

## IDENTIFICAÇÃO DE ADULTERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL POR ADIÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL AO DIESEL POR ESPECTROFLUORIMETRIA TOTAL 3D E ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS

Marilena Meira\*, Cristina M. Quintella, Tiago M. Ferrer, Humbervânia R. Gonçalves da Silva, Alexandre K. Guimarães e Mariana Andrade Santos

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brasil

Pedro R. da Costa Neto

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Av. Sete de Setembro, 3165, 80230-910 Curitiba - PR, Brasil

Iuri M. Pepe

Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-115 Salvador - BA, Brasil

Recebido em 22/6/10; aceito em 10/11/10; publicado na web em 7/2/11

IDENTIFICATION OF ADULTERATION OF BIOFUEL BY ADDITION OF RESIDUAL OIL INSTEAD OF BIODIESEL TO THE DIESEL BY TOTAL SPECTROFLUORIMETRY AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS. Total spectrofluorimetry associated to Principal Components Analysis (PCA) were used to classify into different groups the samples of diesel oil, biodiesel, vegetal oil and residual oil, as well as, to identify addition of non-transesterified residual vegetable oil, instead of biodiesel, to the diesel oil. Using this method, the samples of diesel oil, mixtures of biodiesel in diesel and mixtures of residual oil in diesel were separated into well-defined groups.

Keywords: adulteration; fuel; PCA.

### INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível alternativo ao óleo diesel, composto por ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais, que tem atraído atenção nas últimas décadas por ser renovável, biodegradável e não ser tóxico,<sup>1</sup> além de possuir propriedades físicas muito semelhantes ao diesel.<sup>2</sup>

O panorama geral de artigos e patentes na área de biodiesel apresenta padrão de tecnologia emergente, mostrando ser uma área ainda competitiva em termos de pesquisa científica e da apropriação do conhecimento por patentes.<sup>3</sup>

O processo mais utilizado para a produção de biodiesel é a transesterificação que consiste na reação dos triglicerídeos, principais componentes dos óleos e gorduras, com alcoóis de cadeia curta, tais como metanol e etanol.<sup>3</sup> Óleos de girassol, mamona, milho, soja, além de óleo de fritura, são matérias-primas usuais para a produção de biodiesel. A monitoração da qualidade dos combustíveis é importante, não somente em função do desempenho dos veículos, mas, devido ao impacto ambiental das emissões de poluentes.<sup>4</sup> Combustíveis adulterados resultam em aquecimento e aceleração do motor, além de aumentarem o consumo de combustível, a emissão de material particulado e de gases de exaustão.<sup>5</sup> Adulterações de combustíveis ocorrem pela adição de um produto mais barato ao invés de um mais caro, visando enriquecimento ilícito. A adição de óleo vegetal resultante de fritura (não transesterificado) ao diesel, ao invés de biodiesel, é uma das adulterações mais fáceis e usuais devido ao óleo vegetal possuir boa miscibilidade no diesel. Assim, é de fundamental importância no controle de qualidade deste combustível a discriminação entre o óleo diesel puro das suas misturas ou com biodiesel ou com seus adulterantes.

Diversos métodos analíticos têm sido propostos para identificar adulterações tanto no percentual de biodiesel que é adicionado ao diesel, quanto para verificar se foi adicionado ao diesel, óleo vegetal ou mesmo residual ao invés de biodiesel. Ressonância magnética nuclear associada à análise das componentes principais (PCA, *Principal Component Analysis*) tem sido utilizada para analisar a qualidade das misturas de biodiesel com diesel.<sup>2</sup> A adulteração de misturas diesel/biodiesel por óleo vegetal tem sido determinada por espectroscopia no infravermelho próximo e espectroscopia Raman, ambas com transformada de Fourier,<sup>6</sup> associadas à regressão por quadrados mínimos parciais (PLS, *Partial Least Squares Regression*), regressão das componentes principais (PCR, *Principal Component Regression*) e rede neural artificial (ANN, *Artificial Neural Net*).

A espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho médio e próximo associada à PCA e PLS tem sido empregada para distinguir óleo diesel puro das suas misturas com biodiesel e com óleo vegetal,<sup>7</sup> e para quantificar biodiesel misturado com diesel na faixa de 0% (B00) a 100% de biodiesel (B100).<sup>8</sup> Espectrofluorimetria no modo sincronizado mantendo um intervalo de comprimento de onda de 40 nm foi associada à PLS, PCA e análise discriminante linear (LDA, *Linear Discriminant Analysis*) para quantificar óleo residual vegetal não transesterificado em óleo diesel com adição de 2% de biodiesel (B2).<sup>5</sup> A técnica de espectrometria de massas com ionização ambiente (EASI-MS, *Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometry*) combinada com cromatografia em camada delgada de alta performance (HPTLC, *High Performance Thin Layer Chromatography*) foi utilizada para identificação e quantificação de óleo vegetal presente no biodiesel (B100) e para quantificar percentual de biodiesel em diesel.<sup>9</sup> A maioria destas técnicas ou utiliza equipamentos de custo elevado e de difícil operação ou necessita de pré-tratamento de amostras, o que pode ocasionar erros e encarecer o processo de análise.

\*e-mail: marimeir@ufba.br

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) definiu procedimentos para testes de qualidade de combustíveis e normas para comercialização da mistura diesel-biodiesel.<sup>10</sup> No entanto, os testes de qualidade, quando realizados rotineiramente nos postos, se restringem às características como aspecto, cor e massa específica. Estas características, além de não indicarem a qualidade química do combustível, são facilmente fraudadas, o que pode atestar uma falsa conformidade do combustível. Como somente um combustível em não conformidade com estes testes preliminares ou quando considerado em suspeição pelo consumidor será submetido às análises químicas preconizadas pelas normas, é possível que a adulteração não seja identificada. Adicionalmente, até o momento se utilizam métodos invasivos e destrutivos, com retirada de alíquotas. Este tipo de análise, em geral, ou não é rápido o suficiente ou não é adequado para atender às necessidades, principalmente por incluir diversas etapas de preparação das amostras, ter alto custo, requerer equipamentos caros e com necessidade constante de calibração e aferição, além de demandar bastante tempo para coletar, transportar, preparar e analisar as amostras.

A espectrofluorimetria é uma técnica analítica que vem ganhando importância por sua simplicidade, rapidez da análise, sensibilidade e seletividade. A utilização desta técnica na análise de fluidos naturalmente fluorescentes (fluorescência intrínseca) possui a vantagem adicional de dispensar a preparação da amostra com adição de aditivos fluorescentes. Entretanto, a análise de misturas complexas é bastante limitada quando as medidas são feitas em um único comprimento de onda de emissão/excitação, devido à sobreposição dos sinais. Para superar esta limitação a análise de misturas complexas, sem etapas prévias de separação dos seus constituintes, pode ser feita por associação da quimiometria com técnicas multidimensionais, tais como, espectroscopia de fluorescência sincronizada, em que se varre simultaneamente a excitação e a emissão mantendo uma diferença de comprimento de onda fixa entre eles, e a espectroscopia de fluorescência total também denominada de espectrofluorimetria total ou fluorescência de matriz excitação-emissão, que consiste em varrer a emissão enquanto a amostra sofre excitação em comprimentos de onda fixos.<sup>11</sup>

A análise covariante ou quimiometria ou análise multivariada consiste na realização de tratamentos matemáticos em dados resultantes de análises químicas objetivando análise exploratória, calibração e classificação dos dados, bem como planejamento e otimização de um experimento. Podem ser citadas como exemplos de técnicas quimiométricas a análise das componentes principais (PCA, *Principal Component Analysis*), regressão por quadrados mínimos parciais (PLS, *Partial Least Squares Regression*), regressão das componentes principais (PCR, *Principal Component Regression*), k-vizinhos mais próximos (kNN, *k-nearest neighbours*), análise por discriminante linear (LDA, *Linear Discriminant Analysis*), análise paralela de fatores (PARAFAC, *Parallel Factor Analysis*) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA, *Hierarchical Cluster Analysis*).<sup>12</sup>

