

ANÁLISE DE AMOSTRAS DE COMBUSTÍVEIS POR FOTOMETRIA, NIR PORTÁTIL E RMN DE ¹H – UMA COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS ENCONTRADOS POR TÉCNICAS NORMATIZADAS

Flavia Tosato^a, Eliane V. Barros^a, Danyelle A. Cunha^a, Francine D. Santos^a, Thayná Corrêa^b, Amanda Nunes^b, Izabella Jastrow^b, Mylena A. Silverol^b, Layla U. Pinheiro^b, Alessandro C. Seabra^b, Paulo R. Filgueiras^{a,*}, Álvaro C. Neto^a, Leandro Wang^{c,d}, Ernesto C. Ferreira^b e Wanderson Romão^{a,b,e,#}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

^bInstituto Federal do Espírito Santo, 29106-010 Vila Velha – ES, Brasil

^cInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13084-970 Campinas – SP, Brasil

^dInstituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica, 13084-970 Campinas – SP, Brasil

^eInstituto Nacional de Ciência e Tecnologia Forense, Brasil

Recebido em 30/06/2019; aceito em 06/11/2019; publicado na web em 05/02/2020

ANALYSIS OF FUELS BY PHOTOMETRY, PORTABLE NIRS AND ¹H NMR - A COMPARISON WITH STANDARD TECHNIQUES. It has been recurring adulterations in fuels (such as gasoline, ethanol and diesel), being necessary the exploration of the use of more modern analytical techniques capable of controlling the quality of these fuels, since some regulated tests may be inefficient to detect the adulteration. Among them, it is highlighted proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy, and portable near infrared spectroscopy (microNIR). In this work, it was studied the conformities of 115 samples of seized fuels (76 of gasoline, 23 of ethanol, and 16 of diesel) by means of standardized techniques with parameters established by the ANP. Results obtained were compared to photometer, MicroNIR and ¹H NMR analyzes. The analyzes carried out by ANP showed four nonconforming samples (one of gasoline and three of ethanol). By the photometric technique, only 14 gasoline samples had ethanol content permitted by legislation (i.e. $\approx 27\%$ v/v). By ¹H NMR analysis, it was possible to verify nonconformities by presence of aromatics and olefins compounds in the gasoline and diesel samples as well as of methanol in fuel ethanol samples. It is also worth noting the efficiency of MicroNIR when combined with unsupervised chemometric methods to indicate nonconformities presented by ¹H NMR and photometry techniques.

Keywords: Fuel; NMR; MicroNIR; photometric; chemometrics.

INTRODUÇÃO

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) têm a responsabilidade, de maneira geral, de controle e fiscalização dos combustíveis. As principais atribuições da ANP¹ são:

- Autorizar e fiscalizar as atividades de produção;
- Importação, exportação, transporte, armazenagem, distribuição, revenda e comercialização de derivados de petróleo, gás natural e biocombustíveis;
- Estabelecer as especificações técnicas (características físico-químicas) dos derivados de petróleo, gás natural e dos biocombustíveis;
- Monitorar a qualidade desses produtos nos postos revendedores dos combustíveis;

Para o monitoramento, em âmbitos de processos administrativos, a ANP autoriza, à coleta, as amostras de combustível líquido, analisados em seus Centros de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT), ou em laboratórios acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), ou ainda podendo enviar as amostras para laboratórios com contrato vigente à ANP para monitorar a qualidade desses combustíveis.² As principais análises são descritas nas Tabelas 1S, 2S e 3S, do material suplementar, e especificam os parâmetros para avaliar a qualidade da gasolina (Tabela 1S),³ do etanol (Tabela 2S)⁴ e do diesel (Tabela 3S).⁵ Tais testes seguem com rigor os métodos da Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT) ou da *American Society For Testing And Materials* (ASTM).

No Brasil, algumas das propriedades físico-químicas, como: massa específica, temperaturas de destilação, ponto de ebulição, n° de octano motor (MON), pressão de vapor, corrosividade, condutividade elétrica, ponto de fulgor, viscosidade, entre outras, são listadas nas Tabelas 1-3S, sendo fundamentais para monitorar a qualidade do combustível pela ANP. Porém, esses métodos avaliados são, em sua maioria, para avaliar o funcionamento do motor, e não para avaliar adulterações na gasolina, o que pode produzir falsas avaliações.⁶

A adulteração de combustíveis petroquímicos é um problema recorrente. A fraude pode causar, além de danos ao consumidor, alteração no funcionamento do motor em termos de consumo, danos ambientais e de saúde aos consumidores e trabalhadores do setor.⁶

Vários métodos são citados na literatura para identificar adulteração em combustível envolvendo técnicas cromatográficas e espectroscópicas, principalmente. Um dos trabalhos reportados mostra a utilização de curva de destilação associada ao modelo SIMCA (*Soft Independent Modeling Class Analogy*), no qual, foi utilizado para classificar amostras de gasolina para indicar adulteração com etanol.⁷ Outra técnica é a utilização de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG-DIC), no qual foi capaz de avaliar a presença de hidrocarbonetos (olefinas, aromáticos e saturados) e outras propriedades físico-químicas – como curva de destilação, número de octano, etanol anidro e teor de benzeno – apresentando erros de predição e erro relativo médio abaixo de 11,5% v/v e 5,0% v/v, respectivamente. Estes resultados são considerados satisfatórios quando comparados aos obtidos pelos métodos especificados na ANP 309.^{8,9}

Monteiro *et al.*¹⁰ utilizaram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ¹H) associada à métodos quimiométricos (regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

*e-mail: filgueiras.pr@gmail.com

#e-mail alternativo: wandersonromao@gmail.com

e regressão por componentes principais (PCR)) para analisar a concentração das misturas de biodiesel com diesel, sendo que os autores conseguiram a predição de concentrações de biodiesel superiores a 2,0% em óleo diesel. Soares *et al.*¹¹ revisaram diversas técnicas que contribuíram na descoberta de adulterantes em gasolina, como por exemplo, tolueno, etanol, dentre outros. Zhang *et al.*¹² determinaram a adulteração de misturas de gasolina por espectroscopia Raman com instrumento portátil. Neto *et al.*¹³ utilizaram RMN de ¹H e PCA-DA (*Principal Component Analysis –Discriminant Analysis*) para identificar adulteração em etanol por metanol em níveis acima dos permitidos pela legislação (1,0%) com resultados de exatidão de até 94% e com os limites de detecção e quantificação de 0,024 e 0,036 %v/v, respectivamente, e desvio padrão relativo de 5,67%.

Entre os métodos mencionados, a análise de RMN de ¹H se destaca por ser uma técnica de alta resolução, na qual a radiação eletromagnética aplicada interage com os núcleos de hidrogênio presentes. Cada núcleo atômico possui propriedades físicas importantes para o fenômeno da ressonância, dentre elas se destaca a constante magnetogírica (γ) que é a mesma para cada isótopo.^{14,15} Apesar de núcleos iguais apresentarem o mesmo valor da constante magnetogírica, a frequência absorvida por cada um deles dependerá do ambiente químico em que cada núcleo está inserido. Desta forma, cada núcleo de ¹H terá um deslocamento químico específico de acordo com a molécula a qual ele pertence, o que torna a RMN tão seletiva frente a outras técnicas analíticas.¹⁵ Na análise de combustíveis, as principais regiões de interesse são as referentes aos grupos de hidrogênios alifáticos, aromáticos e olefínicos, cujos deslocamentos químicos são consolidados na literatura.^{10,16-19}

Outra técnica bastante empregada no estudo de combustíveis devido principalmente ao seu baixo custo e simplicidade é a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR). A capacidade do NIR em obter informações sobre ligações químicas distintas permite estudar os compostos constituintes da gasolina, etanol e óleo diesel a partir de grupos funcionais moleculares do tipo C-H, S-H, N-H e O-H que absorvem frequências na faixa de 4.000-14.000 cm^{-1} .^{20,21} Assim, destaca-se o microespectrômetro portátil na região do infravermelho próximo (MicroNIR), no qual a espectroscopia de vibração é realizada no comprimento de onda de 908 a 1.676 nm (11.013 a 5.967 cm^{-1}).²²⁻²⁴ O MicroNIR possibilita monitorar e determinar propriedades das amostras no local de coleta,²⁵ além de possuir diversas outras vantagens como: curto tempo de análise (alguns segundos); baixo custo de aquisição e operação; baixo consumo de energia; baixo ou nenhum uso de reagentes; pouco ou nenhum tratamento da amostra; alta segurança do analisador; fácil operação e eliminação de fontes de erros devido a transportes de amostras. Associado a métodos quimiométricos, o MicroNIR possibilita estimar várias propriedades, simultaneamente, bem como controlar a qualidade dos produtos.^{8,15,26-28}

O MicroNIR apresenta respostas através de espectros com bandas largas resultante das vibrações do tipo sobretons e da combinação de sinais. A combinação da quimiometria com a praticidade do NIR portátil possibilita o desenvolvimento de metodologias analíticas para o controle de qualidade de combustíveis.^{8,20,25} Paiva *et al.*²⁹ avaliaram o desempenho do NIR portátil *versus* um instrumento de bancada de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para quantificar óleos vegetais em misturas de biodiesel/diesel. Lutz *et al.*²⁶ desenvolveram uma metodologia para quantificar etanol em gasolina utilizando NIR portátil obtendo exatidão a nível equivalente de um espectrômetro não portátil. Outros exemplos incluem a classificação e quantificação de biodiesel em diesel por meio do método de PLS-DA (*Partial Least Squares – Discriminant Analysis*) e PLS;^{30,31} a classificação entre gasolina comum e aditivada usando calibração multivariada;³² o uso de floresta randômica

combinado ao NIR para a análise de misturas de gasolina e nafta.³³ Além desses trabalhos, pode-se citar o uso do FTIR no controle de qualidade de gasolina para combater adulteração pelo uso de óleo diesel, querosene, aguarrás e thinner.³⁴

Outro estudo realizado classificava o tipo de solvente adulterante adicionado à gasolina a partir dos dados de MIR aliado a técnica de PCA-DA. Os resultados foram satisfatórios, mostrando eficiência de 96% na classificação da gasolina adulterada e não adulterada, além da eficiência de 93% na identificação do tipo de solvente adicionado.³⁵ Em todos os casos, a combinação da técnica de FTIR com a calibração multivariada mostra-se promissora no controle de qualidade de combustível em relação a técnicas analíticas convencionais, devido à grande quantidade e qualidade de informação química extraída a partir dos espectros vibracionais.

