

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA – ARARAQUARA
“Júlio de Mesquita Filho”

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Desenvolvimento, aperfeiçoamento e validação de método cromatográfico para previsão da qualidade e propriedades físico-químicas do óleo diesel tipo B”

Bruno César Diniz Brito dos Santos

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira

Araraquara
2009

Bruno César Diniz Brito dos Santos

“Desenvolvimento, aperfeiçoamento e validação de método cromatográfico para previsão da qualidade e propriedades físico-químicas do óleo diesel tipo B”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química — Campus de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, como requisito para a obtenção do título de Mestre, no Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira

Araraquara

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

S237d Santos, Bruno César Diniz Brito dos
Desenvolvimento, aperfeiçoamento e validação de método cromatográfico para previsão da qualidade e propriedades físico-químicas do óleo diesel tipo B / Bruno César Diniz Brito dos Santos. - Araraquara : [s.n], 2009
188 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: José Eduardo de Oliveira

1. Cromatografia gasosa. 2. Óleo diesel. 3. Quimiometria. I. Título.


Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

BRUNO CÉSAR DINIZ BRITO DOS SANTOS


Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 21 de janeiro de 2009.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Hans Viertler
Instituto de Química – USP, São Paulo



Prof. Dr. Carlos Tsuo Yamamoto
Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba

CURRICULUM VITAE

1) IDENTIFICAÇÃO

NOME: Bruno César Diniz Brito dos Santos
ENDEREÇO: Av. Fortunato Bressan, 186, Jardim Morada do Sol, Araraquara, SP
TELEFONE: (16) 33244810
IDENTIDADE: 43486772x

2) FORMAÇÃO ACADÊMICA – TITULAÇÃO

BACHAREL EM QUÍMICA, 2002 – 2005. UNESP. Araraquara, SP

3) ÁREAS DE ATUAÇÃO

QUÍMICA ORGÂNICA
Química Orgânica, BÁSICA, LABORATÓRIO DE PESQUISA.
Química Orgânica, CROMATOGRAFIA.
QUÍMICA ANALÍTICA
QUIMIOMETRIA

4) IDIOMAS

INGLÊS. Leitura e compreensão de textos.

5) APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

- 14^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) —
“Desenvolvimento e otimização de metodologia analítica cromatográfica para análise de óleo diesel brasileiro tipo B através de planejamento fatorial”.
- 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ)
— *“Avaliação da qualidade das gasolinas comerciais brasileiras através da utilização das condições cromatográficas da ASTM D6733 e de método quimiométrico de reconhecimento de padrão”.*

- 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ) — “Desenvolvimento e otimização de metodologia cromatográfica para controle de qualidade de óleo diesel comercial brasileiro”.

- COLACRO XII: Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas — “Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality: Application of Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis to High Resolution Gas Chromatography ASTM D6733 Data”.

6) PUBLICAÇÕES

FLUMIGNAN, D. L. ; GOMES, G. S. ; dos Santos, B.C.D. ; OLIVEIRA, J. E. de* . Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality through Application of Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis in ASTM D6733 High Resolution Gas Chromatography Fingerprinting Data (Aceito: 24/11/2008 - CHRO-D-08-00715). Chromatographia (Wiesbaden), v. xxx, p. xxx-xxx, 2009.

7) DISCIPLINAS CURSADAS DURANTE O MESTRADO

Disciplina	Créditos	Conceito
Tópicos Especiais: Espectrometria de Massas de Produtos Naturais	06	A
Teoria e Método de Separação, Isolamento e Purificação de Compostos Orgânicos	12	A
Quimiometria	12	A

➤ 1º semestre / 2007

Disciplina	Créditos	Conceito
Tópicos Especiais: Cromatografia Gasosa	12	A

➤ 2º semestre / 2007

Disciplina	Créditos	Conceito
Estágio Docência em Química Orgânica Experimental I	4	A

PROFICIENTE EM LÍNGUA ESTRANGEIRA: INGLÊS.

Dedicatória

Dedico aos meus pais, Nelson e Maria e meu irmão, Victor, pelo apoio incondicional, carinho e amor. A vocês, minha eterna gratidão.

Agradecimentos

A Deus, por ter iluminado meus passos e permitido que eu cumprisse mais uma etapa de sucesso em minha vida;

Aos meus pais, pela confiança depositada em mim e por todos os valores que hoje comigo carrego;

Ao meu irmão Victor, pelo companheirismo, amizade, carinho e amor;

Ao Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira pela orientação, compreensão, amizade e paciência no decorrer deste trabalho.

Aos Profs.Drs. Hans Viertler e Carlos Itsuo Yamamoto por terem participado como membros titulares da comissão examinadora desta dissertação.

Aos docentes do Instituto de Química, pelos ensinamentos transmitidos.

Aos servidores técnico-administrativos, pela colaboração no desenvolvimento do projeto.

Aos pós-graduandos do CEMPEQC: Fabrícia, José Renato e sobretudo, Danilo e Fabrício, pelas orientações e colaborações no trabalho desenvolvido;

Aos funcionários (Deividy, Maria Luiza, Lenise, Kelly, Bruno, José Ricardo, Carlos Eduardo e Juliano) estagiários (Polyana, César, Norton e Ricardo) e alunos de iniciação científica (Glaucia, Tainara, Rafael e Tâmara) do CEMPEQC, pela amizade, informações e serviços prestados no decorrer do trabalho;

A todos os amigos que de certa forma fazem parte da minha vida e que me apoiaram nesta jornada;

A FUNDUNESP, CNPq e CEMPEQC, pelo financiamento deste projeto.

