

Determinação do Poder Calorífico de Amostras de Gasolina Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Regressão Multivariada

Janice Zulma Francesquett^a, Henrique Becker Dopke^a, Adilson Ben da Costa^a, Liane Malmann Kipper^a, Marco Flôres Ferrão^b

^aMestrado em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul. Av. Independência, 2293, Universitário. CEP: 96815-900. Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.

^bDepartamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970. Porto Alegre, RS, Brasil.

Article history: Received: 04 June 2013; revised: 18 July 2013; accepted: 22 July 2013. Available online: 25 July 2013.

Abstract: The aim this study was quantify the calorific power of 111 gasoline samples available at filling stations using near infrared spectroscopy in conjunction with the multivariate regression. The calorific power value of the fuels was determined using an adiabatic bomb calorimeter (norm ASTM D 4.809). For the construction of multivariate regression models were used 2/3 of the samples for calibration and the remainder to prediction, using the interval partial least squares (iPLS) and synergy interval partial least square (siPLS) algorithms. In the best iPLS model was selected the spectral range from 5561 to 6650 cm^{-1} , obtaining RMSEP of 102 g cal^{-1} and showing a correlation coefficient (r) of 0.8218 and 0.71% to calibration errors and 0.47% for prediction errors. The siPLS model divided into 32 intervals and grouped into three intervals was the highlighted model, which selected the region below 6000 cm^{-1} and above 6500 cm^{-1} with, presenting values of RMSECV of 89.8 cal g^{-1} and RMSEP of 96.7 cal g^{-1} , and correlation coefficients for the cross-validation and prediction of 0.7834 and 0.7293, respectively. The methodology proposed in this work is efficient, with prediction errors lower than 1%, being a clean alternative, fast, safe and practical.

Keywords: gasoline; calorific power; infrared; multivariate regression

1. INTRODUÇÃO

A medida da energia disponível a partir de um combustível, denominada poder calorífico (PC), é uma importante informação de qualidade, sendo essencial na determinação do rendimento térmico de equipamentos para geração de energia ou calor.

O poder calorífico de um composto é o calor liberado quando há conversão para produtos de oxidação por reação com oxigênio molecular, e esta energia pode ser expressa como poder calorífico superior (PCS) e/ou poder calorífico inferior (PCI). O PCS representa a quantidade de energia liberada pela combustão de uma unidade de massa em um calorímetro de volume constante com recuperação de toda a energia de vaporização da água formada pela combustão. Já, na determinação do poder calorífico inferior a energia consumida para vaporizar a água formada pela combustão é subtraída.

Valores de poder calorífico variam

significativamente entre diferentes tipos de combustíveis. Resultados de PCI da ordem de 6.500 kcal kg^{-1} são descritos para álcool etílico [1, 2], 9.840 kcal kg^{-1} para biodiesel [3], 10.151 kcal kg^{-1} para óleo diesel [4] e 10.230 kcal kg^{-1} para querosene [5]. Apesar disto, no Brasil, este parâmetro de qualidade é especificado apenas na resolução nº 37 [6] que trata das especificações de qualidade para querosene de aviação (PCI = 10.222,60 kcal kg^{-1}), destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves.

Para a determinação do poder calorífico de um combustível líquido ou sólido é utilizada uma bomba calorimétrica, presente na maioria dos laboratórios de termodinâmica [3, 7, 8], e no Brasil, tem sua metodologia definida pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis) [6] e descrita na norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D 4.809 (*Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb*

* Corresponding author. E-mail: adilson@unisc.br

Calorimeter (Precision Method) [9]. No entanto, essa metodologia apresenta algumas limitações, tais como: a) ser um método destrutivo; b) gerar resíduos; c) apresentar uma baixa frequência analítica; d) necessitar de esforço físico para o fechamento e abertura da câmara de combustão; e, e) apresentar risco físico pela operação de sistemas pressurizados (cilindro de O₂ e câmara de combustão).

Devido a isto, alguns pesquisadores têm investigado a eficiência de métodos alternativos para a determinação desta variável em diferentes tipos de combustíveis. Seaton e Harrison [10] propuseram um método matemático para predição do poder calorífico a partir das informações dos reagentes e dos produtos formados, com erros de predição inferiores a 1% para compostos orgânicos, organometálicos e inorgânicos, compreendendo até 71 elementos químicos diferentes. Bugai et al. [11] propuseram a predição do poder calorífico de combustíveis a partir de informações físicas e químicas de fácil determinação, tais como: densidade, índice de refração, e composição elementar. Métodos semelhantes foram propostos por Cao et al. [12], Sagadeev e Barabanov [13], Sagadeev et al. [14] e Keshavarz et al. [15] na determinação do poder calorífico de diferentes tipos de compostos químicos.

