadrado do Conjunto de Calibração (RMSEC), Erro Médio Quadrado do Conjunto de Validação (RMSEP), Erro Absoluto (RAE) e Coeficiente de Determinação (R^2). Para a seleção das amostras de calibração e validação foi empregado o algoritmo Kennard Stone, onde 67% das amostras pertenciam ao conjunto de calibração.

Todos os pré-processamentos dos dados e desenvolvimento do modelo foram feitos nos programas computacionais Matlab, Oringin e WEKA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Destilação

A **Tabela 3** mostra as médias das temperaturas dos diferentes cortes de destilação para o destilador comercial (T1, ensaio realizado no Laboratório de combustíveis) e para o destilador semiautomático desenvolvido (T2).

Tabela 3 - Temperaturas obtidas para as amostras de gasolina e seus respectivos cortes. T1 destilador comercial e T2 destilador proposto.

Cortes	Temperatura °C	
	T1	T2
T10	52,60 ± 2,53	49,70 ± 2,77
T20	57,70 ± 3,23	54,62 ± 3,08
T30	62,42 ± 3,63	59,07 ± 3,62
T40	66,35 ± 3,65	63,01 ± 3,85
T50	69,72 ± 3,28	67,06 ± 3,65
T60	72,47 ± 2,77	69,55 ± 3,07
T70	91,75 ± 24,05	73,30 ± 9,76
T80	126,57 ± 29,65	97,87 ± 26,25
T90	160,37 ± 23,53	136,00 ± 26,00

Fonte: Autora.

De acordo com as temperaturas mostradas na **Tabela 3**, nota-se que os resultados obtidos para ambos destiladores são similares, em especial para recuperações abaixo de T80. Essa hipótese de similaridade entre os resultados dos dois diferentes destiladores foi confirmada estatisticamente pelo teste t-pareado, que evidenciou similaridade estatística a nível de 95%.

A maior discrepância encontrada nos últimos cortes de destilação, entre os dados de T1 e T2, pode estar relacionada com a diferença física entre os termômetros empregados para a determinação da temperatura de destilação. No caso do instrumento comercial emprega-se um termômetro analógico de mercúrio e no instrumento desenvolvido foi empregado uma sonda PT-100, que tem uma inércia maior na resposta rápida de variação de temperatura.

Dessa forma, as temperaturas determinadas pelo destilador desenvolvido, juntamente com as frações destiladas para cada corte (T10 a T90) foram empregadas para o desenvolvimento das etapas seguintes do trabalho.

4.2 Avaliação dos Espectros NIR Para as Amostras de Gasolina

A **Figura 3** mostra os espectros NIR adquiridos com o espectrofotômetro portátil para 20 das 40 amostras de gasolina comercial pertencentes ao conjunto amostral cedidas pelo laboratório de referência.

A gasolina é notadamente conhecida por ser uma mistura composta principalmente por hidrocarbonetos leves e etanol. Neste sentido, os espectros são caracterizados majoritariamente por bandas de absorção, referentes as ligações de carbono e hidrogênio (C-H), carbono e carbono (C-C), oxigênio e hidrogênio (OH) (HEITOR, 2008).

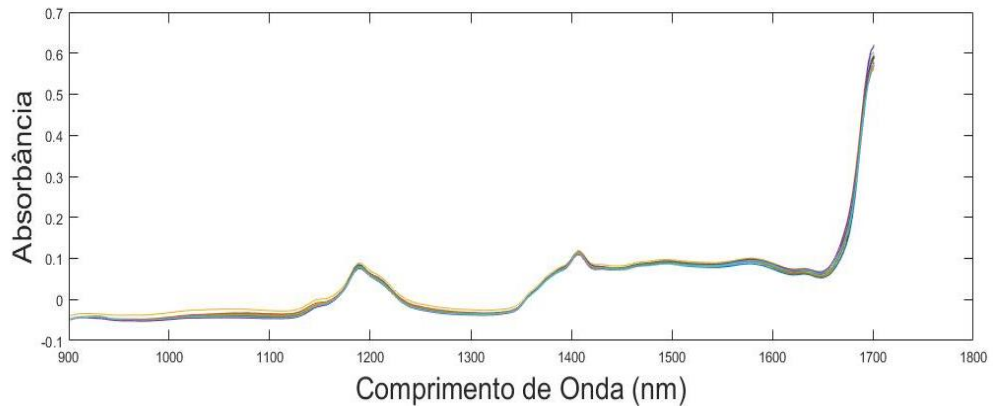


Figura 3 - Espectros NIR das 40 amostras de gasolina comercial cedidas pelo laboratório de referência. Toda a faixa espectral de trabalho do instrumento é mostrada.

