

Determinação do Número de Cetano de Blendas de Biodiesel/Diesel Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Médio e Regressão Multivariada

Carla Felippi Chiella Ruschel^{a*}, Chun Te Huang^a, Dimitrios Samios^a, Marco Flôres Ferrão^a, Carlos Itsuo Yamamoto^b, Rubia Carla Barato Plocharski^b

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

^bDepartamento de Engenharia Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná. CEP: 81531-980. Curitiba, PR, Brasil.

Article history: Received: 04 October 2013; revised: 01 January 2014; accepted: 11 February 2014. Available online: 02 April 2014.

Abstract: The aim of this work is to determine the cetane number of biodiesel/diesel blends using mid-infrared spectroscopy coupled with multivariate regression. Thirty five samples were used into the calibration set and twenty for the prediction set. The partial least squares algorithms used were: by Interval (iPLS), by Backward Interval (biPLS) and by Synergy Intervals (siPLS). In the best iPLS model was selected the spectral range 1050-1500 cm^{-1} obtained with root mean square error of prediction (RMSEP) of 0.314 and determination coefficient (r^2) of 0.952 and root mean square error of cross-validation (RMSECV) of 0.728. For biPLS model the spectral range selected is a combination of several spectrum bands which showed a RMSEP of 0.353, r^2 of 0.960 and RMSECV of 0.664. The best model is the siPLS split the spectrum into 16 intervals and the combined spectral regions 1485-1277 cm^{-1} and 858-650 cm^{-1} presenting RMSECV = 0.642, RMSEP = 0.352 and r^2 = 0.962. The proposed methodology was adequate, with prediction errors less than 1%, being cleaner, faster and easy to perform.

Keywords: blends; biodiesel; diesel; cetane number; infrared; multivariate regression

1. INTRODUÇÃO

A avaliação de propriedades físico-químicas de um combustível fornece importantes informações a respeito da sua qualidade. O número de cetano, particularmente, está relacionado com a qualidade da combustão das misturas de óleo diesel sendo essencial na avaliação e garantia do desempenho energético do mesmo.

O número de cetano (NC), que é dado por um valor adimensional, representa a inflamabilidade do combustível, particularmente crítica, durante as condições de arranque a frio. Valores de números de cetano baixos levam a um longo tempo de atraso de ignição, ou seja, o tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão. Consequentemente, quanto menor o NC, mais brusca é a fase de combustão da pré-mistura, conduzindo também a um maior ruído durante a combustão. Por outro lado, os números mais elevados de número de

cetano promovem a rápida autoignição do combustível, e muitas vezes conduzem a uma redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NOx), em particular quando o motor opera a baixa carga [1-3].

Especificações europeias determinam um número de cetano de biocombustível de pelo menos 51, enquanto que nos EUA o limite mínimo de NC é mais baixo, 47. No Brasil ainda não foi estabelecido um valor mínimo para o número de cetano do biodiesel. Alguns autores ainda destacam a interdependência entre número de cetano e o grau de insaturação. O número de cetano diminui à medida que o número de insaturações aumenta, isto é, conforme a composição torna-se mais rica em ésteres de ácido linoleico e/ou linolênico. Em contraste, os ésteres altamente saturados, tais como os derivados de coco, dendê e sebo, por exemplo, apresentam os maiores valores de NC [4-6].

Esta propriedade pode ser obtida de três maneiras diferentes. Primeiramente é possível

*Corresponding author. E-mail: carlaruschel@gmail.com

calculá-la através de uma equação de quatro variáveis, que é maneira mais comum e utilizada, inclusive nos programas de monitoramento da qualidade dos combustíveis, a qual se nomeia índice de cetano. Porém este método referente à norma ASTM D4737 não foi desenvolvido a rigor para calcular o índice de cetano para blends e sim somente para óleo diesel puro [7].

Esta propriedade pode então, ser verificada através do teste de qualidade de ignição ou *Ignition Quality Tester*– IQT, no qual se obtém o número de cetano derivado, nomeado desta forma por ser obtido por meio do teste realizado neste equipamento específico, que realiza a queima do combustível em uma câmara fechada. O IQT determina a qualidade da ignição de misturas de óleo diesel e biodiesel através da medição direta do atraso de ignição do combustível alimentado através de um bico injetor, em uma câmara de volume constante, com temperatura e pressão controladas automaticamente. Este método no Brasil tem sua metodologia regulada pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através da norma ASTM D 6890 - *Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber*. No entanto, apresenta algumas ressalvas, tais como: tempo de análise de 20 minutos e utilização de gases de arraste e combustão de alto custo [8].

