

Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5

**Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)**

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias nas Engenharias

5

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

134 Impactos das tecnologias nas engenharias 5 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Rennan Otavio Kanashiro. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 5)

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-195-4
DOI 10.22533/at.ed.954191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Kanashiro, Rennan Otavio.

CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

A engenharia, em um aspecto etimológico é derivada do latim ingenium , cujo significado é "inteligência" e ingeniare , que significa "inventar, conceber". A inteligência de conceber define o engenheiro.

Fácil perceber que aqueles cujo ofício está associado a inteligência de conceber, dependem umbilicalmente da tecnologia. Mostrar parte desta ligação é o principal propósito desta obra.

Nela reunimos várias contribuições de trabalhos, ligados sobretudo a indústria petroquímica com potencial de impacto nas engenharias. São apresentados vários trabalhos de cunho tecnológico associados a temas como Biodiesel, Offshore, técnicas e ensaios associados a manutenção e segurança, processos químicos, entre outras temáticas. Todos com resultados e discussões enriquecedoras.

Aos autores dos diversos trabalhos que compõe esta obra, expressamos o nosso agradecimento pela submissão de suas pesquisas junto a Editora Atena. Aos leitores, desejamos que esta obra possa colaborar com suas carreiras e gerar uma reflexão mais aprofundada sobre a relação entre a tecnologia e a engenharia.

Boa leitura!

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>Mateus Andrade Santos da Silva</i>	
<i>Carlos Eduardo Pereira</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915031	
CAPÍTULO 2	12
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS	
<i>Anne Beatriz Figueira Câmara</i>	
<i>Fernanda Maria de Oliveira</i>	
<i>Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura</i>	
<i>Leila Maria Aguilera Campos</i>	
<i>Clenildo de Longe</i>	
<i>Luciene da Silva Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915032	
CAPÍTULO 3	24
BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL	
<i>Renan Pires de Araújo</i>	
<i>Yasmin Maria da Silva Menezes</i>	
<i>Erivaldo Genuino Lima</i>	
<i>Adriana Almeida Cutrim</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915033	
CAPÍTULO 4	32
REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL	
<i>Jôsy Suyane de Brito Souza</i>	
<i>Luiz Mário Nelson de Góis</i>	
<i>José Roberto de Souza</i>	
<i>George Simonelli</i>	
<i>Luiz Carlos Lobato dos Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915034	
CAPÍTULO 5	45
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO MOO ₃ /MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>André Miranda da Silva</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915035	

CAPÍTULO 6 53

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Lorena Silva Querino da Costa
Tatyane Medeiros Gomes da Silva
Rafael Viana Sales
Anne Beatriz Figueira Câmara
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene Santos de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.9541915036

CAPÍTULO 7 61

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Tamara Miranda de Moura
Miguel Martins dos Santos Neto
Daniele da Silva Oliveira
Rafael Oliveira Batista
Anne Gabriella Dias Santos
Luiz di Souza

DOI 10.22533/at.ed.9541915037

CAPÍTULO 8 78

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Tiago Fernandes de Oliveira
Maria Veronilda Macedo Souto
Angelinne Costa Alexandrino
Carlson Pereira de Souza
Rayane Ricardo da Silva

DOI 10.22533/at.ed.9541915038

CAPÍTULO 9 87

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL CÔMBUSTÍVEL

Rafael Viana Sales
José Alberto Batista da Silva
Tatiana de Campos Bicudo
Maritza Montoya Urbina
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.9541915039

CAPÍTULO 10 99

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

Juciara dos Santos Nascimento
Roberta Menezes Santos
Flaviana Cardoso Damasceno
Silvia Maria Silvia Egues
Elton Franceschi
Lisiane dos Santos Freitas

DOI 10.22533/at.ed.95419150310

CAPÍTULO 11 112

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Álvaro Gustavo Paulo Galvão
Jildimara de Jesus Santana
Izabel Kaline da Silva Oliveira
Emily Cintia Tossi de Araújo Costa
Djalma Ribeiro da Silva

DOI 10.22533/at.ed.95419150311

CAPÍTULO 12 121

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

Keverson Gomes de Oliveira
Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura
José Alberto Batista da Silva
Valdic Luiz da Silva
Ramoni Renan Silva de Lima
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.95419150312

CAPÍTULO 13 131

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150313

CAPÍTULO 14 138

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS OFFSHORE

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150314

CAPÍTULO 15 144

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

Davith da Silva Campos
Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza
Paulo Emanuel Medeiros Paula
Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues
Luís Jorge Mesquita de Jesus