Na **Figura 4** é mostrado os espectros NIR dos nove cortes de destilação para apenas uma amostra de gasolina comum.

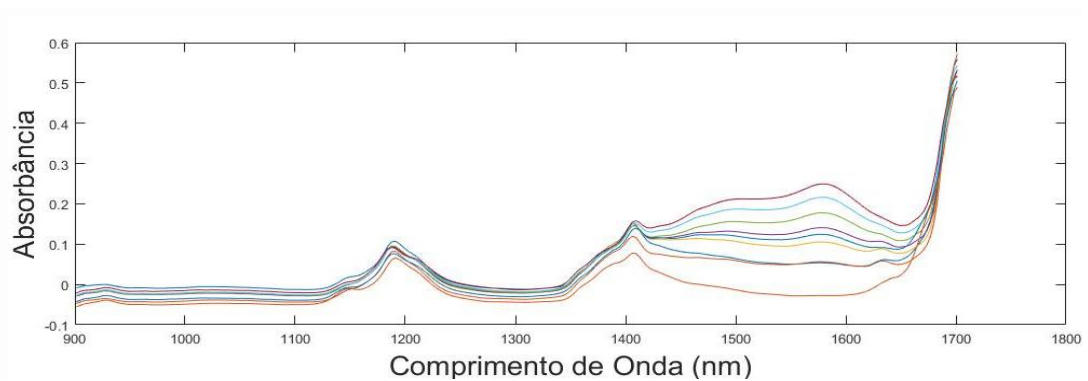


Figura 4 - Espectros NIR obtidos para as frações de destilação de uma amostra de gasolina comercial.

De acordo com a **Figura 3** e **4**, observa-se na faixa espectral de 1000 a 1400 nm uma semelhança entre as amostras. Nas condições experimentais empregadas abaixo de 1000 nm, os sinais de absorção são inexistentes. No entanto,

acima de 1600 nm são observados altos valores de absorção devido a variação dos cortes das amostras (HEITOR, 2008).

Na faixa de absorção intensa entre 1150 a 1200 nm é observado a ligação C-H que compõe diversos hidrocarbonetos. Outra banda extensa está entre 1200 a 1400 nm que é relacionada à ligação C-H + C-H e C-H + C-C, respectivamente. Além disso, nota-se também outra banda entre 1400 a 1600 nm que pode ser relacionada a ligação do O-H de álcoois (metanol e etanol). Por fim e não menos importante, acima de 1600 nm nota-se o início de uma banda respectiva ao C-H aromático.

Após a atribuição das bandas e visando uma possível separação dos cortes, foi utilizado um pré-processamento espectral empregando SNV e primeira derivada. Estes pré-processamentos, além de maximizar as diferenças espectrais, minimizam os possíveis efeitos de espalhamento da radiação eletromagnética. A **Figura 5** mostra os espectros de todos os cortes de destilação de 20 amostras pertencentes ao conjunto amostral após as etapas de pré-processamento dos espectros.