Peres et al. [16] obtiveram erros inferiores a 2% utilizando a análise cromatográfica para a determinação indireta do poder calorífico de diferentes amostras de biodiesel. Nesse estudo, os autores utilizaram a cromatografia gasosa para separar e quantificar ésteres metílicos e, calcularam o poder calorífico das amostras a partir dos valores teóricos de poder calorífico individuais de cada éster descritos em Knothe et al. [17].

Mais recentemente, Al-Ghouti et al. [18] utilizaram a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), entre 400 e 4000 cm⁻¹, e métodos multivariados de calibração, para quantificação de hidrogênio em óleo diesel. A partir da concentração de hidrogênio os autores quantificaram o poder calorífico de 5 amostras de óleo diesel por métodos matemáticos. Os resultados foram validados em função dos obtidos por métodos ASTM, porém, são aplicáveis apenas para amostras com teores de hidrogênio entre 13 e 16%

De fato a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) vem ganhando grande aceitação em diferentes campos em virtude das vantagens que apresenta em relação a outras técnicas analíticas, sendo que, entre elas, a mais saliente é sua capacidade

de gerar espectros de amostras sólidas e líquidas, sem qualquer tratamento prévio das amostras. Essa característica permite o desenvolvimento de metodologias com alta frequência analítica, que têm recentemente se mostrado uma alternativa econômica e prática na análise de amostras de origem farmacêutica, ambiental, clínica, agrícola, alimentícia, biomédica, entre outros [19, 20]. Seu desempenho tem também se destacado na caracterização de produtos derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel [21-23], especialmente quando associados a métodos multivariados de calibração, tais como PLS (Partial Least Squares) [24, 25], que são utilizados na construção de modelos para a previsão da composição ou propriedades [26]. Para a seleção das regiões espectrais com maior seletividade ao analito ou propriedade modelada pode-se empregar algoritmos determinísticos baseados na seleção de intervalos como métodos iPLS (*Interval Partial Least Squares*), biPLS (*Backward Interval Partial Least Squares*) e siPLS (*Synergy Interval Partial Least Squares*) [19].

O método de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) tem a finalidade de pesquisar e selecionar as regiões espectrais, localizando o conjunto de variáveis que podem resultar nos melhores modelos, eliminando informações não relevantes, permitindo minimizar os erros de predição, produzindo métodos de calibração mais robustos [27-30]. O espectro é subdividido em regiões menores equidistantes, onde são realizados modelos de PLS com cada sub-região, utilizando o número de variáveis latentes mais adequado para cada intervalo [30, 31].

Visando a eficiência do modelo, ele deve descrever a melhor situação real levando em conta o maior número possível de variações. Neste método de calibração, algumas medidas podem ser usadas e analisadas para a determinação correta do número apropriado de variáveis latentes a serem utilizados no modelo, como o cálculo do RMSECV (*Root Mean Square Error of Cross Valibration*), com base na Equação 1.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (\text{Eq.1})$$

onde n é o número de amostras de gasolina, y_i e \hat{y}_i são os valores do poder calorífico medidos pelo método padrão e preditos pelo modelo do NIR/PLS, respectivamente.

Utilizando o algoritmo iPLS, é possível também relacionar subintervalos de espectros,

possibilitando a combinação de intervalos do espectro na construção de modelos, pelo algoritmo denominado de regressão por mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLS) [32]. Neste algoritmo, os RMSECVs são calculados para cada combinação dos intervalos e é escolhida a combinação de intervalos que apresentar menor RMSECV, geralmente fornecendo melhores coeficientes de correlação e menores erros de predição em relação ao iPLS [30, 33, 34].

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi quantificar o poder calorífico de amostras de gasolina utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo em conjunto com a análise multivariada utilizando algoritmos como iPLS e siPLS para a seleção da faixa espectral a ser modelada.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostragem

Ao todo foram analisadas 111 amostras de gasolina (comum e aditivada) em postos de gasolina de diferentes regiões do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, coletadas nos meses de julho, agosto e setembro de 2010.