Já o número de cetano propriamente dito é determinado quando se verifica esta propriedade, testando o combustível diretamente através de um motor, semelhante ao dos veículos comerciais, adequado para fins deste tipo de estudo, porém este teste tem alto custo de operação e necessita uma grande quantidade de amostra de combustível [9] enquanto as duas primeiras técnicas fazem, portanto, apenas boas aproximações do valor desta propriedade.

Esta característica é de extrema importância, uma vez que o número de cetano relaciona-se diretamente com a qualidade da queima do combustível. Deste modo, tem se tornado cada vez mais importante, pesquisas com metodologias alternativas mais rápidas, limpas e de menor custo para a determinação desta propriedade em diferentes misturas de biodiesel/diesel, uma vez que a tendência atual é de aumentar cada vez mais a quantidade de biodiesel presente no óleo diesel comercial.

Neste sentido, a espectroscopia no infravermelho médio (MIR) vem se mostrando como

uma ótima alternativa em diferentes áreas pelas vantagens que apresenta em relação a outras técnicas analíticas, sendo que, entre elas, a mais relevante é a capacidade de análise de amostras tanto líquidas quanto sólidas sem requerer um pré-tratamento da amostra. Essa característica torna esta técnica especialmente interessante, por possibilitar uma análise direta e rápida dos produtos resultando em benefícios econômicos e ambientais nas mais diversas áreas de estudos, como a farmacêutica, ambiental, alimentícia etc. [10,11]. Sua utilidade tem sido comprovada também na caracterização de derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel, especialmente quando associados a métodos multivariados de calibração, tais como PLS (*Partial Least Squares*) [12, 13], que são utilizados na construção de modelos de previsão da composição ou propriedades [14] e suas variações com algoritmos baseados na seleção de intervalos espectrais de maior seletividade, que podem ser amplamente empregados, como por exemplo iPLS (*Interval Partial Least Squares*), biPLS (*Backward Interval Partial Least Squares*) e siPLS (*Synergy Interval Partial Least Squares*) [10].

O método de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS) seleciona as regiões espectrais, que contém as variáveis a fim de produzir os melhores modelos, retirando informações irrelevantes, diminuindo erros de predição, produzindo métodos de calibração mais robustos [15-18]. O espectro é dividido em intervalos menores, onde são construídos modelos de PLS com cada sub-região, com o número de variáveis latentes mais apropriado para cada intervalo [18, 19].

Para um modelo ser eficiente, ele deve ser capaz de descrever adequadamente as circunstâncias reais considerando preferencialmente todas as variações presentes. Neste método de calibração, algumas medidas são utilizadas para determinar o número adequado de variáveis latentes do modelo, como o cálculo do RMSECV (*Root Mean Square Error of Cross Validation*), através da equação 1.

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

Onde n é o número total de amostras de blends de biodiesel/diesel utilizados, y_i é o valor do número de cetano medido através do teste de qualidade de ignição (método de referência) e \hat{y}_i é o valor do número de cetano predito pelo modelo que utilizou os espectros de infravermelho juntamente com PLS e

suas variantes.

Os diferentes algoritmos PLS com seleção de variáveis, permitem relacionar subintervalos de espectros, pela construção de modelos por combinação ou exclusão de intervalos, pelos algoritmos denominado de regressão por mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLS) ou exclusão (biPLS), respectivamente [20, 21]. A combinação de intervalos que apresenta menor RMSECV, geralmente apresenta maior seletividade com a propriedade estudada, fornecendo melhores coeficientes de correlação e os menores erros de predição [18, 22, 23].

Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o número de cetano de blendas de biodiesel/diesel através da espectroscopia no infravermelho médio juntamente com a análise multivariada por mínimos quadrados parciais, utilizando os algoritmos iPLS, biPLS e siPLS para a seleção do intervalo espectral.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Produção das blendas

Para este estudo foram produzidos diferentes tipos de biodiesel a partir de óleo de soja comercial, óleo residual de fritura e gordura vegetal hidrogenada com metanol ou etanol seguindo a metodologia TDSP [24]. O percentual de conversão do óleo/gordura em biodiesel foi calculado a partir dos respectivos espectros de ¹H-RMN das amostras de biodiesel [25].