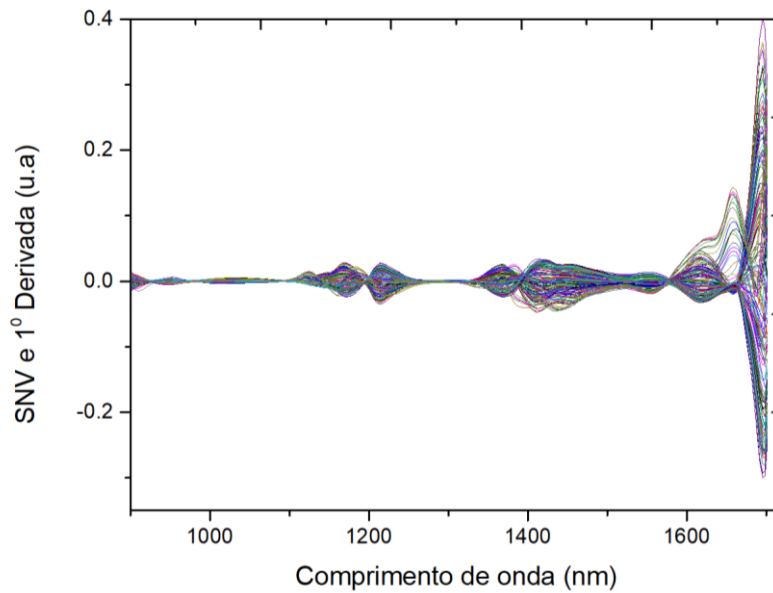


Figura 5 - Espectros NIR dos cortes de destilação de 20 amostras pertencentes ao conjunto amostral após pré-processamento (SNV, 1ª Derivada e Centrado na Média).

Com o pré-processamento definido, uma Análise de Componentes Principais (PCA) foi feita. A disposição das amostras nos gráficos de *scores* e *loadings* possibilitou a retirada de 4 amostras anômalas. Assim, desenvolveu-se uma nova PCA com as amostras remanescentes e os *scores* e *loadings* são mostrados na **Figura 6**.