DOI 10.22533/at.ed.95419150315

CAPÍTULO 16 153

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

Lidiani Cristina Pierri
Rafael Pacheco dos Santos
Jair José dos Passos Junior
Anderson Moacir Pains
Marcos Aurélio Marques Noronha

DOI 10.22533/at.ed.95419150316

CAPÍTULO 17	164
ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR	
<i>Marcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado</i>	
<i>Jardel Dantas da Cunha</i>	
<i>Antônio Robson Gurgel</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150317	
CAPÍTULO 18	172
REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETROLITOS COMERCIAIS	
<i>Valécia Dantas de Souza</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Márcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>Andrea Francisca Fernandes Barbosa</i>	
<i>Rafael Oliveira Batista</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150318	
CAPÍTULO 19	180
OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	
<i>Erivane Oliveira da Silva</i>	
<i>Guilherme Leocárdio Lucena</i>	
<i>Max Rocha Quirino</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150319	
CAPÍTULO 20	191
ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA	
<i>Larissa Sobral Hilário</i>	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150320	
SOBRE OS ORGANIZADORES.....	199

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS

Anne Beatriz Figueira Câmara

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Fernanda Maria de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade de Salvador, Departamento de
Engenharia Química
Salvador – BA

Clenildo de Longe

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Luciene da Silva Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

RESUMO: O diesel se destaca como o combustível mais utilizado no país, no entanto, a crescente preocupação com o meio ambiente, associada com a crise do petróleo, tem promovido o estudo de novas fontes de energia.

Assim, biocombustíveis como o biodiesel aparecem como substitutos em potencial para o diesel mineral. A produção do biodiesel presente no diesel possui inúmeros benefícios fiscais, o que pode incentivar a adulteração destas misturas. Considerando a grande quantidade de diesel consumida no Brasil e a facilidade com que ele pode ser adulterado é necessário desenvolver métodos de detecção e quantificação de contaminantes, por isso a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, especifica propriedades físico-químicas que determinam a qualidade do diesel a partir de testes pré-estabelecidos. No entanto, apenas parâmetros físico-químicos não são suficientes para identificar contaminações. A espectroscopia de fluorescência molecular associada à análise multivariada provou ser uma ferramenta poderosa na análise de combustíveis como gasolina, diesel, querosene e etanol. Com o objetivo de encontrar uma maneira simples de identificar adulterações, realizou-se um planejamento fatorial a partir do estudo da composição de misturas de diesel, biodiesel e óleo vegetal por fluorescência, resultados de viscosidade e densidade, e foram construídos modelos multivariados. Os melhores resultados de determinação do teor de óleo e demais componentes na mistura foram obtidos com o algoritmo de Regressão Linear Múltipla. A modelagem feita para os resultados

densidade e viscosidade também é importante, uma vez que foi possível observar a dificuldade que os modelos têm para relacionar dados químicos e físicos.

PALAVRAS-CHAVE: Diesel, adulteração, propriedades físico-químicas, calibração multivariada.

ABSTRACT: Diesel stands out as the most widely used fuel in the country; however, the growing concern about the environment, associated with the oil crisis, has promoted the study of new sources of energy. Thus, biofuels such as biodiesel appear as potential substitutes for mineral diesel. The production of the biodiesel present in diesel has numerous tax benefits, which may encourage adulteration of these mixtures. Considering the large amount of diesel consumed in Brazil and the ease with which it can be adulterated it is necessary to develop methods for detection and quantification of contaminants; therefore, the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels specifies physicochemical properties that determine the quality of the diesel using pre-settled tests. However, only physicochemical parameters are not sufficient to identify contaminations. Molecular fluorescence spectroscopy associated with multivariate analysis has proven to be a powerful tool in the analysis of fuels such as gasoline, diesel, kerosene and ethanol. In order to find a simple way to identify adulterations, a factorial design was carried out from the study of the composition of diesel, biodiesel and vegetable oil mixtures by fluorescence, viscosity and density results, and multivariate models were built. The best results for determining the content of oil and other components in the mixture were obtained with Multiple Linear Regression algorithm. The modeling performed for density and viscosity results is also important, since it was possible to observe the difficulty that the models have to relate chemical and physical data.

KEYWORDS: Diesel fuel, adulteration, physicochemical properties, multivariate calibration.