No total foram preparadas 55 amostras das misturas em estudo a partir de óleo diesel S500 e dos diferentes tipos de biodiesel em várias proporções: 5, 10, 20, 50 e 75% de biodiesel, além do óleo diesel e do biodiesel puros. Os valores do número de cetano foram determinados segundo a norma ASTM D 6890 empregando um equipamento *Ignition Quality Tester LM (Advanced Engine Technology LTDA)*.

Obtenção dos espectros no infravermelho

A aquisição dos espectros das blendas de biodiesel/diesel foi realizada num espectrômetro de infravermelho médio modelo Spectrum 400 da marca Perkin Elmer, sendo utilizado um acessório de reflexão total atenuada horizontal (HATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Para cada blenda, os espectros foram obtidos na faixa espectral compreendida entre 4000-650 cm⁻¹, sendo utilizada

resolução de 4 cm⁻¹, 16 varreduras e realizado em duplicata. A partir das replicatas de cada amostra foram obtidos os espectros médios com os quais foram desenvolvidos os modelos de regressão multivariada.

Determinação do número de cetano pela metodologia ASTM D 6890

Para a obtenção do número de cetano é necessária uma filtração prévia das amostras por um filtro de 5 micrômetros de porosidade, acoplado a uma seringa de vidro para retirar qualquer resíduo sólido da amostra que possa entupir o bico injetor do equipamento. O volume de amostra necessário é de 40 mL, o tempo de cada análise é de 20 minutos e o resultado final é a média de 32 varreduras. O equipamento que realiza o teste de qualidade de ignição faz a completa combustão da mistura combustível sob condições controladas de temperatura e pressão. A qualidade de ignição do combustível tem uma relação inversa com o tempo de atraso da ignição e direta com o número de cetano derivado ou *derived cetane number* (DCN), um número adimensional que é o resultado final obtido em cada análise.

O tempo de atraso da ignição no IQT é medido pela diferença entre o tempo de injeção da amostra dentro da câmara e o tempo em que esta leva para explodir dentro da mesma. O cálculo do DCN é realizado através da equação 2, conforme a norma ASTM D 6890 e depende somente do valor do atraso de ignição [26].

$$DCN = 4,460 + \frac{186,6}{ID} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde DCN = *Derived Cetane Number* ou Número de Cetano Derivado (adimensional) e ID = *Ignition Delay* ou Atraso de Ignição (milissegundos).

Construção dos modelos multivariados

Os dados de infravermelho foram modelados utilizando o software Matlab[®] e a ferramenta iPLSToolbox [15]. No total foram utilizadas 55 amostras, das quais foram selecionados 20 espectros de infravermelho dessas amostras, através do algoritmo de Kennard-Stone [27], para compor o conjunto de previsão e 35 espectros das amostras para o conjunto de calibração. Na fase de pré-

processamento destes dados, eles foram centrados na média.

IQT, variaram entre 45,57-57,20, para o conjunto de 55 amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos dados de RMN-¹H, foram obtidos os valores de rendimento da produção dos diferentes biodieseis, sendo para a rota metílica de 98%, 95% e 99%, respectivamente, para os óleos de soja, residual de fritura e da gordura vegetal hidrogenada; e para a rota etílica de 95%, 93% e 96%, respectivamente, para os óleos de soja, residual de fritura e da gordura vegetal hidrogenada [28].

A partir dos espectros obtidos por infravermelho, de 4000 a 650 cm⁻¹, estes dados foram centrados na média, sendo os modelos iPLS, biPLS e siPLS construídos com 35 amostras para o conjunto de calibração e 20 amostras para o conjunto de previsão, totalizando 55 amostras.

Com base nos diferentes algoritmos utilizados (iPLS, biPLS e siPLS), subdividindo os espectros em 4, 8, 16, 32 e 64 intervalos, foram obtidos vários modelos cujos melhores resultados são apresentados na Tabela 1.

Os resultados obtidos para o número de cetano das amostras das blendas de biodiesel/diesel, a partir do método de referência utilizando o equipamento

Tabela 1. Resultados obtidos para os melhores modelos iPLS, biPLS e siPLS utilizando os dados espectrais HATR-FTIR.