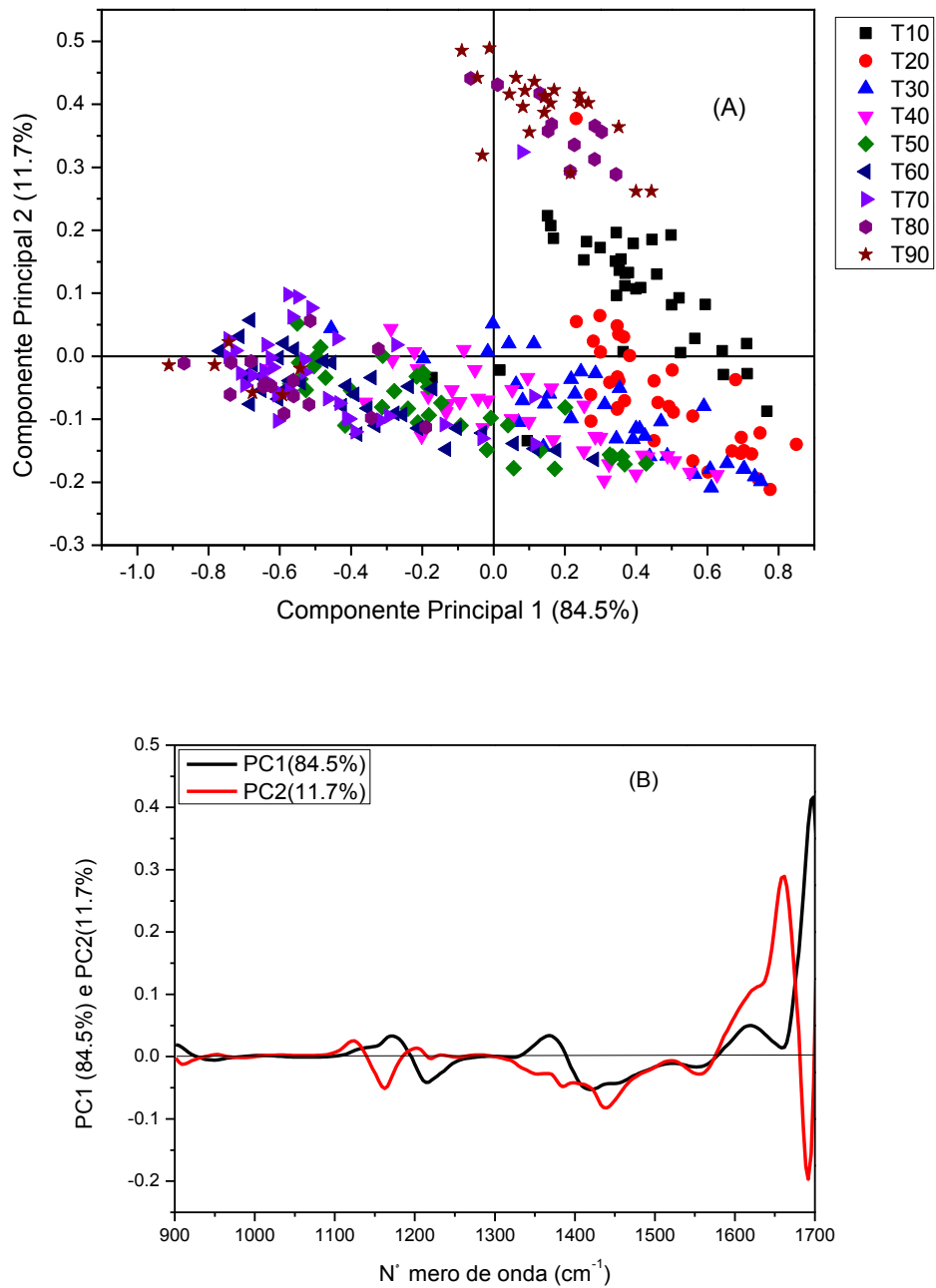


Figura 6 - Resultados da análise das componentes principais (PC1xPC2): (A) Gráfico de scores, onde os grupos são apresentados da seguinte forma: T10-quadrados pretos, T20-círculos vermelhos, T30-triângulos azuis, T40-triângulos rosas, T50- retângulos verdes, T60- triângulos azuis escuros, T70-triângulos roxos, T80-círculos roxos e T90-estrelas vermelhas; (B) loadings.

Na **Figura 6a** nota-se uma tendência de agrupamento entre as amostras de mesmo corte de destilação, o que já era esperado devido à similaridade química encontrada nos diferentes compostos da gasolina de mesmo ponto de ebulição.

No primeiro e quarto quadrante, é possível observar os pontos pretos indicando as amostras para a recuperação T10, já no quarto quadrante os círculos vermelhos as amostras de recuperação T20, os triângulos azuis e rosa as amostras para T30 e T40, respectivamente e os losangos verdes para as amostras de T50.

No terceiro quadrante, ainda se nota a tendência de separação, porém com menor distância entre as amostras, principalmente para as amostras de T60 e T70 e T80. É importante destacar o comportamento das amostras para T80 e T90, pois foram as únicas que apresentaram dispersas entre o primeiro e segundo quadrante.

Considerando as separações obtidas e correlacionando-as com a **Figura 6b** (gráfico de *loadings*), juntamente com as respectivas atribuições espectrais, nota-se que as variáveis que mais influenciaram o resultado foram aquelas associadas a C-H e O-H para álcoois (etanol), ressaltando a eficácia do destilador proposto, visto que na temperatura de T80 possivelmente esse álcool de cadeia curta não esteja mais presente devido a evaporação.

A PCA desenvolvida, além de possibilitar a exploração dos dados frente as separações das recuperações, possibilitaram também a redução da dimensionalidade das variáveis obtidas por NIR. Neste sentido, duas regiões compreendidas pelos intervalos 930 a 1100 nm e 1270 a 1315 nm foram excluídas, pois não apresentaram relevância para a distinção das recuperações das amostras.

Dessa forma, com um menor número de variáveis a etapa seguinte do trabalho centrou-se em desenvolver um modelo de predição das temperaturas de

destilação e massa específica das amostras, empregando os espectros dos cortes de destilação através da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

Com a Regressão pelo Método dos Quadrados Mínimos Parciais (PLS) é possível identificar fatores (combinações lineares das variáveis X, espectro) que modelam melhor as variáveis dependentes Y. Além disso, pode ser admitido com eficiência ao trabalhar com conjuntos de dados onde tenha variáveis correlacionadas.

Assim, a partir das variáveis selecionadas desenvolveu-se alguns modelos PLS para essa tarefa. O desempenho dos modelos foi avaliado através da análise das amostras do conjunto de validação e os resultados dessas análises encontram-se na **Tabela 4, 5 e Figura 7**.