1 | INTRODUÇÃO

O óleo diesel pode ser definido como um derivado obtido a partir da destilação do petróleo, constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono, possuindo uma faixa de destilação situada entre 150 °C e 400 °C. Este combustível destaca-se como o mais utilizado no país, principalmente no setor rodoviário, em função da matriz de transporte brasileira (BRASIL, 2005).

Porém, a preocupação crescente com o meio ambiente associadas à crise do petróleo, vem impulsionando pesquisas científicas em buscas de novas fontes alternativas de energia (CNT, 2012). Neste contexto, os biocombustíveis, tais como o biodiesel, aparecem como uma fonte promissora para substituição do diesel mineral, uma vez que provém de matérias primas renováveis, é praticamente isento de enxofre e compostos aromáticos, apresentam um alto teor de cetanos e possui um maior ponto

de fulgor do que o diesel tradicional (CNT, 2012; CORGOZINHO, 2009).

Em 13 de janeiro de 2005, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, sancionou a lei de nº 11.097 que determina a adição de percentuais do biodiesel ao óleo diesel, assim como o monitoramento de sua inserção no mercado. Essa lei entrou em vigor em 2008 e prevê a obrigatoriedade da mistura entre os dois combustíveis (CNT, 2012; FARAH, 2013). Mas a produção do biodiesel conta com uma série de isenções fiscais, com fins de incentivar a sua produção. Esse fato pode levar a adulterações dessas misturas (CNT, 2012).

As adulterações de combustíveis ocorrem pela adição de um produto mais barato no lugar de um mais caro, tendo em vista um enriquecimento ilícito (MEIRA, 2011). A adição de óleos vegetais não transesterificados é uma das adulterações mais fáceis e usuais, devido ao óleo vegetal possuir uma boa miscibilidade no diesel (MEIRA, 2014). A utilização do combustível adulterado traz inúmeros prejuízos, tanto financeiros, quanto ambientais, uma vez que além de emitir maiores índices de poluentes, podem causar inúmeros danos ao motor dos automóveis, o que pode ocasionar problemas como aumento no consumo, perda do rendimento e entupimentos e falhas na bomba de combustível (OLIVEIRA, 2007).

Diante do grande volume de diesel consumido no Brasil e da facilidade com que ele pode ser adulterado, é necessário que ocorra o desenvolvimento de métodos para a detecção e quantificação de possíveis adulterantes, tanto para facilitar as ações de monitoramento, como para que ocorra uma fiscalização de qualidade (POMPELLI, 2011).

Para que ocorra este monitoramento, a ANP especifica as propriedades físico-químicas que determinam a qualidade do óleo diesel a partir de ensaios pré-estabelecidos regidos por normas ASTM. Alguns desses testes são: a destilação atmosférica ASTM D86, o ponto de fulgor, a massa específica à 20 °C, a viscosidade cinemática a 40 °C, a pressão de vapor e o índice de cetano.

Porém, apenas a utilização dos parâmetros físico-químicos não é suficiente para a identificação de possíveis adulterações. Técnicas espectroscópicas como a fluorescência, quando associadas à análise multivariada provaram ser uma poderosa ferramenta na análise de amostras de combustíveis tais quais gasolina, diesel, biocombustíveis e querosene. Estes métodos de análise além de serem mais rápidos do que os métodos usuais (ASTM) apresentam uma boa exatidão e precisão, não são destrutivos, e podem ser utilizados em um controle de qualidade remoto (VIERA, 2010). Diante deste contexto, este trabalho tem como objetivo a incorporação óleo bruto ao óleo diesel para promover a adulteração bem como a caracterização e identificação desses produtos adulterantes por métodos espectroscópicos associados à calibração multivariada.

2 | METODOLOGIA

2.1 Planejamento fatorial

Foi realizado um planejamento fatorial de misturas utilizando o *software Statistica*. Neste planejamento foi utilizado um número de fatores igual a 3 e um grau polinomial de 3, foi selecionado também a opção de argumentos com interior pts e centroides (*min. no. of runs*: 6), com isso foi gerada uma tabela com as proporções de cada substância na mistura, 0 – 1 equivale a proporção de 0 – 100% de na prática. O fator A corresponde ao Diesel S10, B ao biodiesel e C ao óleo vegetal utilizado na adulteração do diesel. A ordem dos experimentos foi gerada aleatoriamente pelo próprio *Statistica* e a sequência da replica foi obtida por meio de sorteio para garantir a aleatoriedade dos experimentos. Na Tabela 1 podem ser visualizadas as proporções das misturas e a sequência de experimentos. Com o *software Statistica* também é possível gerar o gráfico ternário de misturas, que pode ser visualizados na Figura 1.