Modelo	Intervalo (s)	VL (s) ^a	RMSECV ^b	r ² (cv) ^c	RMSEP ^d
Global	Todos	5	0,772	0,947	0,318
iPLS4	4	3	0,695	0,956	0,495
iPLS8	7	5	0,728	0,953	0,314
iPLS16	15	4	0,849	0,935	0,532
iPLS32	26	4	0,818	0,939	0,488
iPLS64	22	4	0,882	0,929	0,488
biPLS4	1 4	3	0,695	0,956	0,505
biPLS8	1 2 7 8	3	0,695	0,956	0,505
biPLS16	1 2 4 8 9 10 12 13 14 16	5	0,688	0,956	0,422
biPLS32	11 13 22 23 26 32	4	0,664	0,960	0,353
biPLS64	24 28 30 35 49 51 64	4	0,612	0,966	0,375
si2PLS8	7 8	3	0,695	0,956	0,495
si2PLS16	13 16	3	0,642	0,962	0,353
si2PLS32	29 32	4	0,671	0,958	0,494
si2PLS64	49 52	5	0,663	0,960	0,344
si3PLS8	1 7 8	3	0,695	0,956	0,495
si3PLS16	1 13 16	3	0,642	0,962	0,353
si3PLS32	25 26 32	3	0,624	0,964	0,390
si3PLS64	19 21 48	8	0,589	0,968	0,502

^a VL = número de variáveis latentes; ^b RMSECV = erro quadrático médio de validação cruzada; ^c r² (cv) = coeficiente de determinação; ^d RMSEP = erro quadrático médio de previsão

Dentre os modelos empregando a regressão multivariada destacaram-se os modelos i8PLS, bi32PLS e si2PLS16, 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 8 intervalos e seus respectivos erros

de validação cruzada para cada intervalo e para o modelo global (espectro inteiro). Observando esta figura pode-se verificar que a região apresentada no intervalo 7 possui um dos menores valores de erro e corresponde a região espectral na faixa de aproximadamente 1500 a 1050 cm^{-1} , onde são observadas sobreposição de bandas, além de picos na região de 1000 a 900 cm^{-1} referentes a deformação

angular simétrica fora do plano de ligação C-H de olefinas. Picos em 1200 cm^{-1} referentes a deformação axial da ligação CC(=O)-O do éster, enquanto picos em torno de 1183 cm^{-1} podem ser relacionados a deformação axial assimétrica da ligação O-C-C. A região de 1300 a 900 cm^{-1} é conhecida como região de “impressão digital” do espectro que inclui várias bandas acopladas [29].

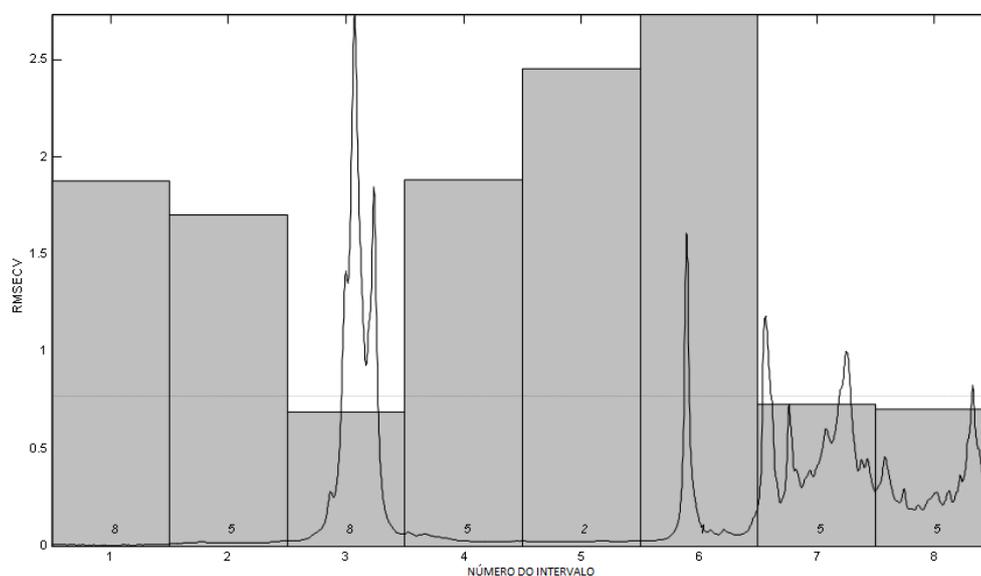


Figura 1. Valores de RMSECV para os intervalos (altura das barras) e para o modelo global (linha tracejada). Os números dentro das barras correspondem às Variáveis Latentes para cada intervalo.