2.2. Obtenção dos espectros no infravermelho

A aquisição dos espectros das amostras de gasolina foi realizada em triplicata em espectrômetro no infravermelho próximo com esfera de integração PERKIN ELMER modelo Spectrum 400 com detector Índio-Galio-Arsênio (InGaAs), na faixa de 10.000 a 4.000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As análises foram realizadas a partir do acessório contendo a esfera de integração (acoplado ao espectrômetro), onde o feixe de luz penetra na amostra, e a radiação refletida pela amostra chega aos detectores após múltiplas reflexões nas paredes da esfera. Os espectros obtidos foram posteriormente normalizados.

2.3. Determinação do poder calorífico pela metodologia de referência

A determinação do poder calorífico dos combustíveis foi realizada em duplicata conforme descrito na Norma ASTM D 4.809 [3, 9], utilizando uma bomba calorimétrica Parr Instrument Company, modelo 1.241. Para cada experimento foi utilizado

entre 1 e 1,5 g de amostra a qual foi pressurizada com 30 atm de oxigênio para posterior combustão. Além da reação principal (combustão), podem ocorrer reações secundárias, sendo que, as mesmas são avaliadas e descontadas para a obtenção do poder calorífico da amostra. Neste procedimento, levamos em consideração as calorias liberadas na formação do ácido nítrico (HNO_3) e calorias liberadas na oxidação do fio de aprisionamento da amostra.

A partir dos dados analisados no procedimento, o poder calorífico (em cal g^{-1}) dos combustíveis é obtido através da expressão matemática descrita na Equação 2.

$$H = \frac{(W \cdot \Delta t - e_1 - e_2)}{m} \quad (\text{Eq.2})$$

Onde w corresponde ao coeficiente calorímetro do calorímetro utilizado ($\text{cal } ^\circ\text{C}^{-1}$), e_1 e e_2 ao calor liberado por reações secundárias, Δt a variação de temperatura do calorímetro (t_1 = temperatura estabilizada do banho antes da combustão; t_2 = temperatura estabilizada após combustão) e m corresponde a massa de amostra utilizada.

2.4. Construção dos modelos multivariados

Os modelos de regressão multivariados foram construídos utilizando ambiente MATLAB versão 7.0 (The Math Works, Natick, USA) empregando o pacote iToolbox [27]. Para a construção dos modelos foram utilizadas 2/3 das amostras para a calibração e cálculo dos valores de RMSECV e o restante das amostras foi empregado no conjunto de previsão, obtendo então os valores de RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*). Os dados foram pré-processados, sendo auto-escalados (AUTO) ou centrados na média (MEAN) e também foram construídos modelos com ou sem o emprego da correção de espalhamento multiplicativo (MSC).

Para o iPLS os espectros foram subdivididos em 2, 4, 8, 16 e 32 intervalos. A partir dos resultados obtidos para iPLS, foram construídos modelos siPLS com o pré-processamento que obteve os resultados mais satisfatórios, utilizando então o pré-processamento auto escalado com correção do espalhamento multiplicativo do sinal (MSC AUTO) dividindo o espectro em 8, 16 e 32 regiões e combinando-as de 2 a 2, 3 a 3 e 4 a 4. Os resultados foram então comparados pelos respectivos valores dos erros de validação cruzada (RMSECV) e previsão (RMSEP). Para comparação dos resultados obtidos pela metodologia proposta neste estudo e os valores

de referência foi utilizado o teste não paramétrico de Wilcoxon, disponível no software GraphPadInStat@ Versão 3.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre os resultados obtidos para o poder calorífico das amostras de gasolina a partir do método utilizando a bomba calorimétrica, pode-se observar que independentemente do tipo de gasolina (comum ou aditivada), os valores variam entre 9.220 e 9.790 cal g⁻¹, com média dos valores igual a 9.539 ± 143 cal g⁻¹ para o conjunto de 111 amostras. No Brasil não existe uma lei específica que regulariza os valores para poder calorífico da gasolina automotiva, porém resultados semelhantes foram obtidos por outros autores (entre 10.500 e 11.000 cal g⁻¹) [1, 35].

A partir do espectro obtido por infravermelho próximo, foi inicialmente aplicada a derivada de primeira ordem com 13 pontos empregando Savitzky-Golay a fim de corrigir os efeitos da variação da linha de base [26, 35], além de serem retiradas as regiões extremas do espectro, a fim de selecionar apenas a região mais relevante e eliminar a maior parte do ruído, sendo que as análises multivariadas foram realizadas utilizando a região de 4.450 a 8.850 cm⁻¹.