Neste trabalho, as técnicas analíticas de RMN de ¹H e MicroNIR foram utilizadas na identificação de padrões de adulteração em amostras de combustíveis coletados pela polícia Civil do estado do Espírito Santo (PC-ES), em diferentes municípios. Os resultados dos ensaios físico-químicos realizados conforme normas indicadas pela ANP foram correlacionadas com os resultados usando as técnicas de MicroNIR e RMN de ¹H. O teor de etanol em amostras de gasolina e etanol combustível (EHC) foram estimados utilizando um fotômetro na região do infravermelho próximo. Além disso, foram estimadas as proporções das substâncias: metanol e etanol na gasolina, metanol em etanol e biodiesel, compostos aromáticos e olefínicos em óleo diesel por RMN de ¹H. O equipamento portátil, MicroNIR foi utilizado para discriminar amostras de gasolina, etanol e diesel quanto às localidades de coleta e quanto ao tipo de combustível.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras e reagentes

Um total de 115 amostras de combustíveis foram fornecidas pela Polícia Civil do estado do Espírito Santo (PC-ES), sendo classificadas em 76 de gasolina, 23 de etanol e 16 de óleo diesel. As amostras foram coletadas pela PC-ES em diferentes postos de revenda e em vários municípios do Estado como mostrado na Figura 1S no material suplementar. As Tabelas 4S, 5S e 6S, do material suplementar, definem os tipos de amostras, postos e pontos de coleta escolhidos para as amostras investigadas de etanol (Tabela 4S), gasolina (Tabela 5S) e diesel (Tabela 6S).

As 115 amostras foram coletadas em duplicata, nos quais um conjunto das amostras foi enviado para a ANP para análise dos parâmetros físico-químicos obrigatórios, enquanto que o segundo conjunto foi enviado ao Laboratório de Petrolômica e Forense, que possui acordo de cooperação (n° 23068.011398/2012-72) assinado com a PC-ES, para análises de fotometria, MicroNIR aliado a ferramentas quimiométricas, e RMN de ¹H.

Para as análises de RMN de ¹H foram utilizados como reagentes clorofórmio-D 99,8% com 0,1% (v/v) de TMS (Sigma Aldrich, Brasil), água deuterada 99,9% (Sigma Aldrich, Brasil) e ácido maleico (Sigma Aldrich, Brasil).

Caracterização das amostras

Parâmetros Físico-Químicos (ANP)

Os parâmetros físico-químicos para avaliar a qualidade da gasolina seguem as normas da Resolução ANP (RANP) 40/2013.³ As análises realizadas na gasolina foram: aspecto visual e coloração; massa específica a 20 °C; teor de etanol e metanol; destilação a 10, 50 e 90% evaporado; destilação no ponto final de ebulição (PFE); destilação residual; teor de enxofre e teor de marcador.

Os ensaios realizados no etanol, descritos pela RANP 19/2015,⁴ foram: aspecto visual e coloração; condutividade elétrica; massa específica a 20 °C; teor alcoólico; potencial de hidrogênio; teor de hidrocarbonetos e teor de metanol.

Para o óleo diesel, os parâmetros físico-químicos seguem as normas da RANP 50/2013.⁵ Foram realizadas as análises de coloração e aspecto visual; teor de biodiesel; teor de enxofre; massa específica a 20 °C; ponto de fulgor; destilação 10% e 50% evaporado; e destilação 85% e 90% para diesel S500 e 95% para diesel S10.

As informações dos parâmetros físico-químicos, especificação e tolerância de cada teste para a gasolina, etanol e óleo diesel estão demonstrados na Tabela 1S-3S, respectivamente. Os resultados da ANP para as análises físico-químicas, em nível de comparação com as técnicas analíticas testadas foram cedidas pela PC-ES.

Fotometria

Na análise de fotometria, foi utilizado um Fotômetro Analisador de Combustível Xerloq (Tech Chrom Ltda., Brazil), sendo, inicialmente, realizada a calibração do instrumento inserindo uma cubeta específica do equipamento para a análise de gasolina e etanol.

A análise do branco foi feita com a cubeta de vidro seca e sem amostra (o ar foi utilizado como branco). Após a análise do branco, as amostras de gasolina e etanol foram lidas em triplicata e por cinco analistas diferentes. Os resultados foram expressos em teor de etanol (% v/v) tanto para as amostras de gasolina quanto para as amostras de álcool etílico hidratado combustível (AEHC).

MicroNIR e Análise quimiométrica

A análise no MicroNIR foi realizada utilizando um instrumento modelo portátil MicroNIR™ Pro 1.700. Os dados foram adquiridos e processados pelo *software* 2.1 da Viavi Solutions Inc. Os espectros MicroNIR foram adquiridos na faixa de 908 a 1.676 nm, com varredura de 100 espectros, um tempo de integração de 8 ms, aquisição de 125 pontos por varredura, com uma resolução de 6,20 nm.³⁶

As amostras foram analisadas a partir do acessório de transmitância e foi utilizada uma cubeta de quartzo de 2 mL com um caminho óptico de 1 mm, para que não houvesse interferência do material.

Todos os espectros MicroNIR foram inicialmente pré-processados usando a primeira derivada pelo algoritmo de Savitzky-Golay³⁷ com suavização por um polinômio de segunda ordem e uma janela de 7 pontos. Após os espectros pré-processados, foi aplicado o modelo para a análise dos componentes principais (PCA) para os espectros das 115 amostras analisadas, isso é, gasolina, etanol e óleo diesel, com os modelos sendo centrados na média. Para a construção dos modelos de PCA, cada combustível foi avaliado em função da localidade de cada coleta e do tipo de combustível.

RMN de ¹H

Todas as amostras de gasolina, etanol e diesel foram analisadas no espectrômetro da marca Varian, modelo VNMRs 400, operando com um campo magnético de 9,4 T correspondente a aproximadamente 400 MHz para o núcleo de hidrogênio, utilizando uma sonda 5 mm BroadBand¹H/¹⁹F/X para as análises de ¹H a 26 °C e pulso de 45°. O processamento dos espectros foi realizado no *software* MestreNova, a partir do qual eles foram acertados utilizando o padrão interno como referência. Tanto a fase quanto a linha de base foram corrigidos manualmente.

Para as amostras de gasolina, um total de 76 amostras foram previamente preparadas utilizando como solvente CDCl₃ com TMS, sendo esse utilizado como padrão interno. Para cada determinação, foram utilizados 100 µL de amostra dissolvida em 400 µL de CDCl₃, com os seguintes parâmetros de análise: 256 *scans*, tempo de aquisição de 5,45 s, janela espectral 6410,3 Hz e tempo de espera de 6 s. A

integração do espectro foi realizada manualmente para as seguintes regiões: hidrogênios alifáticos (~ 0,3 – 3,3 ppm), hidrogênios do CH₃ do metanol (~ 3,4 – 3,45 ppm), hidrogênios do CH₂ do etanol (~3,6-3,75 ppm) e hidrogênios aromáticos (~6,0 – 8,0 ppm).³⁸

Para as amostras de etanol comercial, um total de 23 amostras foram analisadas (510 µL de cada amostra), onde cerca de 80 µL de ácido maleico foi adicionado a um tubo de inserção com D₂O, sendo utilizado como padrão interno. As análises seguiram os seguintes parâmetros: 256 *scans*, tempo de aquisição de 5,45 s, janela espectral 6410,3 Hz e tempo de espera de 1 s. A integração do espectro foi realizada manualmente para as seguintes regiões de hidrogênios do CH₃ do metanol (~ 3,4-3,45 ppm), hidrogênios do CH₂ do etanol (~3,6-3,75 ppm).¹³

Para as análises das 18 amostras de óleo Diesel, CDCl₃ foi utilizado como solvente, contendo TMS. O último foi utilizado como padrão interno. Para cada determinação, foram utilizados 100 µL de amostra dissolvida em 400 µL de CDCl₃, com os seguintes parâmetros instrumentais: 32 *scans*, tempo de aquisição de 3,83 s, janela espectral 6410,3 Hz e tempo de espera de 1 s. A integração do espectro foi realizada manualmente para as seguintes regiões de hidrogênios alifáticos (~ 0,3-3,3 ppm), hidrogênios metóxi (~ 3,6-3,7 ppm), hidrogênios olefínicos (~5,25-5,5 ppm) e hidrogênios aromáticos (~6,0-9,0 ppm).¹⁸

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros físico-químicos (ANP)

Os parâmetros físico-químicos das análises de gasolina, etanol e diesel, foram realizados por um laboratório credenciado da ANP, e os resultados são descritos nas Tabelas 7S, 8S e 9S, respectivamente. De modo geral, apenas quatro amostras de um total de 115 apresentaram não conformidade, isso é, algum parâmetro encontrou-se fora dos padrões exigidos pela ANP para a qualidade do combustível. Os resultados não conformes para essas amostras foram destacados nas Tabelas 7S-9S por uma cor vermelha.