Em trabalhos anteriores foram identificadas adulterações nas misturas de diesel pelo uso de óleo de soja ao invés de biodiesel dentro da faixa de 2 a 50%, utilizando espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais (PCA).<sup>12</sup> Foi desenvolvido um método e um dispositivo sensor para monitorar a qualidade em processos de obtenção de combustíveis também utilizando espectrofluorimetria total 3D e PCA.<sup>13</sup> No presente trabalho utilizou-se espectrofluorimetria total 3D em combinação com PCA para discriminar amostras de diesel puro de amostras de biodiesel, óleos vegetais e óleo residual, bem como identificar adulteração de biocombustível, seja pela adição ao diesel de óleo residual ao invés de biodiesel, seja pela mudança dos valores de concentrações de biodiesel em diesel.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Amostras puras

Foram utilizadas amostras de 5 dieséis, 22 de biodieséis (sendo 7 de soja, 9 de oliva, 5 de girassol e 1 de algodão), 10 de óleos vegetais (4 de soja, 3 de óleo de girassol, 3 de óleo de milho) e 5 de óleos residuais resultantes de frituras de alimentos. As origens das amostras encontram-se descritas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Descrição das amostras puras

Amostra	Procedência	Data da coleta ou compra
Diesel	Petrobras	08/01/2010
Biodiesel de algodão	Petrobras	08/01/2010
Biodiesel de soja	Petrobras	29/06/2010
Biodiesel de girassol	TECPAR	22/10/2008
Biodiesel de oliva	TECPAR	22/10/2008
Óleo de soja	Perdigão®	21/04/2009
Óleo de girassol	Salada®	03/09/2009
Óleo de milho	Salada®	03/09/2009
Óleo residual (óleo oxidado de fritura)	Cantina do Instituto de Química da UFBA	29/01/2009

TECPAR: Instituto de Tecnologia do Paraná

### Misturas com diesel

Foram analisados dois tipos de biodiesel (biodiesel metílico de soja, biodiesel etílico de girassol) e 1 amostra de óleo residual. Cada tipo de biodiesel ou óleo residual foi adicionado ao diesel nas faixas de 0 a 100% de adição (v/v), a saber: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100%.

### Espectrofluorimetria

As amostras puras e as misturas de biodiesel com diesel e de óleo residual com diesel foram analisadas por espectrofluorimetria total sem qualquer tratamento prévio, sendo utilizada a fluorescência natural dos fluidos.

Utilizou-se espectrofluorímetro Perkin Elmer-LS55 e cubetas de quartzo de 1 cm. Os espectros de emissão fluorescente das amostras foram obtidos detectando a emissão de 230 a 800 nm em intervalos de 0,5 nm, enquanto a amostra sofria excitação em comprimentos de onda fixos na faixa de 200 a 775 nm, com incremento de 25 nm, perfazendo um total de 24 comprimentos de onda de excitação e 1142 comprimentos de onda de emissão. As leituras foram feitas com fenda de 2,5 nm e velocidade de varredura de 1200 nm/min. Os mapas espectrofluorimétricos, foram gerados com auxílio do Origin 8.0®.

### Análise das componentes principais

Para a PCA das amostras puras os espectros foram inicialmente organizados em um cubo com dimensões iguais a 42 amostras x 1142 comprimentos de onda de emissão x 24 comprimentos de onda de excitação. O cubo foi transformado pelo comando *unfoldm* do Mat-Lab 6.1® para uma matriz geral com dimensões iguais a 42 x 27408. Esta matriz foi centrada na média e, em seguida, submetida à análise multivariada com o MatLab 6.1®. Na PCA das amostras puras foram utilizadas matrizes de dados de 5 dieséis, 22 de biodieséis (sendo 7 de soja, 9 de oliva, 5 de girassol e 1 de algodão), 10 de óleos vegetais (4 de soja, 3 de girassol, 3 de milho) e 5 de óleos residuais, perfazendo um total de 42 amostras. A matriz geral das amostras

puras teve dimensões 42 x 27408.