2.2 Preparação das misturas

Em balões volumétricos, foram preparadas misturas de diesel S10, diesel e óleo vegetal nas concentrações volumétricas determinadas no planejamento fatorial, que foram analisadas posteriormente.

2.3 Caracterizações físico-químicas

Foram realizadas 3 tipos de caracterizações físico-químicas especificadas pela ANP, sendo elas o ponto a viscosidade dinâmica, a viscosidade cinemática e a pressão de vapor.

Misturas	1ª Ordem		
	A	B	C
M6	0,000000	0,333333	0,666667
M14	0,333333	0,333333	0,333333
M1	1,000000	0,000000	0,000000
M10	0,333333	0,333333	0,333333
M12	0,166667	0,666667	0,166667
M11	0,666667	0,166667	0,166667
M5	0,333333	0,000000	0,666667
M8	0,666667	0,000000	0,333333
M4	0,333333	0,666667	0,000000
M3	0,000000	0,000000	1,000000
M9	0,000000	0,666667	0,333333
M2	0,000000	1,000000	0,000000
M13	0,166667	0,166667	0,666667
M7	0,666667	0,333333	0,000000

Tabela 1. Proporções das misturas e a sequência de experimentos.

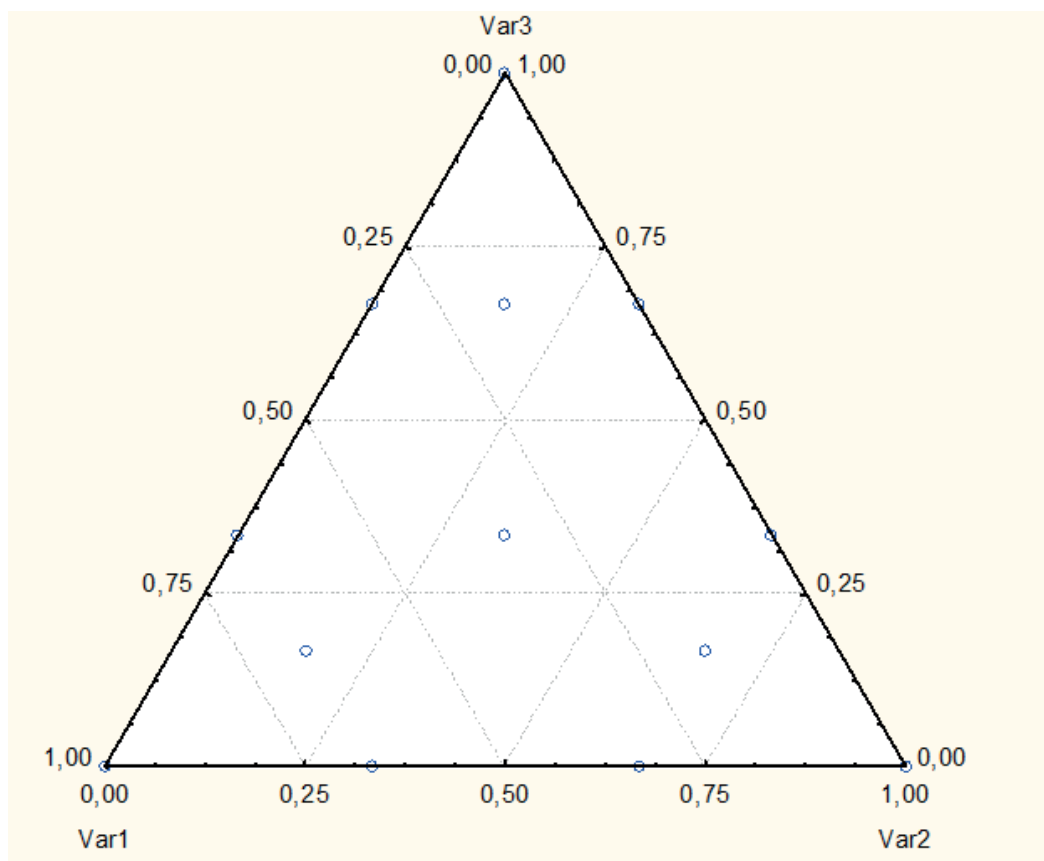


Figura 1. Gráfico ternário de misturas.