Para as amostras de gasolina (n = 76), apenas a amostra GAP2301 teve uma não conformidade para três parâmetros: Destilação: 90%, Ponto final de Ebulição (PFE) e Resíduo (Tabela 7S). Para as amostras de etanol (n = 23), três amostras apresentaram não conformidades (EHP1001, EHP2601 e EHP4101) para os parâmetros massa específica (amostras EHP1001 e EHP4101, onde os valores encontrados foram de 812,7 e 812,1 kg m⁻³, respectivamente, uma vez que deveriam estar entre os limites de 805,2 e 811,2 kg m⁻³); teor alcoólico (a amostra EHP1001 apresentou um valor de 91,9 wt%, sendo 95,4 e 92,5 wt% os respectivos limites máximo e mínimo com tolerância de ± 0,3) e condutividade elétrica (a amostra EHP2601 demonstrou um valor acima do tolerado, isso é, de 439 µS m⁻¹, visto que o valor esperado deveria estar entre 300e 326 µS m⁻¹), (Tabela 8S). Para as amostras de diesel, não foram encontradas não conformidades (Tabela 9S).

Fotômetro

Para a análise de gasolina usando um fotômetro, a leitura é dada em termos de teor (percentual) de etanol anidro combustível, de acordo com a normativa do MAPA N° 75 DE 05/03/2015 e do CIMA N° 1 DE 04/03/20152 que definem que o teor de etanol presente na gasolina deve ser de (27 ± 1) %v/v. Sendo assim, observa-se na Figura 1 que apenas 14 amostras de um total de 76 apresentam conformidade, isso é, com o teor de etanol de (27 ± 1) %v/v. Além disso, as amostras GCP0201 (34% v/v), GAP4101 (34% v/v), GCP0101 (35% v/v), GCP2001 (39% v/v), GCP2101 (37% v/v), GCP1001 (32% v/v) e

GAP0401 (32% v/v), obtiveram a maior percentagem de teor etanol. Esses valores mais discrepantes podem ser referentes à adição de etanol além do permitido pela legislação.

Segundo a RANP 19/2015, o teor de EHC deve estar entre 92,5 a 95,4 wt%. Na Figura 2 é apresentada os resultados de EHC, onde observa-se que apenas a amostra EHP1001 apresenta um valor abaixo do permitido pela legislação.

MicroNIR

Para os ensaios de MicroNIR, as amostras de combustíveis foram lidas no modo de transmitância e os espectros são mostrados na Figura 3(a-f). Os espectros '3a', '3c' e '3e' correspondem aos "originais" de gasolina, etanol e diesel, respectivamente. Já os espectros '3b', '3d' e '3f' correspondem aos submetidos a um pré-tratamento como a

aplicação da primeira derivada, feita no *software* MATLAB (R2013a). Em todos os conjuntos de amostras de combustíveis, foi notada a presença das bandas na região de 1.100-1.200 nm, correspondente ao segundo harmônico da ligação C-H dos hidrocarbonetos (HCs)¹⁹ (Figura 3a-f). Porém, observa-se que essa banda é mais abundante nas amostras de diesel (Figura 3e-f), seguido pelas amostras de gasolina (Figura 3a-b), e EHC (Figura 3b-c). Isso se deve a composição química desses combustíveis, em que o diesel e gasolina, por exemplo, possuem uma grande quantidade de cadeias de HCs, contendo o número de carbonos variando de C₈ a C₁₆ e de C₄ a C₁₂, respectivamente.³⁹ Além disso, destaca-se uma maior intensidade da banda que varia nas regiões de 1.300-1.680 nm para as amostras de EHC (Figura 3c-d). A essa região se atribui a presença do segundo harmônico, característico do grupo OH,⁴⁰ que está presente em alguns adulterantes (água e metanol) que são adicionados ao etanol. Nota-se

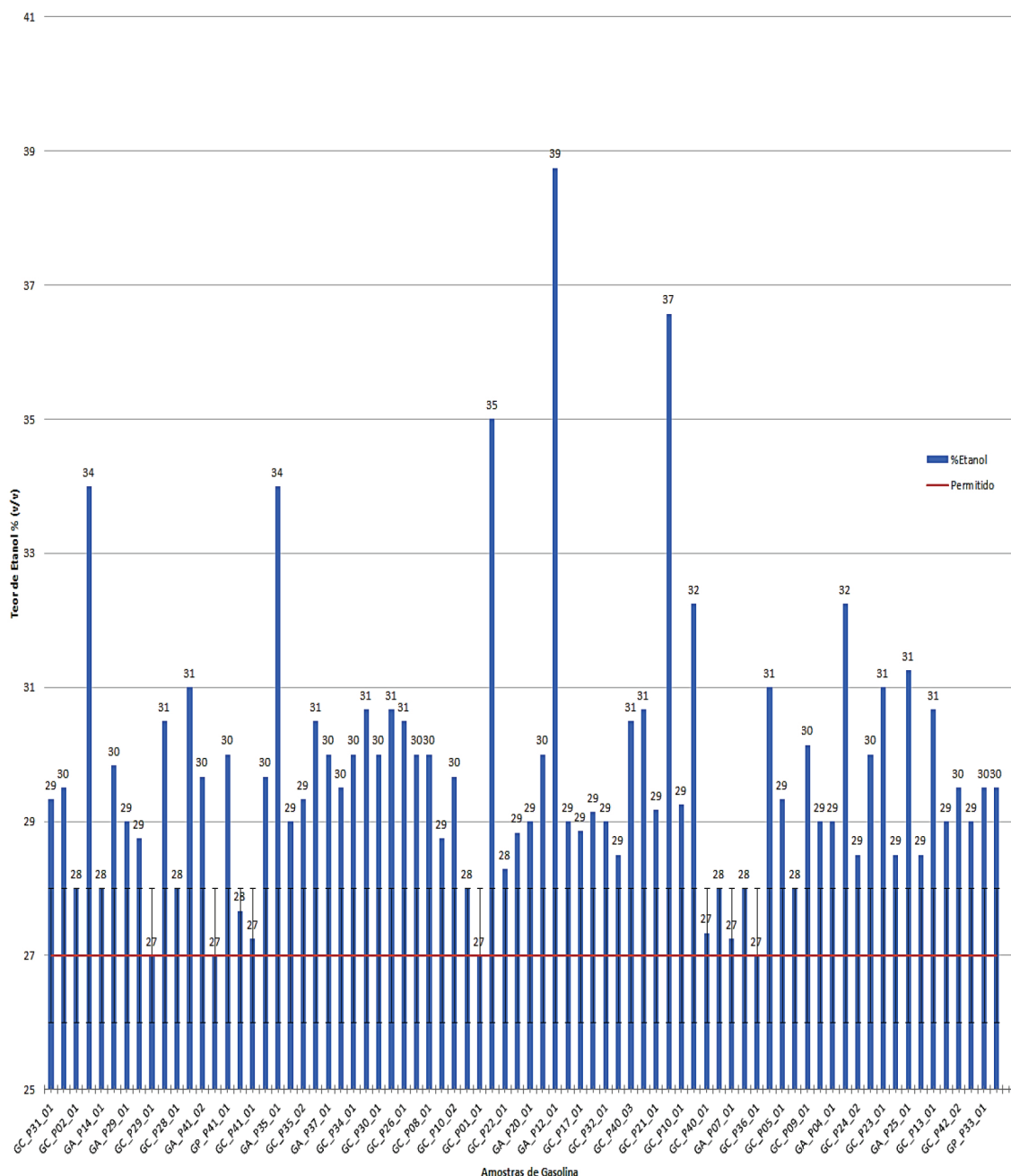


Figura 1. Teor de etanol (%v/v) detectado nas amostras de gasolina, onde a faixa representada pela linha em vermelho destaca o limite máximo permitido pela legislação brasileira (27 ± 1 % v/v)

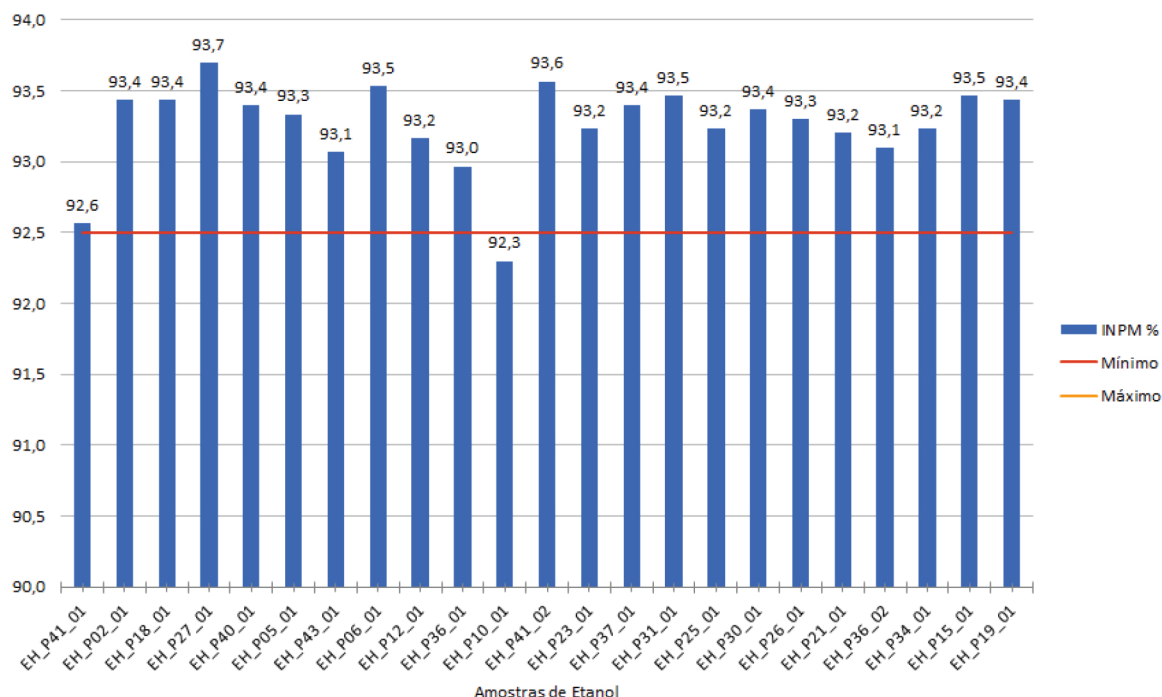


Figura 2. Teor de Etanol Hidratado Combustível (EHC) detectado nas amostras comerciais de etanol. Note que o valor estabelecido pela legislação é entre 92,5 a 95,4 wt%

também que há uma variação da banda na região de 1.300–1.400 nm para as amostras de gasolina e diesel. Para as amostras de gasolina (Figura 3a-b), pode-se dizer que essa região se associa ao etanol adicionado à amostra. Para o diesel, essa região está associada ao biodiesel adicionado (Figura 3e-f), visto que pode ser uma região química de impressão digital, como sugere Correia *et al.*³⁶ Ao observar os espectros de diesel, também se verifica as bandas de 1.100-1.200 nm (segundo harmônico da ligação C–H dos hidrocarbonetos (HCs)), isso se deve a maior quantidade de cadeias de HCs alifáticos presentes nessas misturas de diesel/biodiesel.³⁶