Para a PCA das misturas selecionou-se a região dos espectros com comprimentos de onda de excitação de 400 a 475 nm (incremento de 25 nm) e com comprimentos de onda de emissão de 430 a 650 nm (incremento de 0,5 nm), perfazendo um total de 4 comprimentos de onda de excitação e 442 comprimentos de onda de emissão. Os espectros foram inicialmente organizados em um cubo com dimensões iguais a 36 amostras x 442 comprimentos de onda de emissão x 4 comprimentos de onda de excitação. O cubo foi transformado pelo comando *unfoldm* do MatLab 6.1<sup>®</sup> para uma matriz geral com dimensões iguais a 36 x 1768. Esta matriz foi centrada na média e, em seguida, submetida à análise multivariada com o MatLab 6.1<sup>®</sup>.

Para PCA das misturas na faixa de 0 a 100% de adição foram utilizadas 36 matrizes de dados sendo 12 de misturas de biodiesel de girassol em diesel, 12 de misturas de biodiesel metílico de soja em diesel e 12 de misturas de óleo residual com diesel. A ordem das matrizes no Matlab correspondeu à seguinte:

Biodiesel de girassol: **1** (0%), **2** (5%), **3** (10%), **4** (20%), **5** (30%), **6** (40%), **7** (50%), **8** (60%), **9** (70%), **10** (80%), **11** (90%) e **12** (100%).

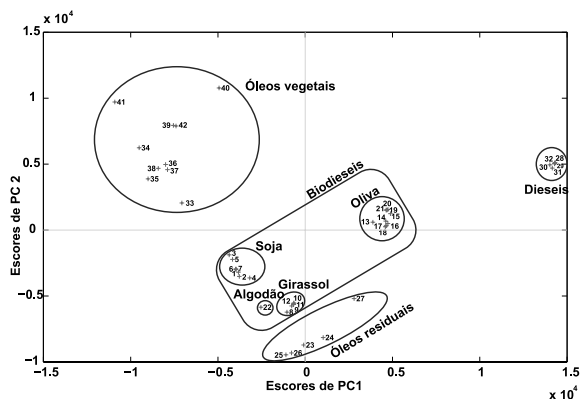
Biodiesel metílico de soja: **13** (0%), **14** (5%), **15** (10%), **16** (20%), **17** (30%), **18** (40%), **19** (50%), **20** (60%), **21** (70%), **22** (80%), **23** (90%) e **24** (100%).

Óleo residual: **25** (0%), **26** (5%), **27** (10%), **28** (20%), **29** (30%), **30** (40%), **31** (50%), **32** (60%), **33** (70%), **34** (80%), **35** (90%) e **36** (100%).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### PCA das amostras puras

Três componentes principais (PC) explicaram 95,39% da variância dos dados sendo 55,98% para PC1, 33,62% para PC2 e 5,79% para PC3. Através do PC1 versus PC2 foi possível separar as amostras conforme sua composição química em quatro regiões distintas: dieises, biodieseis, óleos vegetais e óleos residuais (Figura 1).