2.3.1 Viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e densidade

Essas propriedades foram obtidas por um viscosímetro Stabinger SVM-3000. Esse viscosímetro mede a viscosidade dinâmica e por meio de correlações matemáticas, determina a viscosidade cinemática, conforme a norma ASTM D7042. O equipamento também pode ser usado para fornecer a densidade do diesel segundo a norma ASTM D4052. Para a obtenção da viscosidade foi usado um viscosímetro Stabinger SVM-3000.

Primeiramente, selecionou-se o método desejado, o método escolhido foi o M0 por apresentar uma melhor precisão. Logo após escolheu-se a temperatura desejada, que foi usada temperatura aquela pela exigida resolução da ANP (40 °C). Logo após, colocou-se a amostra em uma seringa de 6 mL, sem embolo de borracha, tendo cuidado com bolhas e inseriu-se a seringa com a amostra no equipamento. Inseriu-se aproximadamente 2 mL da amostra no equipamento e aperta a tecla “start” para ligar o motor do equipamento. Deixou-se o motor funcionando por cerca de 10 s para ambientar o equipamento e apertou-se “start” novamente para pará-lo. Acrescentou-se mais 1 mL da amostra e esperou o resultado.

2.3.2 Caracterizações espectroscópicas

Foram realizadas caracterizações por espectroscopia de fluorescência molecular, o equipamento utilizado para as medições foi o escrofotômetro de fluorescência

molecular, modelo RF-5301PC (Shimadzu). As seguintes condições foram utilizadas para obtenção dos resultados 3D de fluorescência:

- Faixa de comprimento de onda de excitação: 220 – 350 nm
- Faixa de comprimento de onda de emissão: 350 – 800 nm
- *Slit Width* (nm): Excitação: 3; Emissão: 5
- Sensibilidade: Alta
- *Scanning Speed*: Super

2.4 Construção dos modelos multivariados

Inicialmente foram construídas as matrizes a serem usadas nos modelos, que foram construídas utilizando o Excel, separadamente para cada parâmetro a ser determinado pelos modelos, e também para os dados de fluorescência (comprimento de onda de excitação de 290 nm e de emissão de 350 a 800 nm), usando seus resultados médios. Construídas as matrizes, essas foram importadas para o Matlab, onde foram divididas em dois grupos para calibração e validação dos modelos, nesta etapa foi utilizado o algoritmo de Kennard-Stone para seleção de amostras, que foram separados 70% das amostras para o grupo de treinamento e 30% validação.

Com as matrizes de calibração e validação foram construídos os modelos de Partial Least Squares (PLS), Multiple Linear Regression (MLR) e Principal Component Regression (PCR).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade e viscosidade são técnicas de caracterização do diesel requeridas pela ANP para especificação desse combustível, para este estudo ela foi escolhida por ser uma técnica relativamente rápida para nos fornecer a média dos resultados das medidas de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e densidade, para cada amostra, obtidos seguindo o método M0 (precisão de 0,1%), estão apresentadas na Tabela 2. Ao analisarmos os dados de viscosidade e densidade para os componentes puros das amostras percebe-se uma diferença acentuada, principalmente para os resultados de viscosidade do óleo vegetal bruto usado como adulterante.

Misturas	Viscosidade dinâmica (Eta) (mPas)	Viscosidade cinemática (ny) (mm ² /s)	Densidade a 40 °C (raw)(g/cm ³)	Densidade a 20 °C (g/cm ³)	Densidade a 15 °C (g/cm ³)
M6	7,3697	8,3505	0,8794	0,893	0,897
M14	6,4109	7,4001	0,8663	0,880	0,884
M1	2,4238	2,9316	0,8268	0,841	0,845
M10	6,3358	7,3157	0,8660	0,880	0,884

M12	14,2745	16,1325	0,8876	0,902	0,905
M11	3,8758	4,5804	0,8457	0,860	0,863
M5	3,2367	3,7981	0,8522	0,866	0,870
M8	2,7820	3,3151	0,8392	0,853	0,857
M4	13,1355	14,9190	0,8804	0,894	0,898
M3	3,7711	4,3583	0,8653	0,879	0,883
M9	14,1900	15,8965	0,8926	0,907	0,910
M2	29,9645	33,0370	0,9070	0,921	0,924
M13	4,8020	5,5476	0,8656	0,880	0,883
M7	5,4265	6,3677	0,8522	0,866	0,870

Tabela 2. Valores experimentais de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e densidade.