Em recente artigo que utiliza dados de ATR-FTIR para determinar o número de cetano em 93 amostras de diesel da Croácia, os autores destacam que a região compreendida entre 1670-650 cm^{-1} apresentou menores erros de validação cruzada (RMSECV), porém os autores não apresentam resultados com previsão de amostras externas ao modelo [30]. Esta faixa espectral é concordante com os resultados obtidos para o iPLS na previsão do número de cetano para as blendas de biodiesel/diesel utilizadas no presente estudo.

Na Figura 2 são apresentados os valores de referência do número de cetano (obtidos por IQT) versus os valores previstos pelo modelo HATR-FTIR/PLS utilizando a mesma região do espectro indicada na Figura 1, obtendo RMSEP de 0,314; RMSECV de 0,728 e apresentando coeficiente de determinação r_{cv}^2 de 0,953. Para o melhor modelo biPLS, o espectro foi dividido em 32 intervalos sendo selecionados e combinados os intervalos 11 13 22 23 26 32 que resultam em menores valores de erro. As regiões destacadas na Figura 3 contêm sinais

importantes como os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH_2 e CH_3 de 2950-2840 cm^{-1} , deformação angular simétrica do grupo CH_3 de 1390-1370 cm^{-1} , deformação angular assimétrica no plano do CH_2 de 725-720 cm^{-1} , presentes tanto no diesel quanto no biodiesel, além do estiramento da carbonila do éster em 1750-1725 cm^{-1} .

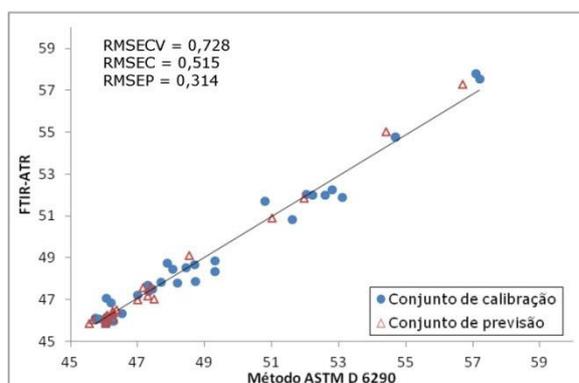


Figura 2. Valores de referência versus valores previstos para o número de cetano das blendas de biodiesel/diesel, para o modelo i8PLS usando a região espectral de 1500 a 1050 cm^{-1} .

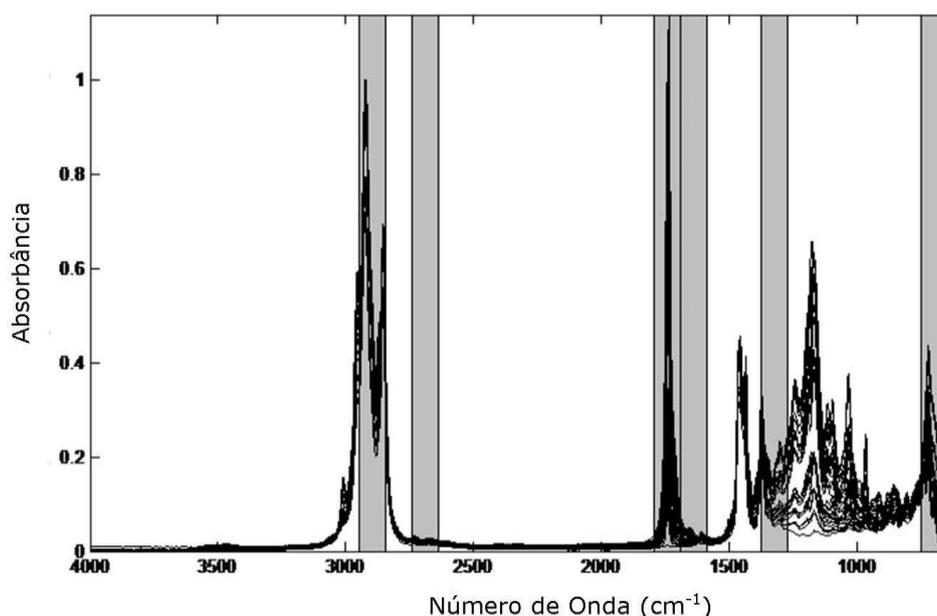


Figura 3. Regiões do espectro HATR-FTIR selecionadas pelo melhor modelo bi32PLS.