Os modelos iPLS e siPLS foram construídos

com 78 amostras para o conjunto de calibração e 33 amostras para o conjunto de previsão, totalizando 111 amostras. A partir dos modelos empregando a regressão multivariada com os dados pré-processados (AUTO ou MEAN) associados ou não correção do espalhamento multiplicativo do sinal (MSC), destacaram-se os modelos que utilizaram os dados auto-escalados e correção do espalhamento multiplicativo do sinal (MSC AUTO), sendo que os respectivos valores de RMSECV, RMSEP e coeficientes de correlação (r) estão apresentados na Tabela 1.

Considerando o melhor modelo obtido para o iPLS, tem-se na Figura 1 o espectro do modelo de iPLS dividido em 4 sub-regiões e seus respectivos erros de validação cruzada para cada intervalo e para o espectro inteiro. Analisando a figura é possível verificar que a região indicada com menores valores de erro é apresentada pelo intervalo 2, que corresponde a região espectral na faixa de 5.561-6.650 cm⁻¹ onde são observadas bandas de absorção atribuídas aos estiramentos CH, CH₂, CH₃ de hidrocarbonetos e CH provenientes de hidrocarbonetos aromáticos [19], podendo também estar atribuída a estiramentos OH do álcool presente na gasolina [25].

Tabela 1. Resultados obtidos para as melhores regiões espectrais selecionadas para os modelos iPLS, e siPLS utilizando o pré-processamento auto escalado com correção do espalhamento multiplicativo do sinal, e respectivos valores de RMSECV, RMSEP e coeficientes de correlação para a validação cruzada (r(cv)) e para a previsão (r(p)).

Modelo	Intervalo (os)	VL's	RMSECV (cal g ⁻¹)	r(cv)	RMSEP (cal g ⁻¹)	r(p)
Global	Todos	2	98,8	0,7284	101	0,6914
iPLS2	1	2	102	0,7088	105	0,6730
iPLS4	2	2	94,9	0,7526	102	0,6878
iPLS8	3	3	96,1	0,7457	103	0,6841
iPLS16	6	3	96,4	0,7444	106	0,6584
iPLS32	9	5	97,1	0,7444	120	0,5909
si2PLS8	3 5	2	93,0	0,7638	98,5	0,7193
si3PLS8	3 5 6	2	93,3	0,7627	98,6	0,7114
si4PLS8	3 5 6 7	2	93,9	0,7600	96,7	0,7150
si2PLS16	2 5	3	96,1	0,7463	108	0,6434
si3PLS16	5 6 8	2	93,2	0,7628	103	0,6899
si4PLS16	2 4 9 14	3	90,8	0,7770	120	0,6176
si2PLS32	3 11	2	94,1	0,7582	102	0,6966
si3PLS32	10 11 16	2	89,8	0,7834	96,7	0,7293
si4PLS32	4 22 29 30	7	86,5	0,8025	143	0,5184