Para os resultados de viscosidades e de densidade, assim como para as concentrações dos componentes das misturas, serão construídos modelos multivariados, tendo em vista a determinação dessas propriedades, utilizando dados de fluorescência molecular para alimentar o modelo.

Com os dados de fluorescência de cada mistura e para cada parâmetro avaliado foram construídos modelos de regressão simples para comprovar a necessidade da aplicação das técnicas multivariadas. Foram utilizadas as intensidade de emissão (Y) para o comprimento de onda de 500 nm, considerando um excitação em 290 nm, e plotados versus os resultados padrões experimentais (X). Os comprimentos de onda escolhidos se referem às maiores intensidade apresentadas pelos gráficos 2D de intensidade *versus* comprimento de onda de excitação, mostrados na Figura 2. Os gráficos dos modelos de regressão linear simples apresentaram como resultados R^2 bem menores que 0,9, que podem ser visualizados nas Tabelas 3, 4, 5 e 6. Os resultados dos modelos *Partial Least Squares (PLS)*, *Multiple Linear Regression (MLR)* e *Principal Component Regression (PCR)*, encontram-se apresentados nas Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8 seguintes, assim como do modelo linear simples.

Ao avaliar os resultados obtidos com os modelos para determinação teor de biocombustível, nenhum apresentou um resultado satisfatório, ou seja, R^2 maior que 0.9. O modelo utilizando o algoritmo MLR mostrou o melhor R^2 CV contudo resultou em um R^2 Pred muito baixo, que significa que o modelo está sobreajustado para calibração. Comparando estes resultados com o modelo linear simples, o resultado é inferior aos modelos multivariados, mostrando a necessidade da utilização destas modelos que envolvem mais matemática.

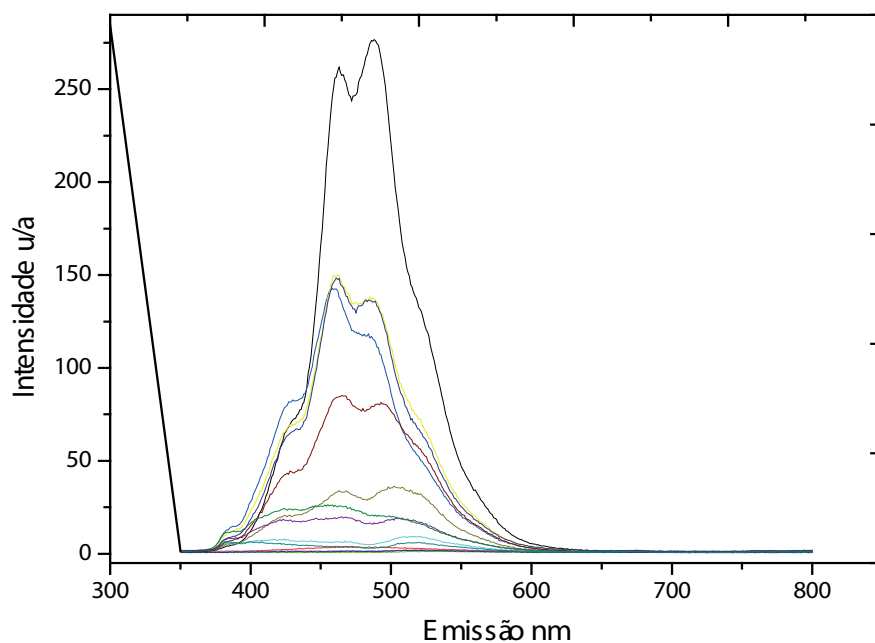


Figura 2. Intensidade versus comprimento de onda de excitação.

Modelo_Bio	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	3,669e-14	19,332	49,810	1,000	0,773	0,089
PCR	15,221	26,395	44,734	0,776	0,474	0,044
PLS	13,158	23,1578	47,040	0,833	0,562	0,051
Simples	-	-	-	0,281	-	-

Tabela 3. Resultados dos modelos para biodiesel.

Modelo_Diesel	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	2,027e-14	30,775	16,839	1,000	0,461	0,845
PCR	18,277	25,743	29,159	0,607	0,324	0,676
PLS	16,364	25,262	28,653	0,685	0,369	0,677
Simples	-	-	-	0,651	-	-

Tabela 4. Resultados dos modelos para diesel.