A partir dos espectros de MicroNIR da gasolina, uma matriz de dados foi construída e um modelo de PCA foi criado, em que as legendas são expostas em função da (Figura 4a) localidade de coleta (município) e do (Figura 4b) tipo de gasolina coletada (gasolina premium (GCP), gasolina do tipo comum C (GCC); gasolina comum aditivada (GCA) e gasolina A comum (GAC). Ao observar o gráfico de *scores* das três principais componentes (que representam juntas 92,17% variância explicada), em função dos municípios de coleta, Figura 4a, não há uma tendência de agrupamento das amostras, não sendo, portanto, possível reconhecer um padrão de adulteração em função de municípios, e conseqüentemente, pelos postos de coletas.

Quanto à avaliação de gasolina por tipo/classificação, Figura 4b, apenas a gasolina premium (GCP) separou-se pela região da PC2. As gasolinas do tipo comum (C, A e aditivada, isto é, GCC, GAC e GCA, respectivamente), formaram um grande grupo na região da PC1, demonstrando uma maior similaridade entre elas. Ao observar o gráfico de *loadings* (Figura 4c), nota-se a influência das bandas de 1.100-1.200 nm e 1.200-1.300 nm na região da PC2>0, e das bandas de 1350-1500 nm na região da PC2<0. As duas primeiras regiões de bandas correspondem ao segundo harmônico do grupo funcional C–H que são provenientes de HCs. Já a última região corresponde ao segundo harmônico do grupo OH.

Na tentativa de correlacionar os dados de MicroNIR *plus* PCA com os dados físico-químicos fornecidos pela as análises da ANP, fotometria e RMN de ¹H (este último será apresentada posteriormente), aos quais correspondem pelas linhas tracejadas de coloração

amarela, azul e vermelha, respectivamente, pode-se constatar pela Figura 4a-b que elas diferem das demais, pelas regiões da PC1, PC2 e PC3, simultaneamente. Nessas regiões, as principais informações são observadas pelas bandas de 1.100-1.250 e 1.350-1.500 nm.

Um similar modelo não supervisionado de classificação foi também empregado para as amostras de diesel comercial, Figura 5a-c, onde foi construído um modelo PCA em função da localidade de apreensão (Figura 5a) e do tipo de diesel comercial (Figura 5b, diesel S10 - 10 ppm de enxofre; e diesel S500 - 500 ppm de enxofre). Ao analisar os dados em função dos municípios de coleta, existe uma tendência de agrupamento das amostras na formação de quatro grupos, sendo o maior deles (Grupo I) formado pelos municípios de Serra, Vitória, Vila Velha e Cariacica; seguindo pelo Grupo II – municípios de Serra e Vitória; Grupo III – municípios de Serra e Vila Velha; e grupo IV – Vila Velha. Entretanto, como era de ser esperado, não existe uma relação dos grupos em função de sua localidade ou região do estado, mas sim, provavelmente, pelo tipo de fornecedor ou refinaria. Para a PCA (Figura 5b) que relaciona o tipo de óleo diesel (S10 e S500), nota-se que as amostras se diferenciam em função da classificação do combustível (S10 na região da PC1<0 e S500 na região da PC1>0).

Ao avaliar as variáveis explicativas, nota-se que para os óleos diesel (S10 e S500), a região de interesse é de 1.100–1.250 nm (Figura 5f), devido à presença de benzotiofenos nesse combustível,³⁶ no qual, ao se analisar o gráfico de *loadings* (Figura 5c) para a PC1, pode ser constatado uma pequena variação no perfil espectral nesta região. Logo, essa região é responsável pela separação das amostras em função da porcentagem de enxofre presente nos dois tipos de óleo diesel estudado.

RMN de ¹H

As análises de RMN de ¹H das amostras de gasolinas (Figura 6a) tipo “A”; (Figura 6b) tipo “C” e (Figura 6c) com adição de metanol são apresentadas, e as regiões que se destacaram foram: (i) $\delta = 0,3-3,3$ ppm, atribuída a sobreposição das absorções de

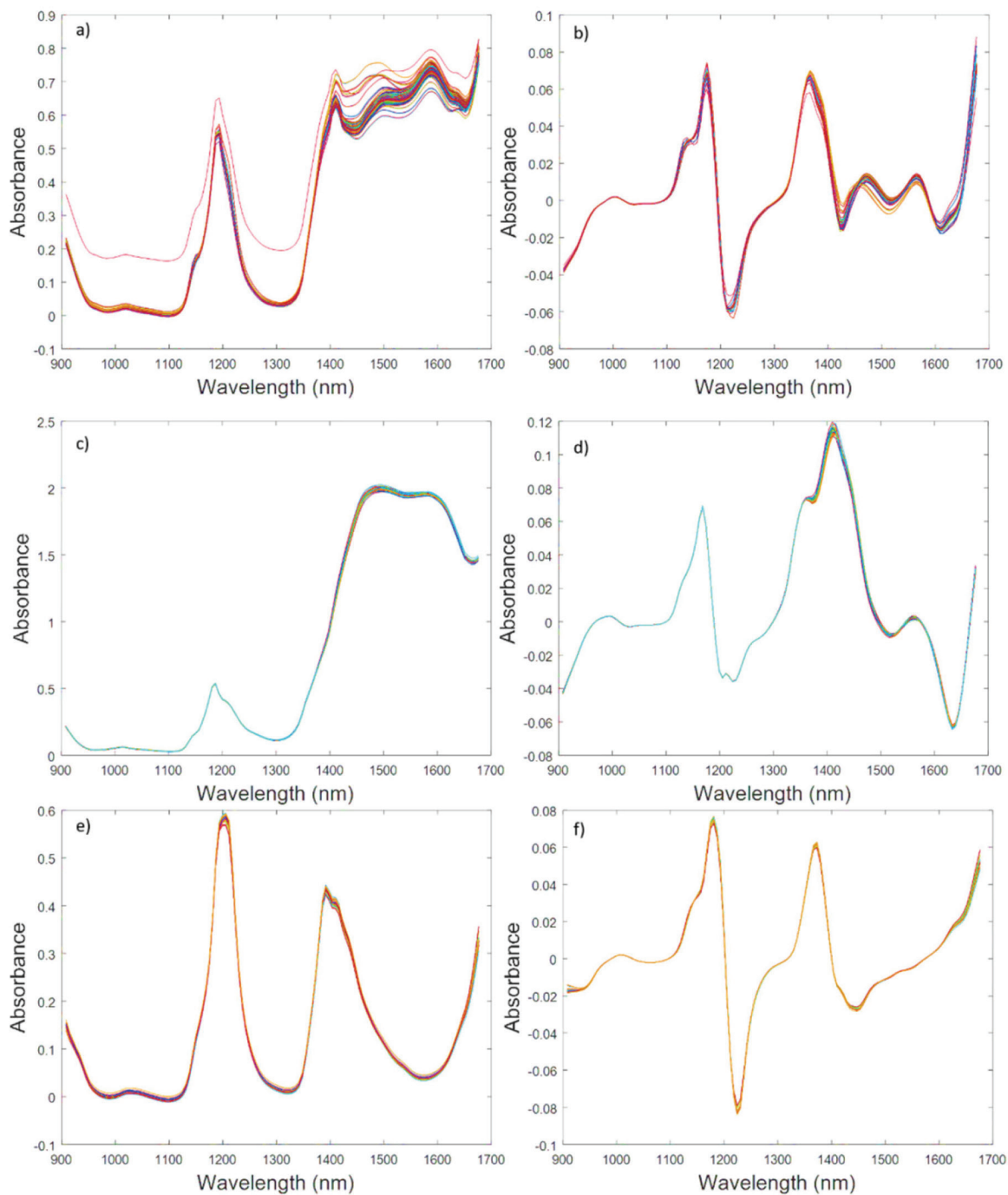


Figura 3. Espectros de MicroNIR originais (a, c, e) e submetidos a primeira derivada (b, d, f) para as amostras comerciais de gasolina; EHC; e diesel, respectivamente

hidrogênios metilas e metilenos ($-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$) ligados à sistemas alifáticos (H_{alif}); (ii) $\delta = 3,54-3,61$ ppm, correspondente a grupos do tipo metila ($-\text{CH}_3$) do metanol que se apresenta como um pequeno singlete, $-\text{CH}_3$ (H_{MeOH}); (iii) $\delta = 3,70-4,00$ ppm, referente aos grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) do etanol que é facilmente identificado por um quadrupeto, $-\text{CH}_2$ (H_{EtOH}); e (iv) $\delta = 4,00-6,00$ ppm, hidrogênios olefínicos (H_{ol}); e (v) $\delta = 6,00-8,00$ ppm, atribuída a hidrogênios aromáticos.³⁸ Nota-se que os espectros de RMN de ^1H na região dos alifáticos, i.e., região (i) (Figura 6a-c) são qualitativamente bastante similares, que não é possível perceber visualmente diferenças relevantes entre eles. Essa é a região mais abundante do espectro (sinais mais intensos), o que confirma a presença majoritária de cadeias alifáticas típicas de amostras de gasolina.