**Figura 1.** PC1 versus PC2 das amostras puras de biodieseis, óleos vegetais, diesel e óleos residuais

O primeiro componente principal, PC1, separou as amostras de dieises das demais amostras, discriminando perfeitamente diesel dos óleos vegetais, sendo que as amostras de dieises apresentam escores positivos e as amostras de óleos vegetais, escores negativos. Este fato pode ser atribuído às diferenças estruturais entre os fluoróforos das amostras de dieises e das amostras de óleos vegetais (Tabelas 2 e 3). A composição química do diesel é formada basicamente por alcanos lineares e ramificados e derivados de ciclo-alcanos, benzeno e policíclicos aromáticos. A fluorescência deste combustível é devida à fração de aromáticos, na sua maioria com até 3 anéis aromáticos. Geralmente a fluorescência dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

(HPAs) desloca para comprimentos de onda maiores com o aumento do número de anéis (Tabela 2).<sup>14</sup> A composição do diesel depende do tipo de petróleo e do processo de obtenção empregado. Nos óleos vegetais são encontrados diversos fluoróforos, destacando-se os ácidos graxos insaturados, tocoferóis, vitaminas A, D, K, clorofila e feofitinas (Tabela 3). Nos óleos prensados, tal como no azeite de oliva, podem ser encontrados compostos fenólicos.<sup>15-17</sup>

**Tabela 2.** Comprimentos de onda de excitação e emissão (nm) dos principais HPAs. Adaptada da ref. 19

HPAs	Excitação (nm)	Emissão (nm)
Naftaleno	319; 302	322
Acenaftileno	456; 324	541
Acenafteno	320; 300	347
Fluoreno	300	310
Fenantreno	346; 330	364
Antraceno	374; 356	399
Fluoranteno	359	462
Pireno	373; 336	383
Benzo[a]antraceno	385; 300	385
Criseno	362; 321	381
Benzo[k]fluoranteno	402; 308	402
Benzo[b]fluoranteno	369; 302	446
Benzo[a]pireno	404; 385	403
Benzo[g, h, i]perileno	406; 300	419
Indeno[1,2,3-cd]pireno	460; 302	503
Dibenz[a, h]antraceno	394; 322	394

**Tabela 3.** Comprimentos de onda de excitação e emissão (nm) dos possíveis fluoróforos dos óleos vegetais

Fluoróforo	Excitação (nm)	Emissão (nm)
Tocoferóis <sup>a</sup>	270-310	300-350
Clorofila e feofitinas <sup>b</sup>	350-420	640-800
Ácido oleico <sup>c</sup>	325	405
Ácido butírico <sup>c</sup>	193	273
Ácido linoleico <sup>c</sup>	245	325
Vitaminas A, K, D <sup>b</sup>	330-390	480-510
NADH e NADPH <sup>b</sup>	290-350	440-464
Flavina adenina dinucleotídeo <sup>b</sup>	250-480	520-535
Riboflavina <sup>b</sup>	400-480	524

<sup>a</sup> Ref. 15; <sup>b</sup> Ref. 16; <sup>c</sup> Ref. 17

Os óleos vegetais puros foram discriminados dos óleos residuais através do PC2, sendo que os óleos vegetais puros foram PC2 positivo enquanto que os óleos residuais foram PC2 negativo. Este fato pode ser atribuído às mudanças nas estruturas químicas dos fluoróforos, devido a uma série de reações químicas que ocorrem quando os óleos vegetais são submetidos à alta temperatura. Por exemplo, durante a fritura, os óleos vegetais sofrem oxidação dos ácidos graxos insaturados e da vitamina E, isomerização *cis/trans*, quebra da cadeia e peroxidação, ciclização dos produtos oxidados e polimerização.<sup>18</sup>

O segundo componente principal, PC2, também discriminou os dieises dos óleos residuais sendo que as amostras de dieises foram PC2 positivo e os óleos residuais foram PC2 negativo, confirmando as diferenças químicas entre as amostras. Através de PC2 foi também possível discriminar os óleos vegetais puros dos biodieseis, sendo que as amostras de óleos vegetais possuíam escores mais positivos e os biodieseis mais negativos. Entre os biodieseis verifica-se que o de oliva se discrimina dos outros tipos. Este fato pode ser explicado

considerando que o óleo de oliva, matéria-prima do biodiesel de oliva, é rico em ácidos graxos monoinsaturados, enquanto que nos outros óleos vegetais predominam os ácidos graxos poli-insaturados.