Modelo_Óleo	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	2,365e-14	16,519	50,807	1,000	0,664	0,718
PCR	25,551	39,837	44,427	0,128	0,165	0,453
PLS	16,506	33,829	62,160	0,461	0,022	0,298

Simple	-	-	-	-0,019	-	-
--------	---	---	---	--------	---	---

Tabela 5. Resultados dos modelos para óleo vegetal bruto.

Os modelos construídos para o diesel, com relação ao R^2 Pred, mostraram um comportamento inverso ao apresentado para o biodiesel, significando um sobreajuste na etapa de predição, e de uma forma geral, não apresentaram bons resultados sendo inferiores até que o modelo de regressão linear simples.

Os modelos para determinação do óleo vegetal bruto utilizado como contaminante, de forma geral apresentaram $R^2CV < 0.9$, contudo como formam modelos preliminares em não foi realizado nenhum pré-processamento, pode-se inferir que os resultados para o MLR foi relativamente bons, pois valores do R^2CV e do R^2 Pred foram próximos, sendo o segundo um pouco maior.

Avaliando os dados de fluorescência para explicar por que os resultados para determinação da concentração de óleo foram mais satisfatórios, observou-se nos gráficos de intensidade versus comprimento de onda de emissão (350 – 800 nm) para o comprimento de onda de excitação de 290 nm, para os componentes puros das misturas, que espectro do diesel puro apresentou uma intensidade muito elevada (Figura 3(a)) devido à alta concentração de espécies que estão fluorescendo, assim em concentrações muito altas, a fluorescência atinge um máximo e pode mesmo começar a decrescer com o aumento da concentração devido à absorção secundária. Esse fenômeno ocorre por causa da absorção da radiação emitida por outras moléculas do analito, ele também pode ocorrer em razão da absorção por outras moléculas presentes na matriz da amostra.

Contudo, ao observar o gráfico de intensidade *versus* comprimento de onda de emissão (350 – 800 nm) para o comprimento de onda de excitação de 290 nm para o biodiesel (Figura 3(b)) percebe-se que sua intensidade de sinal é quase inexistente e estando distorcido pelo ruído, esse fenômeno afeta diretamente a qualidade dos modelos construídos para o biodiesel.

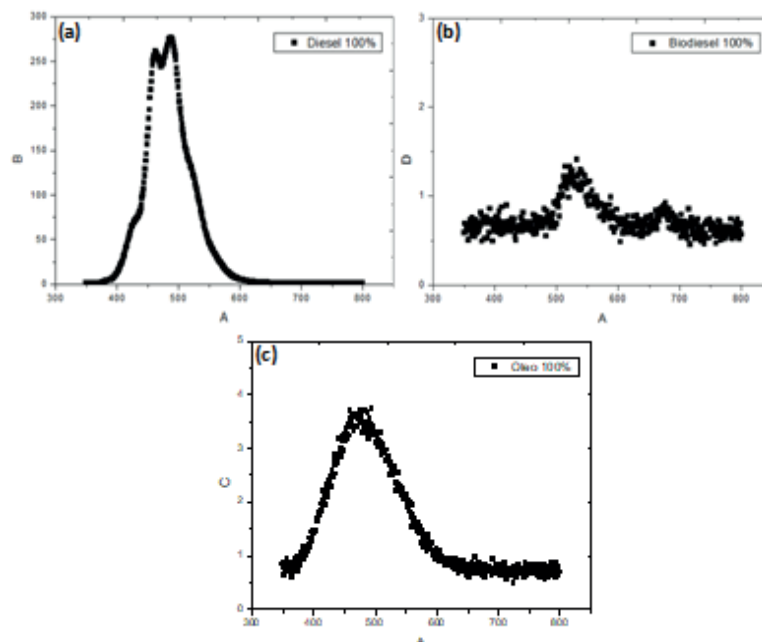


Figura 3. Gráfico de intensidade versus comprimento de onda de emissão (a) para o diesel puro, (b) para o biodiesel puro e (c) para o biodiesel puro.

Por fim, ao observar o gráfico de intensidade *versus* comprimento de onda de emissão (350 – 800 nm) para o comprimento de onda de excitação de 290 nm para o biodiesel (Figura 3(c)), vê-se que seu espectro apresenta uma baixa intensidade mais que apresenta uma boa resolução do sinal apresentado sofrendo menos interferência de ruído, quando comparado com o do biodiesel. Por não apresentar um sinal muito intenso, sofre menos interferências do efeito da alta concentração de moléculas fluorescentes.

