

# Identificação e quantificação da adulteração de óleo diesel por óleo residual utilizando espectrofluorimetria e quimiometria

Camila N. C. Corgozinho (PG) e Paulo J. S. Barbeira\* (PQ)

Laboratório de Ensaios de Combustíveis – Depto de Química – ICEx – Universidade Federal de Minas Gerais  
Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

\* barbeira@ufmg.br

Palavras Chave: adulteração, óleo diesel, óleo residual, biodiesel.

## Introdução

A adulteração de combustíveis, que é uma prática ainda recorrente no Brasil, além de causar problemas relacionados ao desempenho dos motores dos veículos e à emissão de poluentes atmosféricos, gera sonegação de impostos e cria no mercado uma competição desleal, caracterizando um quadro negativo para a economia do país<sup>1</sup>. Especificamente no caso do óleo diesel, uma possível forma de adulteração é a adição de óleo vegetal não submetido à transesterificação ou, ainda, a adição de óleos residuais como o óleo vegetal usado para fritura de alimentos.

Diante do expressivo volume de óleo diesel consumido no Brasil, da possibilidade de adulteração deste combustível e dos danos decorrentes de sua comercialização, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos para a detecção e quantificação de possíveis adulterantes, para subsidiar ações de monitoramento e de fiscalização da qualidade do mesmo.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia analítica simples e rápida para a identificação e quantificação de óleo residual em amostras de B2, utilizando a espectrofluorimetria sincronizada (SFS) em conjunto com técnicas quimiométricas como a calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) e as análises de componentes principais (PCA) e de discriminantes lineares (LDA).

## Resultados e Discussão

Os espectros de emissão molecular das amostras foram obtidos na faixa de 340 a 800 nm, no modo sincronizado, com um  $\Delta\lambda$  igual a 40 nm. A adição do óleo residual ao B2 provocou um aumento significativo da intensidade do pico I, em 440 nm, e uma diminuição discreta do pico II, em 480 nm, característicos do B2.

Observou-se que, utilizando a combinação de PCA com SFS, foi possível segregar as amostras de B2 de suas misturas com óleo residual, assim como de amostras de B0. Cinco componentes principais (CP's) explicaram 99,8% da variância do modelo sendo que o primeiro, PC1, tornou possível a distinção entre B2 e B0, e o quinto, PC5, separou B0 e B2 das misturas. As variáveis mais significativas para PC1 foram os comprimentos de onda de 430 a

445 nm, correspondentes à região do pico I, característicos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos contendo 5 e 6 anéis<sup>2</sup>.

Por LDA pode-se verificar que 100% das amostras foram classificadas corretamente, indicando que a metodologia tem elevada exatidão na classificação das amostras.

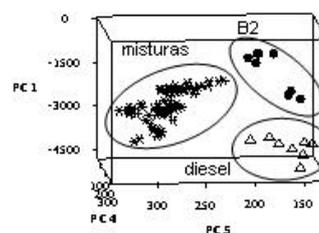


Figura 1. Gráfico dos escores para as amostras de diesel, B2 e misturas de B2 com óleo residual.

Para a quantificação do óleo residual nas amostras de B2, três modelos foram propostos, variando-se o pré-processamento dos dados. Os valores de *RMSEC* variaram entre 0,26 e 0,48 % (w/w). Para o conjunto de validação externa, o melhor *RMSEP*, 1,60 % (w/w) foi obtido quando se utilizou o modelo com os dados normalizados pelo pico II. Este mesmo modelo levou à maior correlação entre os valores reais e previstos para a concentração no conjunto de previsão, sendo o mais indicado para a quantificação do óleo residual em B2.

## Conclusões

A metodologia proposta, utilizando SFS aliada às técnicas PCA, LDA e PLS, apresentou eficácia para a classificação de amostras de B2, B2 adulteradas e óleo diesel puro, assim como para a quantificação de óleo residual em amostras de B2. O erro médio relativo da quantificação de óleo residual em B2 foi da ordem de 4%, para o intervalo entre 0,5 e 25 % (w/w).

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do LEC-UFMG.

<sup>1</sup> Oliveira, F. S.; Teixeira, L. S. G.; Araújo, M. C. U.; Korn, M. *Fuel* **2004**, *83*, 917.

<sup>2</sup> Patra, D.; Mishra, A. K. *Talanta*. **2001**, *53*, 783.