Em todos os três tipos de amostras de gasolina analisada, os perfis espectrais revelaram a presença de compostos aromáticos, olefínicos, etanol e metanol. Esses resultados sugerem a presença de compostos adulterantes na gasolina do tipo A, uma vez que a Resolução ANP N° 40 (a qual regula as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional) determina que ela deve ser isenta de compostos aromáticos e olefínicos. Além disso, tanto o metanol quanto o etanol não devem estar presentes na gasolina tipo A, entretanto, a resolução prevê a ocorrência somente em caso de contaminação considerando um limite máximo de 1 %v/v de etanol e 0,5 %v/v de metanol.

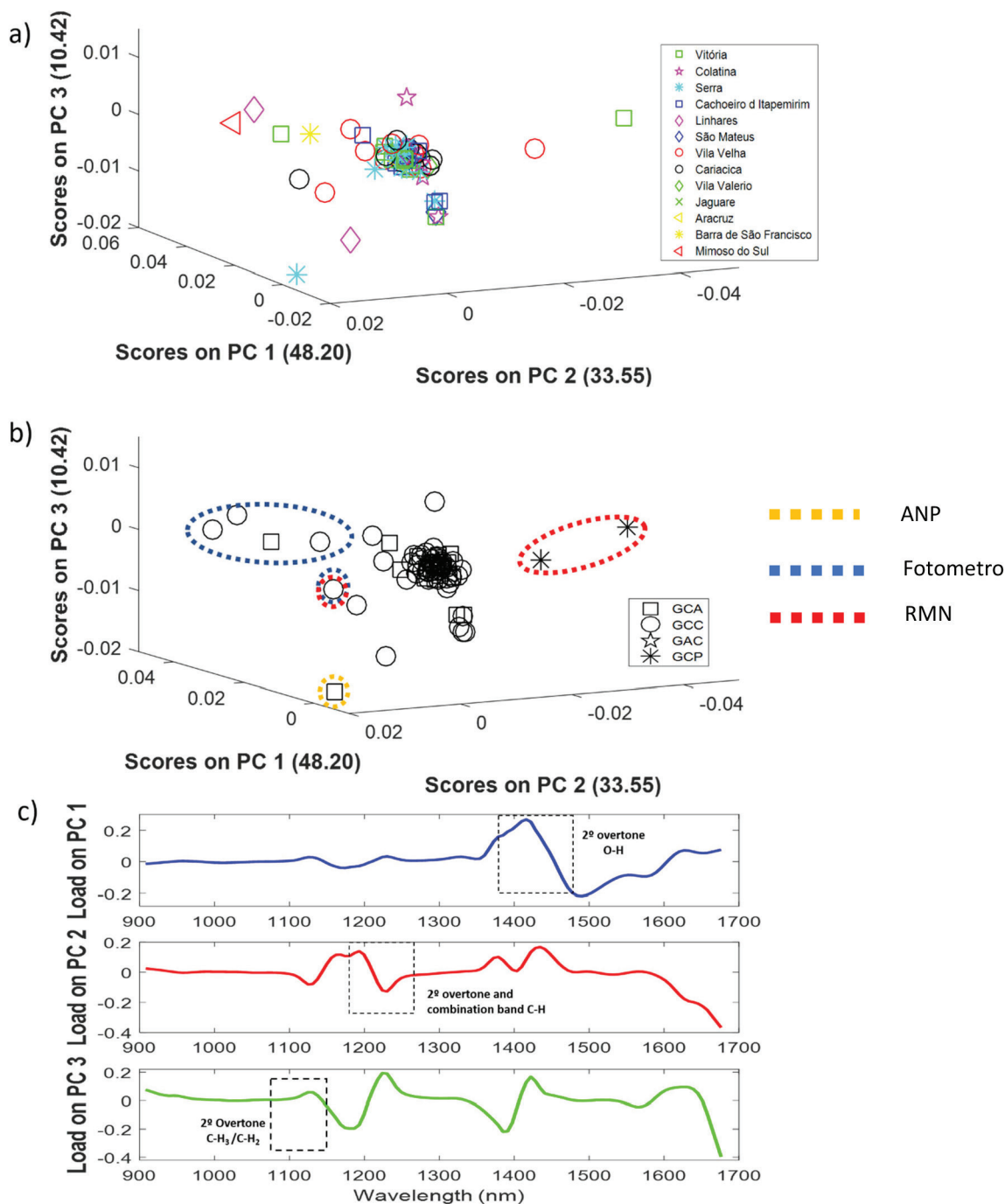


Figura 4. PCs e Loadings para as amostras de gasolina comerciais avaliadas em função da (a) localidade, (b) e de sua classificação (gasolina premium (GCP), gasolina do tipo comum C (GCC); e gasolina comum aditivada (GCA)) e (c) os gráficos de loadings para cada PC separadamente

A fim de garantir que o singlete em 3,54-3,61 ppm é referente ao metanol presente na amostra de gasolina “tipo A”, uma amostra foi preparada com 50:50 %v/v gasolina:metanol. Como demonstrado na Figura 6c, a intensidade do sinal em 3,54-3,61 ppm é notoriamente aumentando. Logo, é possível comprovar a seletividade de reconhecimento da estrutura molecular que a técnica de RMN de ^1H possui.

As quantidades relativas, em % mol, dos prótons ligados às estruturas, foram adquiridas a partir da integração da região dos espectros de RMN dos prótons ligados às estruturas presentes nas amostras de gasolina.

Os teores relativos de etanol (EtOH) e metanol (MeOH) em %v/v foram calculados a partir das quantidades relativas, massas moleculares e densidades relativas, expressas nos rótulos dos frascos

de etanol e metanol (0,789 e 0,792 g·mL⁻¹, respectivamente), com relação à região alifática do espectro de RMN de ^1H correspondente à gasolina. No entanto, devido às possíveis variedades de compostos aromáticos que possam estar presentes nas amostras de gasolina, não foi possível converter as quantidades relativas em %v/v para os compostos aromáticos e olefínicos. Contudo, foi possível obter uma avaliação semi-quantitativa mostrada na Tabela 10S, em % mol.

De uma maneira geral, os resultados apresentam irregularidades, pois estão em desacordo com o que é previsto pela ANP. Os teores de etanol (valores entre 33,1 e 33,9%) e metanol (~25,0%) para gasolina do tipo C obtidos pela análise de RMN de ^1H mostraram-se superiores pelo que é previsto pela ANP, que são de ~27% e 0,5%. No entanto, a maior adulteração ocorreu quando analisamos os resultados da gasolina

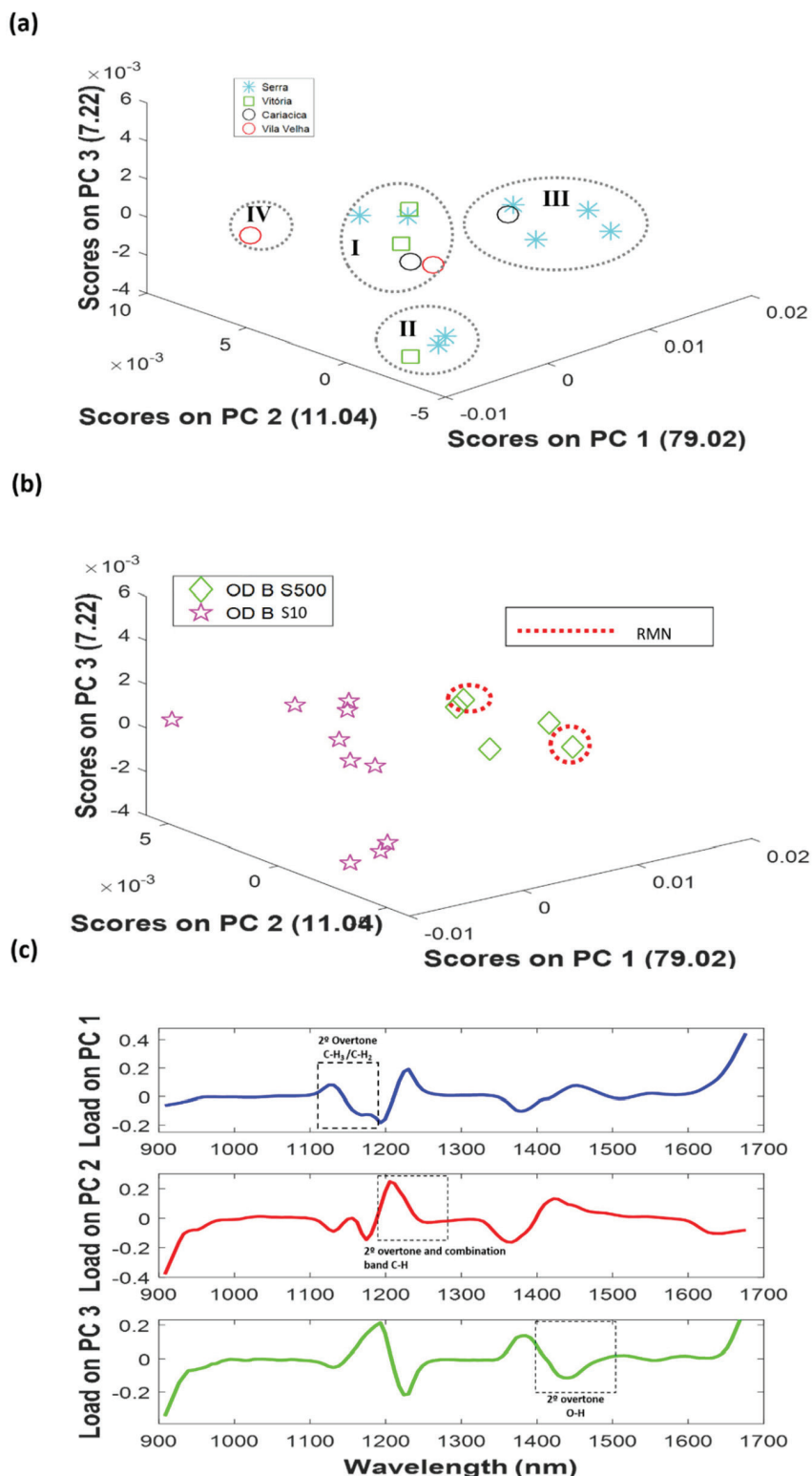


Figura 5. Modelo PCA para as amostras de diesel comerciais avaliadas em função da (a) localidade (município), e (b) da porcentagem de enxofre (S10 e S500). (c) As variáveis explicativas são mostradas nos gráficos de loadings

do “tipo A”, pois não se mostraram muito diferentes dos resultados para a gasolina do “tipo C”, apresentando os mesmos teores de metanol e etanol superiores do que é permitido em uma possível contaminação. Outra irregularidade para a gasolina tipo A foi a presença de compostos olefínicos e aromáticos que deveriam estar ausentes.