Os resultados dos modelos construídos para os parâmetros físico-químicos densidade e viscosidade, de uma forma geral, ambos foram abaixo do desejava, isto é, $R^2_{CV} > 0.9$. Esse fenômeno deve estar relacionado à dificuldade que os modelos em geral possuem de relacionar dados químicos, como o sinal de fluorescência molecular, com dados físico-químicos, pois quando o dado físico sofre alguma alteração, esse causa influência pouco perceptível para os modelos, diferentemente de dados químicos como concentração que estão diretamente relacionados com os constituintes daquelas misturas.

Os resultados de intensidade de fluorescência para as 14 misturas foram obtidos variando os comprimentos de onda de excitação (220-350 nm, variação de 10 nm) e de emissão (35-800 nm, variação de 1 nm). Esses resultados são intrinsecamente em 3 dimensões (3D), e posteriormente em uma segunda fase deste trabalho serão trabalhados com modelos de calibração de segunda, que trabalham com dados 3D.

Modelo_ Dens	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	0,000	0,0188	0,025	1,000	0,361	0,250

PCR	0,017	0,025	0,025	0,128	0,165	0,453
PLS	0,013	0,022	0,024	0,461	0,022	0,298
Simples	-	-	-	0,304	-	-
Modelo_Vic- Cin	RMSEC	RMSECV	RMSEP	R ² Cal	R ² CV	R ² Pred
MLR	6,040e-15	4,940	13,146	1,000	0,237	0,538
PCR	4,555	6,649	12,686	0,006	0,549	0,325
PLS	2,356	5,866	15,690	0,734	0,100	0,508
Simples	-	-	-	0,018	-	-

Tabela 6. Resultados dos modelos para densidade a 20 °C e viscosidade a 40 °C.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que o algoritmo MLR foi o que apresentou os melhores resultados. Na determinação do teor em óleo na mistura o algoritmo também apresentou o melhor resultado, entre os outros. Isso é importante para o estudo, porque o principal objetivo foi a determinação teor de óleos bruto em diesel S10.

Os modelos construídos para outras concentrações teve um caráter mais exploratório para o comportamento dos modelos. E verificou-se ser importante, porque eles revelaram a influência da concentração de moléculas fluorescentes na intensidade do sinal e, por conseguinte, nos modelos construídos. A modelagem feita para os parâmetros físico-químicos de densidade e viscosidade também foram importante, uma vez que foi possível realizar-lós apesar das dificuldades que os modelos têm para relacionar os dados químicos com os dados físicos. Estes resultados são interessantes porque trouxeram aprendizados para modelagem futuro. Em geral, os modelos multivariados mostraram melhores resultados de R² do que o modelo de regressão linear, o que comprova a necessidade de uso de algoritmos multivariados.

REFERÊNCIAS

BRASIL. **Lei N° 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as leis N° 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 13 jan. 2005. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acessado em: 10 Jan. 2016.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro.** Brasília: CNT, 2012

CORGOZINHO, C. N. C.; BARBEIRA, P. J. S. **Identificação e quantificação da adulteração de óleo diesel por óleo residual utilizando espectrofluorimetria e quimiometria.** In: 32ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ – SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Natal, Brasil, Maio/Jun., 2009.

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**, LTC, 2013.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K.; SANTOS, M. A. **Identificação de adulteração de biocombustíveis por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais**. Química Nova, v. 34, n. 4, p. 621-624, 2011.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; RIBEIRO, E. M. O.; SILVA, H. R. G.; GUIMARÃES, A. K.; LUNA, S.; SILVA, W. L.; BRITO, I. J. Determinação de adulterantes em óleo diesel utilizando a integração dos espectros de fluorescência induzida por LED. In: 37ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ – SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Natal, Brasil, Maio, 2014.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. **Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy**. Anal. Chim. Acta, v. 587, p. 194-199, 2007.

POMPELLI, M. F.; OROZCO, A. J. J.; OLIVEIRA, M. T.; RODRIGUES, B. R. M.; BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G.; OLIVEIRA, A. F. M.; ALMEIDA-CORTEZ, J. S. **Crise Energética Mundial e o Papel do Brasil na Problemática de Biocombustíveis**. Agronomía Colombiana, v. 29, n. 2, p. 231-240, 2011.

VIERA, M. S.; FRANCESQUETT, J. Z.; FACHINI, D.; GERBASE, A. E.; FERRÃO, M. F. **Avaliação de adulteração de misturas biodiesel diesel empregando espectroscopia no infravermelho e análise por componentes principais**. In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Engenharia de Produção, Out., 2010.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-195-4