Tabela 4 – Figuras de mérito para o modelo PLS desenvolvido para a Temperatura de destilação.

		RMSEC (%)	RMSEP (%)	RAE _c (%)	RAE _v (%)	R ² _c	R ² _v
Modelos	Crus	7,7	20,6	25,4	54,7	0,973	0,801
	Derivada	12,9	13,4	32,2	41,7	0,931	0,911
	SNV	7,6	11,7	21,5	34,2	0,978	0,941
	SNV+Derivada	6,8	8,1	19,3	30,0	0,982	0,965

Fonte: Autora

Tabela 5 – Figuras de mérito para o modelo PLS desenvolvido para a massa específica.

		RMSEC (%)	RMSEP (%)	RAE _c (%)	RAE _v (%)	R ² _c	R ² _v
Modelos	Crus	5,3	4,3	41,1	32,9	0,894	0,939
	Derivada	5,7	5,1	44,3	39,9	0,873	0,915
	SNV	3,6	3,9	30,0	29,8	0,946	0,950
	SNV+Derivada	6,1	5,2	46,0	40,3	0,857	0,911

Fonte: Autora

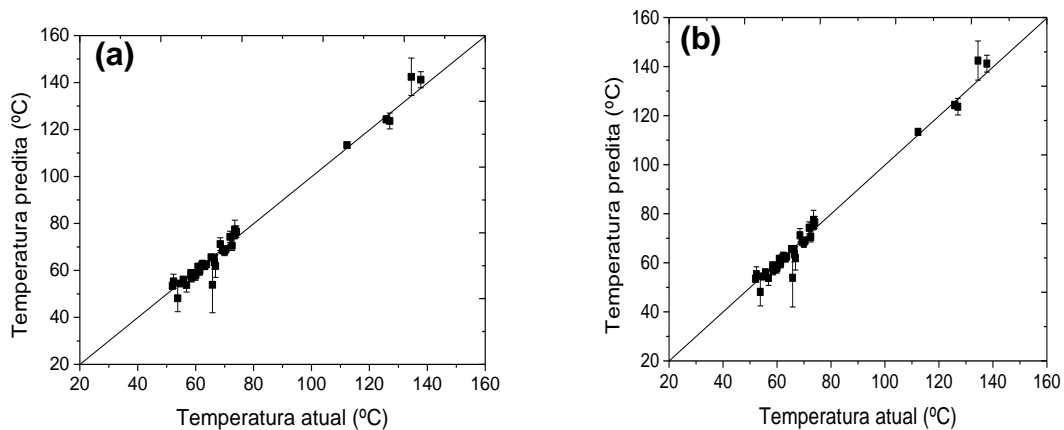


Figura 7 - Gráficos dos valores previstos Vs valores de referência para as temperaturas de destilação determinadas com o modelo PLS desenvolvido. Onde (a) calibração e (b) validação.

Um modelo PLS para ser considerado satisfatório deve apresentar **R²** próximo a 1, **RMSEC** e **RMSEP** baixos, já o **RAE** deve ser menor que 30%.

Assim, através dos resultados mostrados nas **Tabelas 4 e 5**, o melhor modelo PLS desenvolvido para a determinação das temperaturas de destilação é o modelo desenvolvido com o pré-com SNV + derivada, que ofereceu valores de R² coerentes, e os valores de RMSEC, RMSEP, RAE_c, RAE_v, podem ser considerados satisfatórios. Já para massa específica, o modelo que apresentou melhores resultados foi o desenvolvido aplicando apenas o pré-processamento SNV.

A construção dos modelos de calibração PLS foram executadas por dois motivos:

1) Para os cortes de destilação, a alta correlação encontrada entre as temperaturas de destilação e os espectros indicam a importância e diferenciação química existente entre cada corte de destilação. Isso é importante para a etapa seguinte em que pretendemos empregar diferentes cortes de destilação para a identificação de gasolinas adulteradas.

2) Para a determinação da massa específica, estimamos que os cortes sejam mais representativos que o espectro todo para o desempenho dessa tarefa, uma vez que se emprega espectroscopia NIR com uma resolução aquém daquela comumente utilizada nos laboratórios de controle de qualidade de combustíveis.