A Figura 7 apresenta um espectro típico de etanol do tipo EHC o qual foram selecionadas e tratadas individualmente nas regiões

correspondentes a grupos metilas presentes no metanol (H_{MeOH}), e aos grupos metílenos do etanol (H_{EtOH}),³³ semelhantemente aos que foram observados para as amostras de gasolina, além da região próxima a $\delta = 4,6$ ppm correspondente à água livre ou adicionada.

A Resolução ANP nº 19, retificada em 19/04/2015, em conjunto com a Resolução nº 740,⁴¹ de 15/08/2018, apresenta o controle institucional sobre o metanol e institui a obrigatoriedade da análise

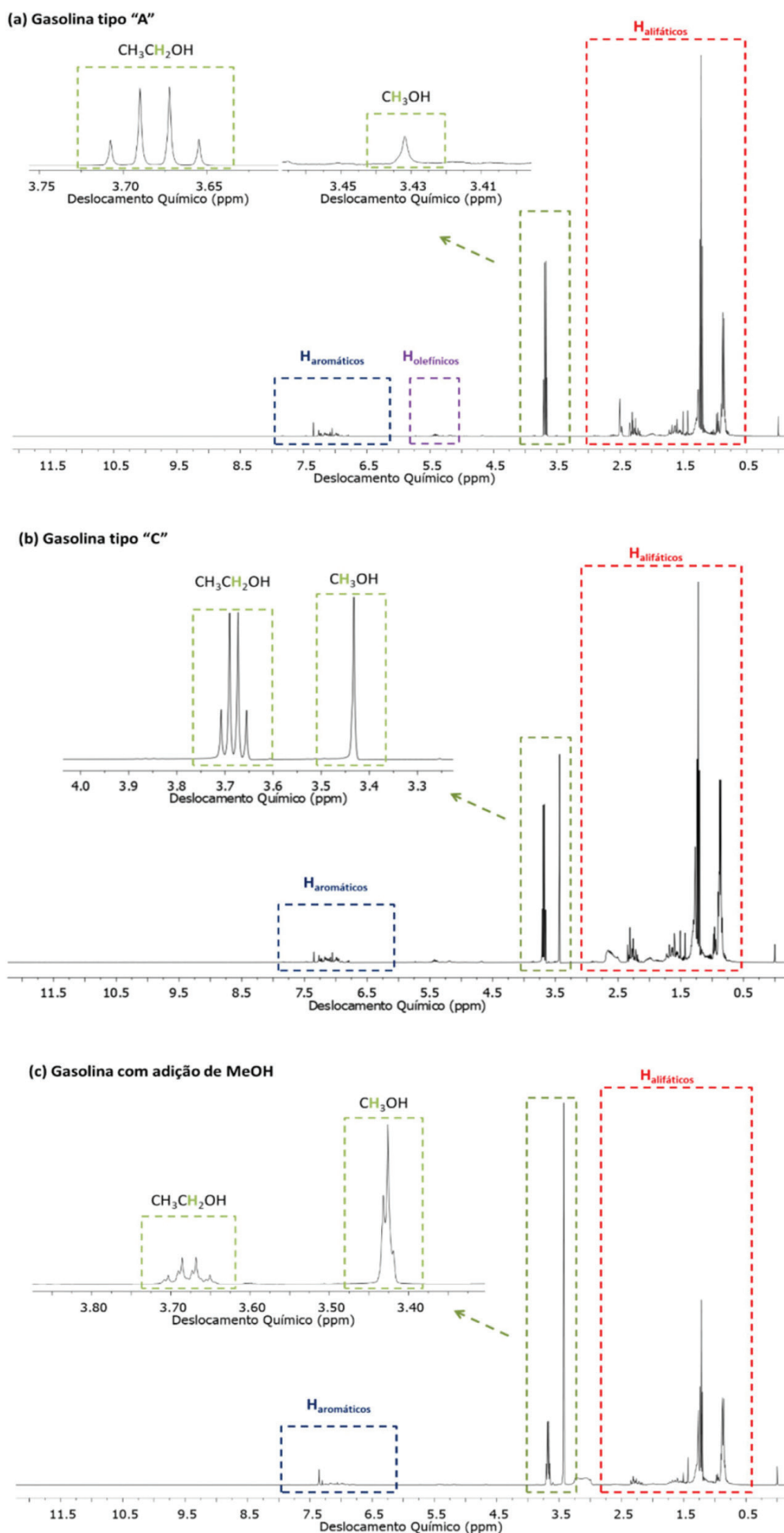


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H representativos para as amostras de gasolina: (a) tipo "A"; (b) tipo "C" e (c) gasolina com adição de metanol (50:50 %v/v)

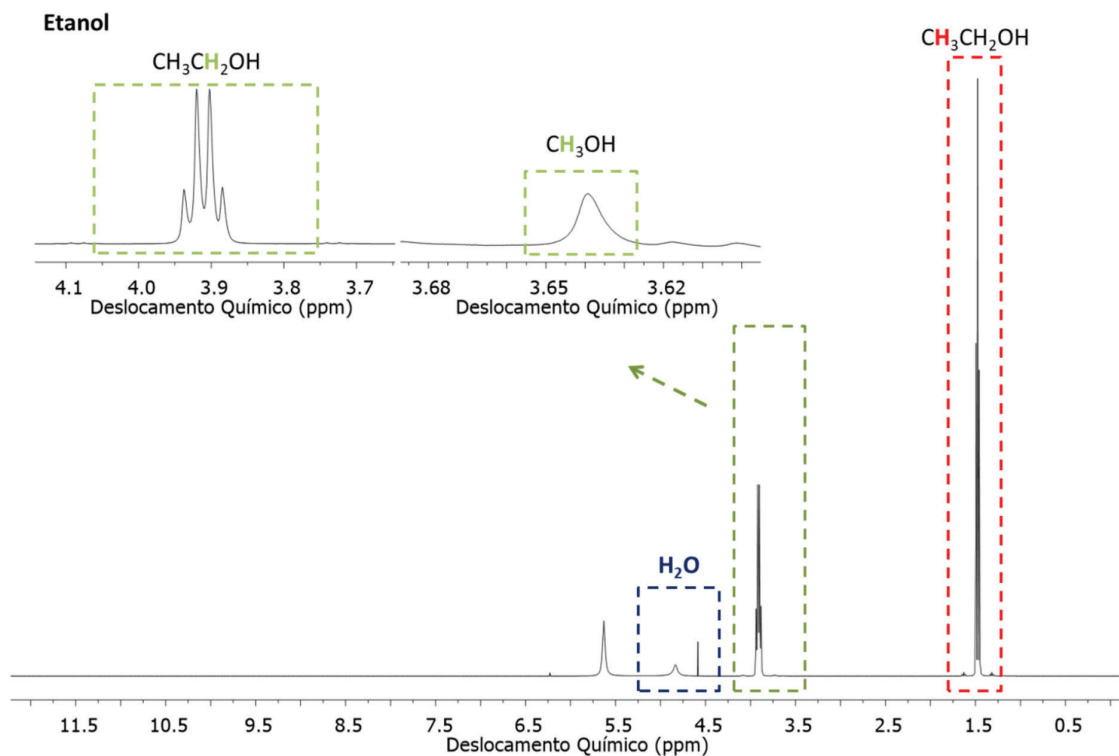


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H de uma das amostras de etanol

Tabela 1. Algumas especificações do EAC, do EHC e do EHCP estabelecidas pela legislação

Características	Limite		
	EAC	EHC	EHCP
Teor de etanol, mín.	98,0% (v/v)	94,5% (v/v)	96,3% (v/v)
Teor de água, máx.	0,7% (m/m)	7,5% (m/m)	4,5% (m/m)
Teor de metanol, máx.	0,5% (v/v)		
Teor de hidrocarbonetos, máx	3% (v/v)		

do teor de metanol no etanol combustível comercializados. Essa resolução traz as seguintes definições: (1) Etanol Anidro Combustível (EAC): Etanol Combustível destinado para mistura com gasolina A na formulação da gasolina C; (2) Etanol Hidratado Combustível (EHC): Etanol Combustível destinado à utilização direta em motores a combustão interna e; (3) Etanol Hidratado Combustível Premium (EHCP): Etanol Hidratado Combustível, com massa específica variando de 799,7 a 802,8 kg m^{-3} , a 20 °C. As especificações do etanol combustível comercializado são listadas na Tabela 1.

Neste âmbito, os teores de metanol nas amostras de etanol permaneceram em torno de ~25% (v/v), o que é significativamente superior ao previsto pela RANP n° 19, indicando uma não conformidade. Por outro lado, nota-se que os valores do teor de água estão em conformidade com a resolução, aos quais se mantiveram em torno de 4,7 wt% (Tabela 2). No entanto, D_2O foi utilizada como solvente no preparo das amostras, de modo que não há como distinguir possíveis conteúdos de água provenientes da troca do deutério com hidrogênio. Logo, os teores de água aqui apresentados não correspondem, necessariamente, apenas aos teores de água presentes nas amostras de etanol analisadas.