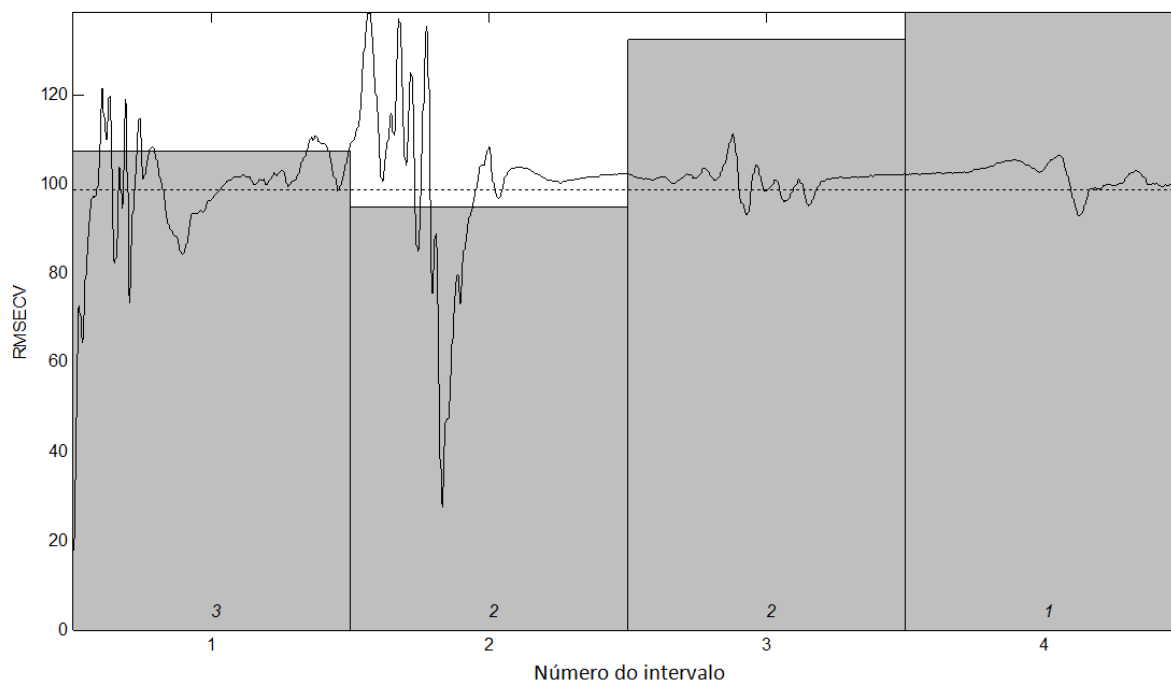


Figura 1. Valores de RMSECV para os intervalos (altura das barras) e para o modelo global (linha tracejada). Os números dentro das barras correspondem às Variáveis Latentes para cada intervalo.

Na Figura 2 são apresentados os valores de referência de poder calorífico (obtidos por bomba calorimétrica) *versus* os valores previstos pelo modelo NIR/PLS utilizando a região do espectro de menor erro indicada na Figura 1, que corresponde a faixa

espectral de 5.561 a 6.650 cm^{-1} , obtendo RMSEP de 102 cal g^{-1} e apresentando coeficiente de correlação (r) de 0,8218 e erros de 0,71% para calibração e 0,47% para previsão dos valores obtidos pelo infravermelho próximo para o poder calorífico.

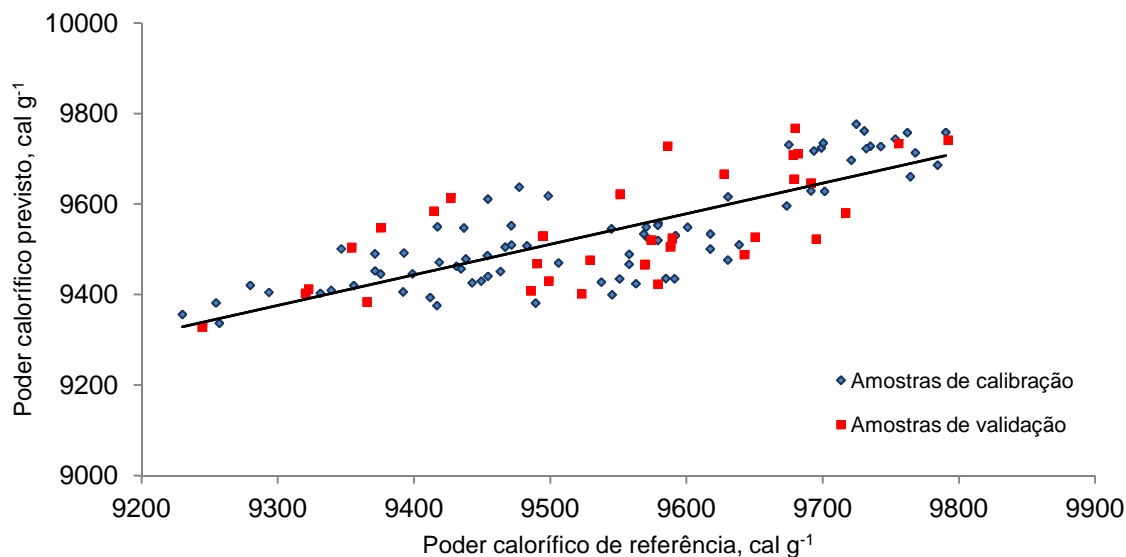


Figura 2. Valores de referência *versus* valores previstos para poder o calorífico da gasolina, para o modelo iPLS usando a região espectral de 5.561-6.650 cm^{-1} .