Na Figura 4 são apresentados os valores de referência do número de cetano (obtidos por IQT) *versus* os valores previstos pelo modelo HATR-FTIR/PLS utilizando as mesmas regiões do espectro mostradas na Figura 3, com valor de RMSEP de 0,353; RMSECV de 0,664 e apresentando coeficiente de determinação r_{cv}^2 de 0,960.

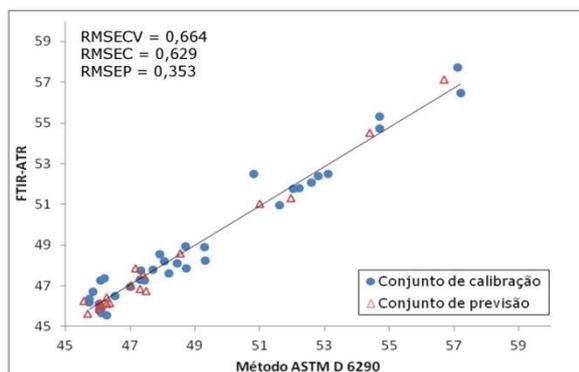


Figura 4. Valores de referência *versus* valores previstos para o número de cetano das blendas de biodiesel/diesel, para o modelo bi32PLS usando a combinação de várias regiões espectrais.

Considerando o melhor modelo obtido para o siPLS, tem-se na Figura 5 o espectro dividido em 16 intervalos combinados 2 a 2 e seus respectivos erros de validação cruzada para cada intervalo e para o modelo global (espectro inteiro). Observando a figura pode-se verificar que a combinação das regiões apresentadas nos intervalos 13 e 16, possuem o menor

valor de erro e correspondem as regiões espectrais nas faixas de 1485-1277 cm^{-1} e 858-650 cm^{-1} , onde são observadas bandas de absorção atribuídas aos sinais dos hidrocarbonetos do diesel e a cadeia lateral dos ésteres (biodiesel).

Na Figura 6 são apresentados os valores de referência do número de cetano (obtidos por IQT) *versus* os valores previstos pelo modelo MID/PLS utilizando as mesmas regiões do espectro indicada na Figura 5, obtendo RMSEP de 0,353; RMSECV de 0,642 e apresentando coeficiente de determinação r_{cv}^2 de 0,962.

Apesar dos melhores modelos selecionados anteriormente apresentarem desempenho equivalente na previsão de amostras externas ao modelo (RMSEP), e estes semelhantes ao modelo global (sem seleção de variáveis), destaca-se o modelo siPLS dividido em 16 intervalos e agrupando-os em 2 intervalos, pois este utiliza somente 3 variáveis latentes. A redução do número de variáveis latentes, sem perda da exatidão, resulta em modelos com menor vulnerabilidade e maior robustez. Este modelo utilizou a combinação das regiões espectrais 1485-1277 cm^{-1} e 858-650 cm^{-1} que correspondem aos sinais dos hidrocarbonetos presentes no óleo diesel, bem como da cadeia lateral dos ésteres presentes no biodiesel, indicando a dependência desta propriedade tanto com o tamanho da cadeia quanto com a presença de ramificações.