4.3 Avaliação da Instrumentação Desenvolvida na Discriminação de Amostras de Gasolina Adulterada

Na etapa seguinte do trabalho, o instrumento desenvolvido foi aplicado na discriminação de amostras adulteradas de gasolina. Para isso, foi executada a destilação de uma amostra de gasolina comum e diversas adulterações comuns no cenário nacional sobre a mesma amostra (*pool*).

A **Figura 8** mostra os espectros NIR dos diferentes cortes de destilação para as amostras adulteradas e comum. As substâncias adulterantes e suas respectivas porcentagens são descritas na **Tabela 2**. Com esses espectros foi realizada uma análise por PCA e os resultados são mostrados na **Figura 9**.

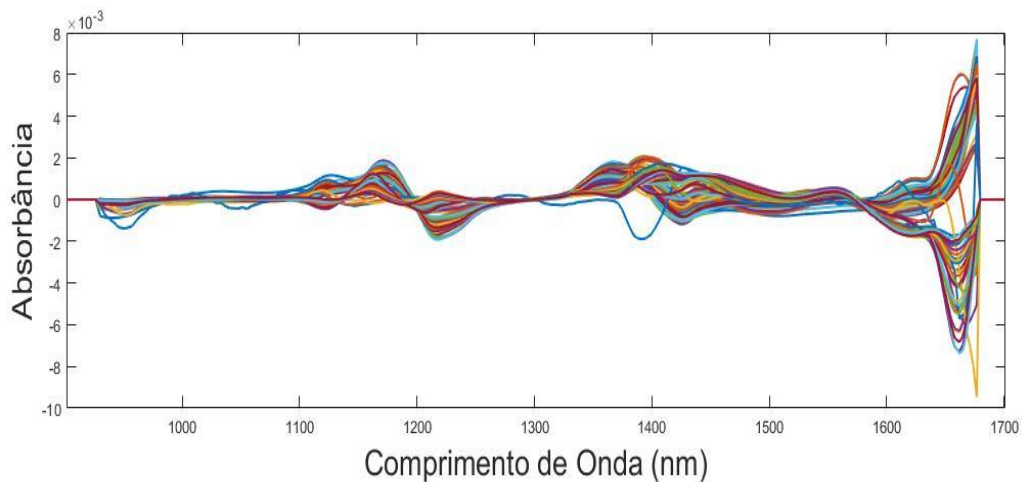


Figura 8 - Espectros NIR dos cortes de destilação de 20 amostras pertencentes ao conjunto amostral após pré-processamento (SNV, 1ª Derivada e Centrado na Média).

De acordo com a **Figura 9a**, nota-se uma tendência de agrupamento das amostras adulteradas com a mesma substância. Entre o terceiro e quarto quadrante, no agrupamento dos triângulos azuis encontram-se as amostras adulteradas com Tíner. No primeiro quadrante, os círculos em vermelho são as amostras adulteradas com Tolueno e os quadrados preto com Aguarrás. No entanto, as amostras adulteradas com etanol (triângulos rosa) agrupam-se perto do pool. No nosso entendimento, isso dá-se em função do etanol estar intrinsecamente presente já em grande quantidade (aproximadamente 27% em volume) nas amostras de gasolina que compoem o *pool*.

Dessa forma, a análise por PCA é um indicativo importante do potencial do instrumento para a discriminação acertiva de amostras adulteradas de gasolina comercial, uma vez que consegue facilmente fazer a discriminação de amostras adulteradas (em baixa porcentagem) com solventes comumente empregados para tal atividade.

Cabe ressaltar que, outras técnicas quimiométricas de classificação não foram empregadas uma vez que necessitaríamos de amostras reais comprovadamente adulteradas, cedidas por laboratórios credenciados à ANP, o que não foi possível durante o desenvolvimento deste trabalho.