Os espectros de RMN de ^1H representativos das amostras de diesel (Figura 8a) S10 e (Figura 8b) S500 apresentam sinais de hidrogênios aromáticos (H_{ar} , δ : 6,00-8,00 ppm) e alifáticos (H_{al} , δ : 0,00-3,30 ppm). Os espectros da Figura 8a-b revelam ainda dois sinais específicos devido à presença de biodiesel relacionados aos

hidrogênios metoxílicos ($\text{H}_{\text{metóxi}}$, um singlete na região de 3,62 a 3,70 ppm) e hidrogênios olefínicos (H_{ol} , multipletos na região entre 5,25 e 5,50 ppm). Outro importante sinal relacionado aos hidrogênios do grupo OCH_2- , é um quarteto na região entre 4,20 e 4,45 ppm e aparece exclusivamente no espectro de moléculas de ésteres etílicos, que não foi observado nas amostras de biodiesel estudadas.²¹

Não foi possível converter os teores de wt% em % v/v (unidade de concentração utilizada para os teores de biodiesel em óleo diesel segundo a Resolução ANP n° 50), em virtude da complexidade da composição química do biodiesel que compreende em uma mistura de ésteres de ácidos graxo. Isso torna difícil a determinação da composição média de suas estruturas e, portanto, limita a determinação das massas molares.

Dessa forma, a Tabela 11S apresenta os teores em wt (%) de biodiesel em óleo diesel bem como os tipos de hidrogênios e seus respectivos teores presentes nas amostras analisadas. A quantidade relativa de biodiesel presente nas amostras de óleo diesel foi obtida por meio da razão entre as integrações das áreas das regiões referentes ao biodiesel, tais como os hidrogênios metoxílicos e olefínicos, e a integração de todas as regiões identificadas na Tabela 11S.

Em média, os valores de biodiesel nas amostras variaram em torno de 2,6 e 3,1 wt% nas amostras de óleo diesel. Entretanto, duas amostras (DS5P2601 e DS5P3101) mostraram valores de concentrações de biodiesel bastante discrepantes das demais, acima de 4 wt%. Essas duas amostras apresentaram, ainda, outras divergências,

Tabela 2. Distribuição (% mol) dos teores de H_{EiOH}, H_{H₂O} e H_{MeOH} bem como a concentração relativa de água e metanol (wt% e %v/v) nas amostras comerciais de etanol analisadas

Nome da amostra	Quantidade relativa (mol %)			Concentração relativa (%)	
	H _{EiOH}	H _{H₂O}	H _{MeOH}	%H ₂ O (m/m)	MeOH (v/v)
EH_P02_01	0,5	0,009	0,0031	4,6913	25,1592
EH_P41_01	0,5	0,007	0,0031	4,6889	25,1589
EH_P27_01	0,5	0,011	0,0022	4,6941	25,1140
EH_P26_01	0,5	0,010	0,0031	4,6940	25,1594
EH_P18_01	0,5	0,008	0,0018	4,6907	25,0924
EH_P19_01	0,5	0,009	0,0023	4,6917	25,1211
EH_P15_01	0,5	0,007	0,0024	4,6895	25,1257
EH_P43_01	0,5	0,009	0,0021	4,6916	25,1112
EH_P21_01	0,5	0,007	0,0021	4,6893	25,1086
EH_P06_01	0,5	0,010	0,0036	4,6934	25,1870
EH_P40_01	0,5	0,010	0,0020	4,6940	25,1017
EH_P10_01	0,5	0,007	0,0020	4,6897	25,1015
EH_P36_01	0,5	0,009	0,0028	4,6925	25,1445
EH_P36_02	0,5	0,007	0,0020	4,6897	25,1025
EH_P25_01	0,5	0,007	0,0029	4,6899	25,1510
EH_P23_01	0,5	0,007	0,0030	4,6892	25,1534
EH_P05_01	0,5	0,009	0,0031	4,6913	25,1609
EH_P31_01	0,5	0,009	0,0017	4,6923	25,0867
EH_P34_01	0,5	0,010	0,0022	4,6930	25,1146
EH_P41_02	0,5	0,009	0,0032	4,6919	25,1640
EH_P37_01	0,5	0,007	0,0021	4,6893	25,1098
EH_P30_01	0,5	0,010	0,0023	4,6928	25,1204

em especial, em relação as quantidades de aromáticos, que estão significativamente superiores (cerca de sete vezes) em relação às demais amostras, indicando uma possível adulteração.

CONCLUSÃO

Ao todo foram analisadas 115 amostras de combustíveis. Para as análises realizadas pela ANP, quatro foram consideradas não conformes, sendo uma amostra de gasolina (GAP2301) com características de Destilação: 90%, PFE e Resíduo fora das especificações. As outras amostras não conformes foram de etanol (EHP1001, EHP2601 e EHP4101) com adulterações nos parâmetros: Massa Específica e Teor Alcoólico; condutividade elétrica; e Massa Específica fora das especificações da ANP, respectivamente. Dentre as amostras de diesel não foram encontradas não conformidades.

Ao analisar os resultados do teor de etanol presentes nas amostras de gasolina por fotometria, foi observado que quase todas as amostras estavam com o teor de etanol acima do esperado, de até 27% v/v quando considerado o teor de etanol em gasolina. Observa-se que dentre estas amostras, duas são gasolina do tipo A (amostras GAP4101 e GAP0401), devendo ser isentas de etanol. Assim, a partir dessa técnica, apenas 14 amostras se mostraram dentro da conformidade. Avaliando o teor de etanol hidratado nas amostras de etanol coletadas, apenas uma amostra, de um total de 23, se apresentou não conforme (EHCP1001) com 92,3 wt%.

Quando avaliamos os dados de MicroNIR aliado ao PCA para a separação de combustíveis quanto aos municípios de coleta, as amostras não apresentaram uma resposta a essa comparação. Já analisando em função da classificação desse combustível, observa-se que gasolina *premium* se apresentou separada das demais (comum C,

comum aditivada, e comum A). Porém, o pequeno número de amostras investigadas impede uma confirmação mais genuína sobre o agrupamento das amostras. Além disso, notou-se que a partir do modelo de PCA, que as amostras não conformes nas demais técnicas realizadas neste trabalho não se agruparam, visto que realmente elas possuem um perfil químico diferente das amostras de gasolina apreendida. Para as amostras de óleo diesel, as duas primeiras componentes da PCA foi sensível para diferenciar as amostras de diesel s10 e s500, avaliando a região de 1100-1300 nm que é característico da região da região de alongamento de CH dos grupos funcionais dos benzotiofenos presentes.

As análises de RMN de ¹H para os diferentes tipos de amostras de gasolinas geraram perfis similares entre todas as amostras, os quais apresentaram sinais intensos na região dos alifáticos atribuídos a presença majoritária de cadeias alifáticas, típicas de gasolina. Também foi possível observar a presença de compostos aromáticos, olefínicos, etanol e metanol em todos os tipos amostras de gasolina, que podem ser considerados compostos adulterantes conforme a Resolução ANP N° 40.

Para as análises semiquantitativas, outras não conformidades observadas estão relacionadas aos teores de etanol (~33%) e metanol (~25,0%) em todas as amostras que se mostraram superiores ao que é previsto pela ANP para amostras de gasolina do tipo C. Por outro lado, maior adulteração ocorreu com a gasolina do tipo A, na qual foram encontrados os adulterantes: metanol, etanol, bem como a presença de compostos olefínicos e aromáticos.

Quanto às análises de RMN de ¹H para as amostras de etanol, os teores de metanol (~25%) mostraram-se significativamente superior ao previsto pela Resolução ANP n° 19. Contudo, os teores de água se mantiveram em torno de 4,7%, em conformidade com a resolução, porém, a técnica mostrou-se limitada para essa determinação, uma