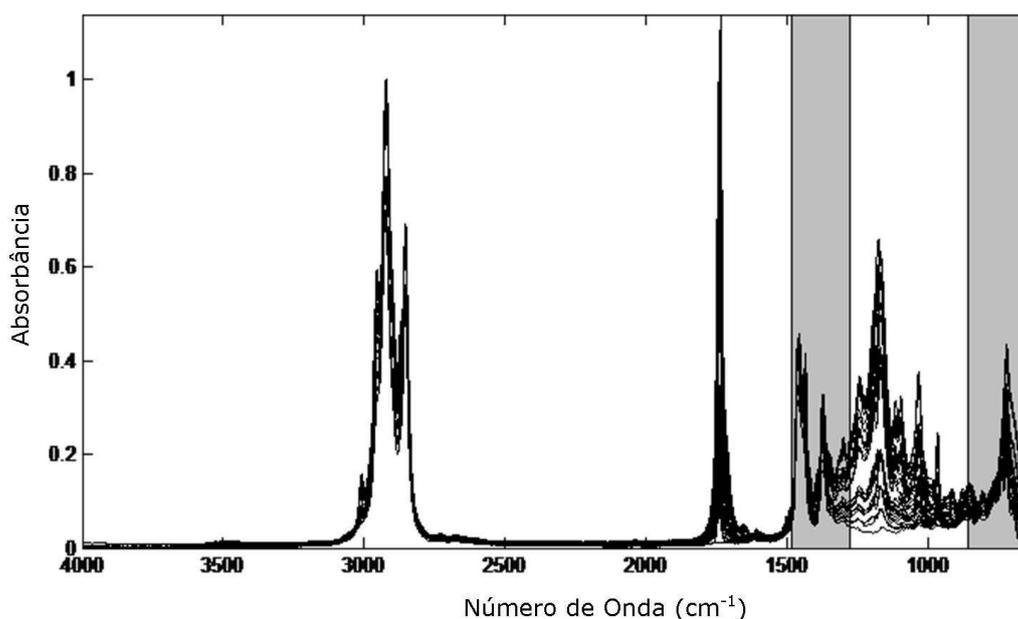


Figura 5. Regiões selecionadas pelo modelo si2PLS16: 1485-1277 cm^{-1} e 858-650 cm^{-1} .

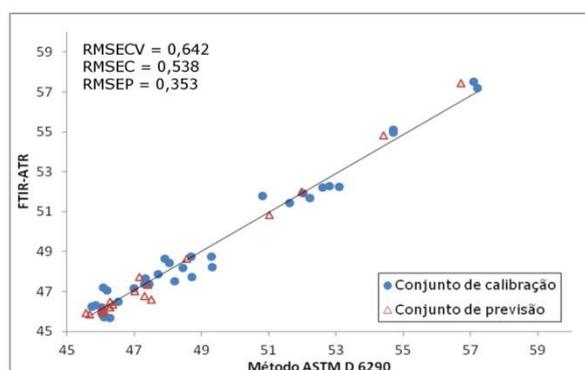


Figura 6. Valores de referência *versus* valores previstos para o número de cetano das blendas de biodiesel/diesel, para o melhor modelo si2PLS16 usando a combinação das regiões espectrais de 1485-1277 cm^{-1} e 858-650 cm^{-1} .

Além disso, a partir dos dados apresentados para os melhores modelos de calibração multivariada, pode-se observar que foi obtida uma ótima correlação entre os valores de referência, do número de cetano das amostras das blendas de biodiesel/diesel obtido por IQT conforme a norma ASTM D 6890 e os valores previstos pelos métodos aplicados neste estudo empregando tanto o iPLS dividindo o espectro em 8 intervalos, biPLS com 32 intervalos ou ainda o siPLS selecionando a combinação de 2 intervalos quando o espectro foi dividido em 16 partes.

4. CONCLUSÕES

A metodologia alternativa proposta neste trabalho, utilizando infravermelho (HATR/FTIR) e os algoritmos para seleção de regiões espectrais como iPLS, biPLS e siPLS, apresentou-se como uma ferramenta eficaz, limpa, rápida e de baixo custo para quantificar a propriedade número de cetano de blendas de biodiesel/diesel, com baixos erros de previsão. Portanto, este método possui diversas vantagens comparativamente a metodologia descrita na norma ASTM D 6890, podendo aprimorar o controle de qualidade dos combustíveis.