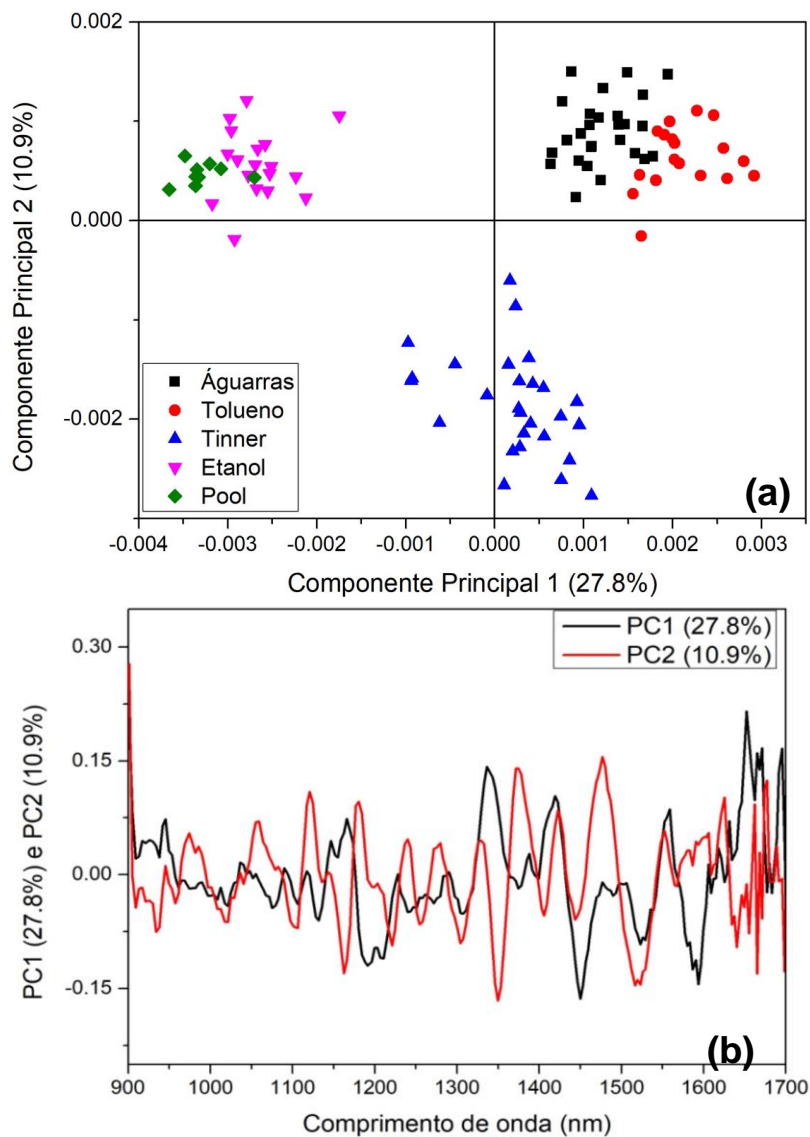


Figura 9 - Resultados da análise das componentes principais (PC1xPC2): (a) Gráfico de scores, onde os grupos são apresentados da seguinte forma: Águarrás-quadrados pretos, Tolueno-círculos vermelhos, Tinner-triângulos azuis, Etanol-triângulos rosas.(b) loadings

5. CONCLUSÕES

O teste estatístico realizado (t-pareado), confirma a confiabilidade do destilador desenvolvido em fornecer resultados estatisticamente iguais aos atribuídos à metodologia de referência empregada para o ensaio de destilação da gasolina.

As análises exploratórias empregando Análise por Componentes Principais e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, realizadas com os espectros NIR dos diferentes cortes de destilação, indicam o potencial de aplicação da metodologia proposta para a determinação da qualidade de gasolina comercial. Uma vez que, a metodologia não somente determina os valores de temperatura de cada corte de destilação, mas também traz informações da composição química de cada alíquota. Isso pode ser demonstrado pela discriminação na análise de componentes principais das amostras adulteradas frente ao *pool* empregado.

Toda a metodologia proposta baseia-se em um conjunto instrumental composto por um destilador semiautomático, desenvolvido no próprio laboratório, e um espectrofotômetro portátil de baixo custo. Isso agrega um valor significativamente baixo ao conjunto instrumental, o que possibilitaria uma maior abrangência das atividades de fiscalização que hoje encontram-se aquém do ideal.