Comparando os modelos construídos para iPLS e siPLS, pode-se destacar o modelo siPLS dividido em 32 intervalos e agrupando-os em 3

intervalos. A Figura 3 mostra as regiões selecionadas neste modelo, que correspondem a região abaixo de 6.000 cm^{-1} citadas anteriormente [19] e acima de

6.500 cm^{-1} onde podem ocorrer ligações OH do álcool presente na gasolina [25]. Este modelo apresenta valores de RMSECV de 89,8 cal g^{-1} e RMSEP de 96,7

cal g^{-1} , e coeficientes de correlação para a validação cruzada e previsão de 0,7834 e 0,7293, respectivamente.

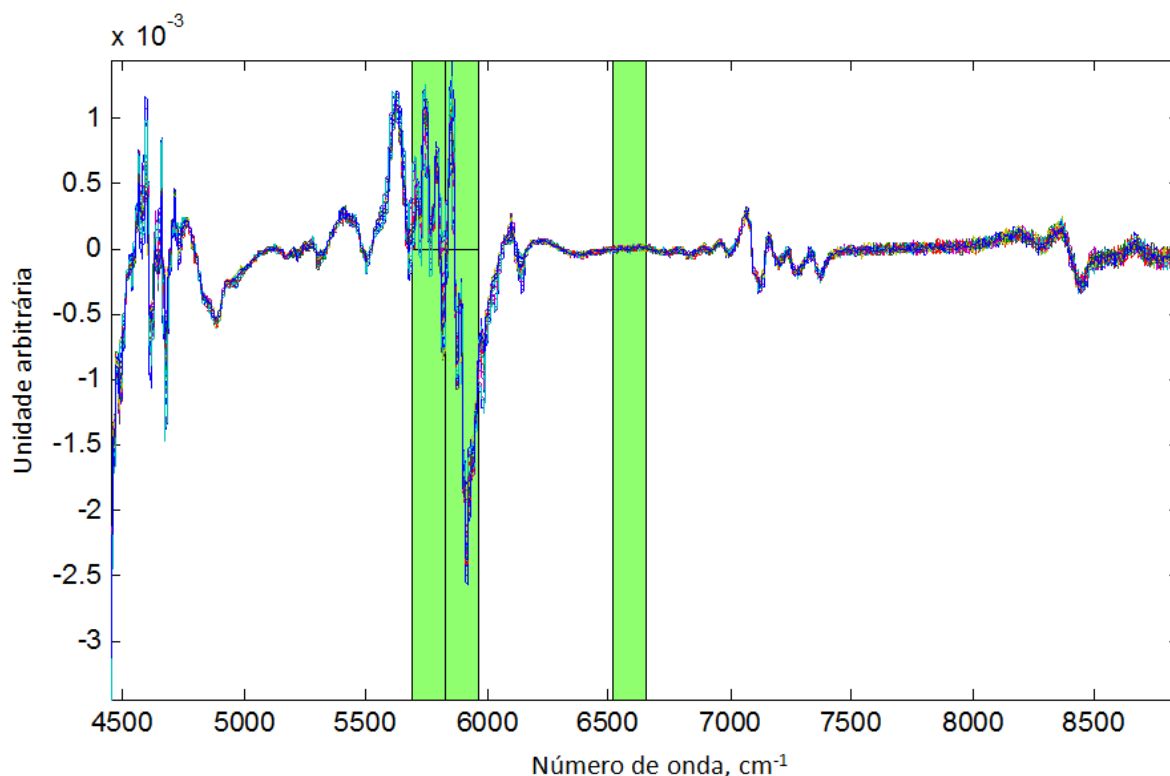


Figura 3. Conjuntos de espectros das amostras de gasolina após tratamento de 1ª derivada, indicando as regiões selecionadas para o algoritmo siPLS dividindo o espectro em 32 intervalos e combinando 3 intervalos.

O gráfico com os valores de referência de poder calorífico (obtidos por bomba calorimétrica) *versus* os valores previstos pelo modelo NIR/PLS utilizando a faixa espectral entre 5687 a 5962 e 6512 a 6650 cm^{-1} , pode ser observado na Figura 4 que

apresenta coeficiente de correlação para a calibração de 0,804, com margem de erro para os valores previstos pelo infravermelho próximo de 0,74% para a calibração e 0,88% para a previsão.