Os *loadings* que mais influenciaram PC1 foram correspondentes aos comprimentos de onda de 350 e 375 nm no eixo negativo e 400, 425, 450 e 475 nm no eixo positivo. Os *loadings* que mais influenciaram PC2 foram correspondentes aos comprimentos de onda de excitação de 350, 375, 400, 425 e 450 nm no eixo positivo.

### PCA das misturas de 0 a 100%

A PCA feita com as misturas biodiesel/diesel e óleo residual/diesel, na faixa de concentração de 0 a 100% de adição mostrou que dois componentes principais explicaram 97,81% da variância dos dados sendo 76,87% para PC1 e 20,94% para PC2. Através de PC1 versus PC2 foi possível observar que houve uma separação das misturas de acordo com suas semelhanças químicas e por ordem de concentração.

O primeiro componente principal, PC1, discriminou as misturas de biodiesel em diesel das misturas de óleo residual em diesel, sendo que os *loadings* que mais influenciaram PC1 foram os correspondentes aos comprimentos de onda de excitação de 400, 425 e 450 nm. PC1 também discriminou as amostras de biodiesel puro das misturas de biodiesel com diesel. Para as misturas de biodiesel em diesel verifica-se que à medida que as amostras aumentam de concentração elas se afastam das amostras de diesel puro (1 e 13), se aproximando gradativamente do biodiesel puro (Figura 2). Do mesmo modo, para as misturas de óleo residual em diesel verifica-se que com o aumento da concentração em óleo residual, as amostras se afastam da região do diesel puro (25) e se aproxima do óleo residual (36). Todas as misturas de óleo residual em diesel estão localizadas em PC1 positivo. As misturas de biodiesel de girassol em diesel estão localizadas em PC1 negativo. No entanto, para as misturas de biodiesel de soja em diesel, as menores concentrações (até 20%) localizam-se em PC1 positivo enquanto as demais em PC1 negativo. Este fato demonstra certa semelhança química entre as misturas de biodiesel de soja em diesel na faixa de 5 a 20%, com as misturas de óleo residual em diesel na mesma faixa de concentração, que pode ser explicado em função do principal óleo usado para frituras ser o óleo de soja, por seu menor preço. No entanto, as misturas de biodiesel de soja em diesel e as de óleo residual em diesel são suficientemente separadas sem qualquer erro de classificação, sendo que as misturas de óleo residual em diesel possuem escores mais positivos no primeiro componente principal. Deste modo, a PCA consegue detectar a adulteração do combustível por adição de óleo residual ao invés de biodiesel ao diesel de maneira clara e inequívoca.

O segundo componente principal, PC2, separou as misturas de

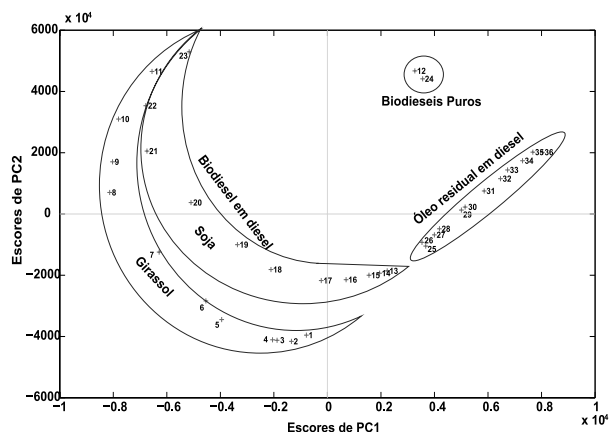


Figura 2. PC1 versus PC2 das misturas de biodieseis com diesel e óleo residual com diesel

biodiesel em diesel por concentração, sendo que as maiores concentrações ficaram no eixo positivo e as menores concentrações no eixo negativo. Quanto maior a adição de biodiesel ao diesel mais negativo o PC1 e mais positivo o PC2. Ao passar para biodiesel 100% as amostras se localizam em PC1 positivo e PC2 positivo. Com base nestas observações, a PCA consegue detectar adulterações por adição de excesso de biodiesel ao diesel. Os *loadings* que mais influenciaram PC2 foram os correspondentes aos comprimentos de onda de excitação de 400, 425 e 450 nm.