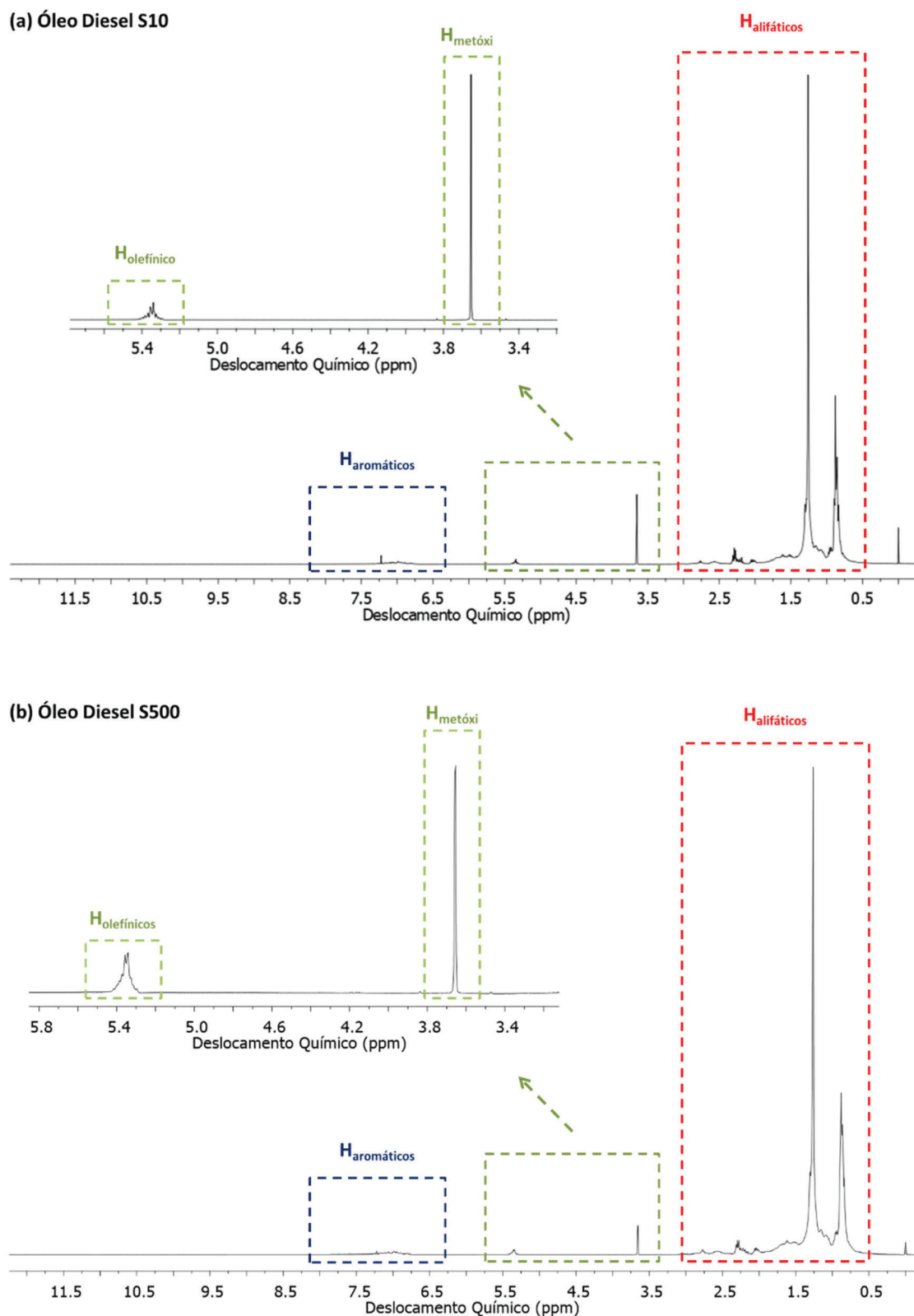


Figura 8. Espectros de RMN de ^1H representativos das amostras de diesel: (a) óleo diesel S10 e (b) óleo diesel S500

vez que o solvente utilizado foi água deuterada.

Em virtude da complexidade da composição química do biodiesel e a dificuldade na determinação da composição média de suas estruturas não foi possível obter os teores de biodiesel na unidade de medida (%v/v) utilizada pela Resolução ANP nº 50. Entretanto, uma análise semiquantitativa dos dados com base nas integrações das áreas

dos hidrogênios metoxílicos ($\text{H}_{\text{metóxi}}$, um singlete na região de 3,62 a 3,70 ppm) responsáveis pela diferenciação entre diesel e biodiesel, demonstram que os valores de biodiesel nas amostras variaram em torno de 2,6 e 3,1% (m/m) nas amostras de óleo diesel. Entretanto, duas amostras de diesel S500 (DS5P2601 e DS5P3101) apresentaram valores bastante discrepantes das demais, acima de 4 wt%.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar contém o mapa do Espírito Santo com destaque aos municípios em que foram feitas as coletas dos combustíveis líquidos pela PC-ES (Figura 1S); os parâmetros físico-químicos utilizados para avaliar a qualidade da gasolina, o etanol e o óleo diesel (Tabelas 1S-3S) e os seus respectivos resultados (Tabelas 7S-9S); identificação das amostras (Tabelas 4S-6S); e informações adicionais sobre os resultados de RMN de ¹H para as amostras de gasolina e óleo diesel (Tabelas 10S – 11S). Essas informações estão disponíveis em <http://www.quimicanova.s bq.org.br>, em formato PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (23038.007083/2014-40), FAPES (EDITAL CNPq/FAPES N° 23/2018 - PROGRAMA DE APOIO A NÚCLEOS EMERGENTES - PRONEM), e ao CNPq (422555/2018-5, 422515/2016-7 e 305359/2017-7) pelo suporte financeiro. Os autores também gostariam de agradecer ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo e ao LabPetro pelo uso de suas instalações.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.anp.gov.br>, acessada em Janeiro 2020.
2. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2007/marco&item=rnp-9—2007>, acessada em Janeiro 2020.
3. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/outubro&item=rnp-40-2013>, acessada em Janeiro 2020.
4. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2015/abril&item=rnp-19-2015> acessada em Janeiro 2020.
5. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=rnp-50--2013>, acessada em Janeiro 2020.
6. Takeshita, E. V.; Rezende, R. V. P.; De Souza, S. M. A. G. U.; De Souza, A. A. U.; *Fuel* **2008**, *87*, 2168.
7. De Oliveira, F. S.; Teixeira, L. S. G.; Araújo, M. C. U.; Korn, M.; *Fuel* **2004**, *83*, 917.
8. Flumignan, D. L.; Ferreira, F. O.; Gomes, T.; De Oliveira, J. E.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2008**, *92*, 53.
9. Cardoso, C. C.; Celante, V. G.; de Castro, E. V. R.; Pasa, V. M. D.; *Fuel* **2014**, *135*, 406.
10. Monteiro, M. R.; Ambrozin, A. R. P.; Lião, L. M.; Boffo, E. F.; Pereira-Filho, E. R.; Ferreira, A. G. J.; *Am. Oil Chem. Soc.* **2009**, *86*, 581.
11. Soares, V. R. B.; Rocha, F. R. P.; Teixeira, L. S. G.; *Anal. Lett.* **2013**, *46*, 1621.
12. Zhang, X.; Qi, X.; Zou, M.; Wu, J. J.; *Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1487.
13. Neto, A. C.; Oliveira, E. C.S.; Lacerda Jr., V.; Castro, E. V. R.; Romão, W.; Silva, R. C.; Pereira, R. G.; Sten, T.; Filgueiras, P. R.; Poppi, R. J.; *Fuel* **2014**, *135*, 387.
14. Gil, V. S. M.; Geraldês, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, 2nd ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2002.
15. Levitt, M. H.; *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, 2nd ed., Wiley: Southampton, 2008.
16. Mondal, S.; Chattopadhyay, K.; Srivastav, B.; Garg, K.; Kumar, R.; Chopra, A.; Christopher, J.; Kapur, G. S.; *Energy Fuel* **2019**, *33*, 1114.
17. Álvarez, A.; Hernández, J. P.; López, A. F.; Agudelo, J. R.; *Combust. Flame* **2017**, *183*, 299.
18. Portela, N. A.; Oliveira, E. C. S.; Neto, A. C.; Rodrigues, R. R. T.; Silva, S. R. C.; Castro, E. V. R.; Filgueiras, P. R.; *Fuel* **2016**, *166*, 12.
19. Workman Jr., J.; Weyer, L.; *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*, 1st ed., CRC Press: Boca Raton, 2007.
20. Pasquini, C.; Bueno, A. F.; *Fuel* **2007**, *86*, 1927.
21. Balabin, R. M.; Safieva, R. Z.; Lomakina, E. I.; *Microchem. J.* **2011**, *98*, 121.
22. Sun, L.; Hsiung, C.; Pederson, C. G.; Zou, P.; Smith, V.; Von Gunten, M.; Brien, N. A. O.; *Appl. Spectrosc.* **2016**, *70*, 816.
23. Pasquini, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 198.
24. M. Ecarnot, P. Baczyk, L. Tessarotto. C. Chervin.; *Plant Physiol. Biochem.* **2013**, *70*, 159.
25. Galuszka, A.; Migaszewski, Z. M.; Namiesnik, J.; *Environ. Res.* **2015**, *140*, 593.
26. Lutz, O. M. D.; Bonn, G. K.; Rode, B. M.; Huck, C. W.; *Anal. Chim. Acta* **2014**, *826*, 61.
27. Zamora-Rojas, E.; Pérez-Marín, D.; Pedro-Sanz, E. De; Guerrero-Ginel, J. E.; Garrido-Varo, A.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2012**, *114*, 30.
28. Da Silva, M. P. R.; Brito, L. R.; Honorato, F. A.; Paim, A. P. S.; Pasquini, C.; Pimentel, M. F.; *Fuel* **2014**, *116*, 151.
29. Paiva, E. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; Pimentel, M. F.; Pereira, C. F.; *Fuel* **2015**, *160*, 57.
30. Mazivila, S. J.; Santana, F. B.; Mitsutake, H.; Gontijo, L. C.; Santos, D. Q.; Neto, W. B.; *Fuel* **2015**, *142*, 222.
31. Máquina, A. D. V.; Siteo, B. V.; Buiatte, J. E.; Santos, D. Q.; Borges Neto, W.; *Fuel* **2019**, *237*, 373.
32. Da Silva, M. P. R.; Brito, L. R.; Honorato, F. A.; Paim, A. P. S.; Pasquini, C.; Pimentel, M. F.; *Fuel* **2014**, *116*, 151.
33. Lee, S.; Choi H.; Cha, K.; Chung, H.; *Microchem. J.* **2013**, *110*, 739.
34. Teixeira, L. S. G.; Oliveira, F. S.; dos Santos, H. C.; Cordeiro, P. W. L.; Almeida, S. Q.; *Fuel* **2008**, *87*, 346.
35. Pereira, R. C. C.; Skrobot, V. L.; Castro, E. V. R.; Fortes, I. C. P.; Pasa, V. M. D.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1097.
36. Correia, R. M.; Domingos, E.; Cáo, V. M.; Araújo, B. R. F.; Sena, S.; Pinheiro, L. U.; Fontes A. M.; Aquino, L. F. M.; Ferreira, E. C.; Filgueiras, P. R.; Romão, W.; *Talanta* **2018**, *176*, 26.
37. Savitzky, A.; Golay, M. J. E.; *Anal. Chem.* **1967**, *36*, 1627.
38. Pinto, V.; Gambarra-Neto, F. F.; Flores, I. S.; Monteiro, M. R.; Lião, L. M.; *Fuel* **2016**, *182*, 27.
39. Soares, V. R. B.; Rocha, F. R. P.; Teixeira, L. S. G.; *Anal. Lett.* **2013**, *46*, 1621.
40. Carneiro, H.S.P.; Medeiros A. R. B.; Oliveira, F. C. C.; Aguiar G. H. M.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A.; *Energy Fuels* **2008**, *22*, 2767.
41. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2018/agosto&item=rnp-740-2018>, acessada em Janeiro 2020.