6. REFERÊNCIAS

BHANU, P.V.; PANKAJ, K. K. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 92, p. 1-11, 2017.

BORSATO, D.; GALÃO, O.F.; MOREIRA, I. **Combustíveis fósseis: carvão e petróleo**, 1ª Edição, Londrina, EDUEL, 2009.

BOSQUE-SENDRA, J. M. et al. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils triacylglycerol compositional data-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 724, p. 1-11, 2012.

BRANDAO, L.F.P.; BRAGAB, J.W.B.; SUAREZ, P.A.Z. Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods. **J. Chromatogr. A**, v. 1225, p. 150-157, 2012.

CHONGMING, W.; ARJUN, P.; ALLEN, A.; ROGER, C.; HONGMING, X. Significance of RON and MON to a modern DISI engine. **Fuel**, v. 209, p. 172-183, 2017.

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. **J. Petroleum Sci. Eng.**, v. 51, p. 127– 137, 2006.

GARY, J. H., HANDWERK, G. E. **Petroleum Refining Technology and Economics**, 4ª Edição, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.

GEDIK, K. Y.; UZUN. Characterization of the properties of diesel-base oil-solvent waste oil blends used as generic fuel in diesel engines Fuel Process. **Technol.**, v. 139, p.135-141, 2015.

HEITOR, L.F.; IVO, M.R.J.; PASQUINI, C.; JARBAS, J.R.R. Simultaneous determination of metanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy effect of gasoline composition. **Talanta**, v..75, p. 804-810, 2008.

KANAUJIA, P.K.; SINGH, D.; TRIPATHI, D.; KONATHALA, L.N.S.; SARAN, S.; CHAUHAN, R.K. ; SHARMA, Y.K.; GARG. Characterization and identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter. **Anal. Lett.**, v. 48, p. 2303-2318, 2015.

KAROUI, R.; DOWNEY, G.; BLECKER, C. Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: A tool for the analysis of intact food systems and the exploration of their molecular structure-quality relationships - A review. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 10, p. 6144-6168, 2010.

MILANEZ, K.D.T.M., SILVIA, A.C., PAZ, J.E.M., MEDEIROS, E.P., PONTES, M.J.C.; Standardization of NIR data to identify adulteration in ethanol fuel. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 121-126, 2016.

PEREIRA, J. M. G.; **Aplicação de espectrômetro de infravermelho próximo ultracompacto e quimiometria para a análise de gasolina hidrogenada de soja**. 2017. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.

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**, v. 182, p. 27-33, 2016.

RUDNEV, V.A.; BOICHENKO, A.P.; KARNOZHITSKIY, P.V.; Classification of gasoline by octane number and light gas condensate fractions by origin with using dielectric or gas-chromatographic data and chemometrics tools. **Talanta**, v. 84, p. 963-970, 2011.

SCAFI, S.H.F. **Sistema de monitoramento em tempo real de destilações de petróleo e derivados empregados a espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. 169 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SHIN, EUI-CHEOL, et al. Chemometric Approach to Fatty Acid Profiles in Soybean Cultivars by Principal Component Analysis (PCA). **Preventive Nutrition and Food Science**, v.17, n.3, p. 184-191, 2012.

SILVA, S.L.; SILVA, A.M.S.; RIBEIRO, J.C.; MARTINS, F.G.; SILVA, F.A.; SILVA, C.M.; Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: **A review**. **Anal. Chim. Acta**, v. 707, p. 18-37, 2011.

SILVIA, M.P.F., BRITO, L.R., HONORATO, F.A., PAIN, 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**, v. 116, p. 151-157, 2014.

SPEIGHT, J. G.; **Handbook of Petroleum Product Analysis**, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2002.

YOUNG, R. E.; *IEEE Control Systems Magazine*, 2006, 26, p. 73-83.

ZONTOV, Y.V., BALYKLOVA, K.S, TITOVA, A.V., RODIONOVA, O.Y., POMERANTSEV, A.L.; Chemometric aided NIR portable instrument for rapid assessment of medicine quality. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 131, p. 87-93, 2016