Todos os melhores modelos obtidos para cada algoritmo de seleção proporcionaram resultados satisfatórios, com potencialidade para aplicação em futuras metodologias inclusive na determinação de outros parâmetros de qualidade destas blendas. Além disto, destaca-se a possibilidade de aplicação desta metodologia para outros combustíveis, como etanol e gasolina.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, ao INCT-Bioanalítica, ao CECOM/UFRGS pelas análises de infravermelho e a REFAP pelo óleo diesel.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Giakoumis, E. G.; Rakopoulos, D.; Dimaratos, A. M.; Rakopoulos, D. C. *Proc. Inst. Mech. Eng. Pt. D J. Automobile Eng.* **2012**, *226*, 971. [[CrossRef](#)]
- [2] Peterson, C. L.; Taberski, J. S.; Thompson, J. C.; Chase, C. L. *T. Am. Soc. Agr. Bio. Eng.* **2000**, *43*, 1371.
- [3] Zhang, Y.; Boehman, A. L. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2003. [[CrossRef](#)]
- [4] Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Ceniceros, E.; Natarajan, M. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 143. [[CrossRef](#)]
- [5] Giakoumis, E. G.; *Rev. Renew. Energ.* **2013**, *50*, 858. [[CrossRef](#)]
- [6] Lapuerta M.; Rodriguez-Fernandez J.; de Mora, E. F. *Energ. Policy* **2009**, *37*, 4337. [[CrossRef](#)]
- [7] ASTM D4737 – 10 Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation 2010.
- [8] ASTM D 6890 – 11b Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber 2011.
- [9] ASTM D613 – 10a Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil 2010.
- [10] Xiaobo, Z.; Jiewen, Z.; Povey, M. J.W.; Holmes, M.; Hanpin, M. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *667*, 14. [[CrossRef](#)]
- [11] Cramer, J. A.; Kramer, K. E.; Johnson, K. J.; Morris, R. E.; Rose-Pehrsson, S. L. *Chemometr. Intell. Lab.* **2008**, *92*, 13. [[CrossRef](#)]
- [12] Pasquini, C.; Bueno, A. F. *Fuel* **2007**, *86*, 1927. [[CrossRef](#)]
- [13] Fernandes, H. L.; Raimundo Jr, I. M.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. R. *Talanta* **2008**, *75*, 804. [[CrossRef](#)]
- [14] Brereton, R. G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, Chichester: John Wiley & Sons, 2003. [[CrossRef](#)]
- [15] Norgaard, L.; Saudland, A.; Wagner, J.; Nielsen J. P.; de Tecnologia Química, Bloco A – LCAUT, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2008. [[Link](#)]
- [27] Kennard, R. W.; Stone, L. A. *Technometrics* **1969**, *11*, 137. [[CrossRef](#)]
- [28] Guzzatto, R.; Defferrari, D.; Reiznautt, Q. B.; Cadore, I. R.; Samios, D. *Fuel* **2012**, *92*, 197. [[CrossRef](#)]
- [16] Munck, L.; Engelsen, S. B. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 413. [[CrossRef](#)]
- [17] Parisotto, G.; Marques, M.; Hermes, A. L.; Flores, E. M. M.; Ferrão, M. F. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2009**, *1*, 38. [[Link](#)]
- [18] Ferrão, M. F.; Viera, M. D. S.; Pazos, R. E. P.; Fachini, D.; Gerbase, A.E.; Marder, L. *Fuel* **2011**, *90*, 701. [[CrossRef](#)]
- [19] 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. *Spectrochim. Acta A* **2012**, *89*, 82. [[CrossRef](#)]
- [20] 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](#)]
- [21] Munck, L.; Nielsen, J.P.; Moller, B.; Jacobsen, S.; Sondergaard, I.; Engelsen, S.B.; Norgaard, L.; Bro, R. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *446*, 169. [[CrossRef](#)]
- [22] Francesquett, J. Z.; Viera, M. S.; Lovato, R. H.; Fachini, D.; Gerbase, A. E.; da Costa, A. B.; Ferrão, M. F. *Tecnológica* **2010**, *14*, 87.
- [23] 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 & Fuels* **2010**, *24*, 5474. [[CrossRef](#)]
- [24] Wu, D.; He, Y.; Nie, P.; Cao, F.; Bao, Y. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *659*, 229. [[CrossRef](#)]
- [25] Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M. *Fuel Process Technology* **2009**, *90*, 599. [[CrossRef](#)]
- [26] Ruschel, C. F. C. Avaliação De Blendas De Óleo Diesel E Biodiesel Através Do Teste Da Qualidade De Ignição (IQT) [Master's thesis] Porto Alegre, Brasil: Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. [[Link](#)]
- [30] de Souza, T. Revisão da Equação de Cálculo de Índice de Cetano para as Características do Diesel Comercializado no Paraná [Master's thesis] Curitiba, Brasil: Centro Politécnico – Usinas Piloto
- [31] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, New York: Wiley, 2004.
- [32] Marinović, S.; Krišćević, M.; Špehar, B.; Rukavina, V.; Jukić, A. *J. Anal. Chem.* **2012**, *67*, 939. [[CrossRef](#)]