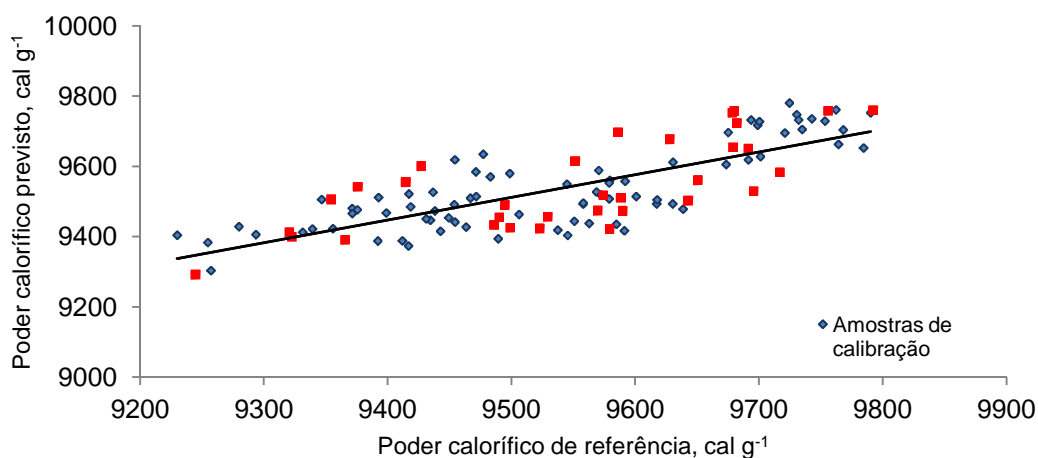


Figura 4. Valores de referência *versus* valores previstos para o poder calorífico da gasolina, para o modelo siPLS dividido em 32 intervalos e que combinou as faixas espectrais de 5687-5962 e 6512-6650 cm^{-1} .

A partir dos dados obtidos para os melhores modelos de calibração multivariada, pode-se observar a ausência de diferença significativa entre os valores de referência, do poder calorífico das gasolinas obtido por bomba calorimétrica conforme NORMA ASTM D 4.809, e os valores previstos pelos métodos desenvolvidos neste estudo que emprega o iPLS e divide o espectro em 4 intervalos e que emprega o siPLS selecionando 3 intervalos ($p < 0,0001$), utilizando teste não paramétrico de Wilcoxon. Além disto, os erros obtidos neste estudo foram inferiores aos descritos por outros métodos alternativos propostos na literatura [10, 11, 16].

4. CONCLUSÕES

A metodologia proposta utilizando infravermelho próximo e seleção de regiões espectrais a partir de algoritmos determinísticos como iPLS e siPLS se mostrou eficiente para a quantificação do poder calorífico de gasolinas, com erros de predição inferiores a 1%, sendo uma alternativa limpa, rápida, prática e segura.

Desta forma, a sua utilização como método alternativo ao descrito na norma ASTM D 4.809 pode contribuir para a maior utilização deste parâmetro analítico no controle de qualidade de combustíveis, seja durante o próprio processo produtivo ou mesmo nas relações comerciais.