### CONCLUSÃO

Através da espectroscopia de fluorescência total associada à PCA foi possível diferenciar amostras puras de diesel, biodiesel, óleos vegetais e óleo residual. Foi ainda possível identificar adulterações de diesel, pela adição de óleo residual resultante de fritura ao invés de biodiesel ou em decorrência do excesso de biodiesel em diesel, ultrapassando os valores permitidos por lei.

Foi feito o resgate de um método que era considerado inadequado para amostras complexas, mas que é muito simples e de baixo custo, uma vez identificados os comprimentos de onda de interesse. Além disso, o método descrito é rápido e eficiente, não necessitando preparação prévia da amostra, tendo em vista que utiliza os fluoróforos naturais dos fluidos.

### REFERÊNCIAS

- Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 405.
- Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; Santos, M. S.; Boffo, E. F.; Pereira-Filho, E. R.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G.; *Talanta* **2009**, *78*, 660.
- Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Costa Neto, P. R.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 793.
- Kalligeros, S.; Zannikos, F.; Stournas, S.; Lois, E.; *Energy* **2003**, *15*, 28.
- Corgozinho, C. N. C.; Pasa, V. M. D.; Barbeira, P. J. S.; *Talanta* **2008**, *76*, 479.
- Oliveira, F. C. C.; Brandão, C. R. R.; Ramalho, H. F.; Costa, L. A. F.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *587*, 194.
- Pimentel, M. F.; Ribeiro, G. M. G. S.; Cruz, R. S.; Stragevitch, L.; Pacheco Filho, J. G. A.; Teixeira, L. S. G.; *Microchem. J.* **2006**, *82*, 201.
- Aliske, M. A.; Zagonel, G. F.; Costa, B. J.; Veiga, W.; Saul, C. K.; *Fuel* **2007**, *86*, 1461.
- Eberlin, L. S.; Abdelnur, P. V.; Passero, A.; Sa, G. F.; Daroda, R. J.; Souza, V.; Eberlin, M. N.; *Analyst* **2009**, *134*, 1652.
- [http://www.settacombustiveis.com.br/arquivos/download/cartilha\\_postos\\_anp\\_2007.pdf](http://www.settacombustiveis.com.br/arquivos/download/cartilha_postos_anp_2007.pdf), acessada em Fevereiro 2010 e Janeiro 2011.
- Divya, O.; Mishra, A.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *82*, 592.
- Quintella, C. M.; Guimarães, A. K.; Musse, A. P.; Patente tipo PI Nacional em fase de sigilo, **2009**, PI000022080730742-1.
- Guimarães, A. K.; Quintella, C. M.; Musse, A. P.; [http://www2.petrobras.com.br/minisite/premiotecnologia/pdf/Informativo2006\\_PPT.pdf](http://www2.petrobras.com.br/minisite/premiotecnologia/pdf/Informativo2006_PPT.pdf), acessada em Novembro 2010 e Janeiro 2011.
- Patra, D.; Mishra, A. K.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 304.
- Sikorska, E.; Gliszczyná, A.; Wigło, S.; Khmelinskii, I.; Sikorski, M.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 6988.
- Zandomenghi, M.; Carbonaro, L.; Caffarata, C.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 759.
- Poulli, K. I.; Mousdis, G. A.; Georgiou, C. A.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *542*, 151.
- Cheikhousman, R.; Zude, M.; Bouveresse, D. J. R.; Leger, C. L.; Rutledge D. N.; Birlouez-Aragon I.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 1438.
- Kumke, M. U.; Löhmannsröben, H. G.; Roch, T.; *J. Fluoresc.* **1995**, *5*, 139.