Além disto, destaca-se a possibilidade de aplicação desta metodologia para demais combustíveis, como biodiesel, diesel e etanol, no entanto estudos complementares neste sentido devem ainda ser desenvolvidos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao FAPERGS/CNPq (PRONEX), CAPES e BIPSS2010-UNISC pelo apoio financeiro, e o CECOM/UFRGS pela doação das amostras.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Hilsdorf, J. W.; Barros, N. D.; Tassinari, C. A.; Costa, I.; Química Tecnológica, São Paulo: Thomson, 2004.
- [2] Najafi, G.; Ghobadian, B.; Tavakoli, T.; Buttsworth, D. R.; Yusaf, T. F.; Faizollahnejad, M. *Applied Energy* **2009**, *86*, 630. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Akers, S. M.; Conkle, J. L.; Thomas, S. N.; Rider, K. B. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 260. [\[CrossRef\]](#)
- [4] Qi, D. H.; Chen, H.; Geng, L. M.; Bian, Y. Zh.; Ren, X. Ch. *Applied Energy* **2010**, *87*, 1679. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Garcia, R. Combustíveis e combustão industrial. Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2002.
- [6] ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 37, de 1/12/2009. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2009.
- [7] Ulbig, P.; Hoburg, D. *Thermochim. Acta* **2002**, *382*, 27. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Bech, N.; Jensen, P. A.; Dam-Johansen, K. *Biomass and Bioenergy* **2009**, *33*, 534. [\[CrossRef\]](#)
- [9] ASTM D4809 – 06 - Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method) Book of standards 2007; 05.02.
- [10] Seaton, W. H.; Harrison, B. K. *Journal Loss Prevention in the Process Industries* **1990**, *3*, 311. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Bugai, V. T.; Oreshenkov, A. V.; Burmistrov, O. A. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* **1998**, *34*, 272. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Cao, H. Y.; Jiang, J. C.; Pan, Y.; Wang, R.; Cui, Y. *Journal Loss Prevention in the Process Industries* **2009**, *22*, 222. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Sagadeev, E. V.; Barabanov, V. P. *Russ. J. Phys. Chem.* **2006**, *80*, S152. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Sagadeev, E. V.; Gimadeev; Barabanov; V. P. *Chemical Engineering* **2009**, *43*, 108. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Keshavarz, M. H.; Saatluo, B. E.; Hassanzadeh, A. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185*, 1086. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Peres, S.; Schuler, A.; Almeida, C.; Campos, R.; Lucena, A. Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de cetano de Vários Tipos de Biodiesel através de Cromatografia. In: II Congresso Da Rede Brasileira De Tecnologia De Biodiesel, 2007, Brasflia. II Congresso Da Rede Brasileira De Tecnologia De Biodiesel. Brasília: Mct-Setec-Abipti, 2007.
- [17] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005.
- [18] Al-Ghouti, M.; Al-Degs, Y.; Mustafa, F. *Fuel* **2010**, *89*, 193. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Xiaobo, Z.; Jiewen, Z.; Povey, M. J. W.; Holmes, M.; Hanpin, M. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *667*, 14. [\[CrossRef\]](#)
- [20] Cramer, J. A.; Kramer, K. E.; Johnson, K. J.; Morris, R. E.; Rose-Pehrsson, S. L. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2008**, *92*, 13. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Honorato, F. A.; Barros Neto, B.; Pimentel, M. F.; Stragevitch, L.; Galvão, R. K. H. *Fuel* **2008**, *87*, 3706. [\[CrossRef\]](#)
- [22] Pereira, C. F.; Pimentel, M. F.; Galvão, R. K. H.; Honorato, F. A.; Stragevitch, L.; Martins, M. N. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *611*, 41. [\[CrossRef\]](#)
- [23] Balabin, R. M.; Safieva, R. Z.; Lomakina, E. I. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *671*, 27. [\[CrossRef\]](#)

- [24] Pasquini, C.; Bueno, A. F. *Fuel* **2007**, *86*, 1927. [\[CrossRef\]](#)
- [25] Fernandes, H. L.; Raimundo Jr, I. M.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R. *Talanta* **2008**, *75*, 804. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Brereton, R. G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. John Wiley & Sons: Chichester, 2003.
- [27] Norgaard, L.; Saudland, A.; Wagner, J.; Nielsen J. P.; Munck, L.; Engelsen, S. B. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 413. [\[CrossRef\]](#)
- [28] Parisotto, G.; Marques, M.; Hermes, A. L.; Flores, E. M. M.; Ferrão, M. F. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2009**, *1*, 38. [\[Link\]](#)
- [29] Ferrão, M. F.; Viera, M. D. S.; Pazos, R. E. P.; Fachini, D.; Gerbase, A. E.; Marder, L. *Fuel* **2011**, *90*, 701. [\[CrossRef\]](#)
- [30] Müller, A. L. H.; Picoloto, R. S.; Mello, P. A.; Ferrão, M. F.; Dos Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Müller, E. I.; Flores, E. M. M. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *89*, 82. [\[CrossRef\]](#)
- [31] Müller, A. L. H.; Picoloto, R. S.; Ferrão, M. F.; Silva, F. E. B.; Müller, E. I.; Flores, E. M. M. *Drug Test. Anal.* **2012**, *4*, 500. [\[CrossRef\]](#)
- [32] Munck, L.; Nielsen, J. P.; Moller, B.; Jacobsen, S.; Sondergaard, I.; Engelsen, S. B.; Norgaard, L.; Bro, R. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *446*, 169. [\[CrossRef\]](#)
- [33] Parisotto, G.; Ferrão, M. F.; Muller, A. L. H.; Müller, E. I.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Dias, J. C. M.; Flores, E. M. M. *Energy and Fuels* **2010**, *24*, 5474. [\[CrossRef\]](#)
- [34] Wu, D.; He, Y.; Nie, P.; Cao, F.; Bao, Y. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *659*, 229. [\[CrossRef\]](#)
- [35] Yüksel, F.; Yüksel, B. *Renewable Energy* **2004**, *29*, 1181. [\[CrossRef\]](#)