ÍNDICE REMISSIVO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. O óleo diesel	4
3.1.1. <i>Classes de óleo diesel rodoviário</i>	6
3.2. Especificações do óleo diesel rodoviário brasileiro	7
3.2.1. <i>Aspecto</i>	7
3.2.2. <i>Cor</i>	7
3.2.3. <i>Teor de biodiesel</i>	9
3.2.4. <i>Teor de enxofre total</i>	9
3.2.5. <i>Destilação</i>	10
3.2.6. <i>Massa específica</i>	11
3.2.7. <i>Ponto de fulgor</i>	11
3.2.8. <i>Viscosidade a 40 °C</i>	12
3.2.9. <i>Ponto de entupimento a frio</i>	12
3.2.10. <i>Número de cetano (CN)</i>	12
3.2.11. <i>Índice de cetano calculado (CCI)</i>	13
3.2.12. <i>Resíduo de carbono Ramsbottom</i>	14
3.2.13. <i>Cinzas</i>	14
3.2.14. <i>Corrosividade ao cobre</i>	14
3.2.15. <i>Teor de água e sedimentos</i>	14
3.2.16. <i>Lubricidade</i>	15
3.3. Cromatografia gasosa.....	15
3.3.1. <i>Coluna</i>	16
3.3.2. <i>Injetor</i>	19
3.3.3. <i>Gás de arraste</i>	20
3.3.4. <i>Detector por ionização em chama (FID)</i>	21
3.4. Validação de métodos cromatográficos	22
3.4.1. <i>Linearidade</i>	22
3.4.2. <i>Sensibilidade</i>	22
3.4.3. <i>Precisão</i>	23
3.4.4. <i>Exatidão</i>	23
3.4.5. <i>Faixa de aplicação</i>	24
3.4.6. <i>Limite de detecção (LD)</i>	24
3.4.7. <i>Limite de quantificação (LQ)</i>	25
3.5. Quimiometria.....	26
3.5.1. <i>Metodologia de superfície de respostas de aperfeiçoamento de experimentos</i>	27
3.5.2. <i>Métodos de análise multivariada</i>	30
3.5.2.1 <i>Organização dos dados</i>	31
3.5.2.1.1. <i>Transformação</i>	33
3.5.2.1.2. <i>Pré-processamento</i>	34
3.5.2.2. <i>Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)</i>	36
3.5.2.3. <i>Análise de componentes principais (PCA)</i>	38
3.5.2.4. <i>Soft independent modeling of class analogy - SIMCA</i>	41
3.5.2.5. <i>Regressão por mínimos quadrados parciais - PLS</i>	43

3.5.2.6. Algumas aplicações de análise multivariada no estudo de combustíveis.....	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1. Materiais e equipamentos.....	50
4.1.1. Reagentes e materiais.....	50
4.1.2. Equipamentos.....	50
4.1.3. Equipamento para cromatografia a gás.....	51
4.1.4. Colunas cromatográficas.....	51
4.2. Fluxograma geral.....	51
4.3. Coleta, armazenamento das amostras e descarte de resíduos.....	52
4.3.1. Universo de amostragem.....	52
4.3.2. Coleta, armazenamento e preparação das amostras.....	53
4.3.3. Descarte dos resíduos.....	53
4.4. Análises dos parâmetros físico-químicos do óleo diesel.....	54
4.5. Seleção das amostras (HCA).....	55
4.6. Análise cromatográfica por GC-FID.....	56
4.7. Avaliação da estabilidade das amostras.....	58
4.8. Análise com analisador por FT-IR IROX Diesel.....	58
4.9. Planejamento fatorial na análise por GC-FID.....	59
4.10. Validação do método aperfeiçoado.....	60
4.11. Banco de dados dos perfis cromatográficos e dos parâmetros físico-químicos das amostras selecionadas.....	60
4.12. Classificação da conformidade do diesel por PCA.....	61
4.13. Previsão da conformidade do diesel por SIMCA.....	61
4.14. Previsão das propriedades físico-químicas por PLS.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1. Planilha de resultados e HCA.....	62
5.2. Seleção da amostra mais complexa.....	69
5.3. Planejamento experimental.....	70
5.3.1. Ajuste da vazão e resoluções parciais.....	72
5.3.2. Otimização das resoluções parciais.....	77
5.3.3. Aperfeiçoamento do volume de injeção e da razão de Split.....	81
5.3.4. Definição do Método.....	83
5.4. Validação do método cromatográfico GC-FID.....	85
5.5. Estabilidade das amostras.....	89
5.6. Seleção das amostras por HCA.....	95
5.7. Análise por GC-FID.....	99
5.8. Previsão da qualidade de amostras de diesel por PCA e SIMCA.....	102
5.9. Previsão das propriedades físico-químicas de amostras de diesel por PLS.....	115
6. CONCLUSÕES.....	127
REFERÊNCIAS.....	128
ANEXOS.....	138

Lista de tabelas

Tabela 1. Especificações do óleo diesel segundo a Resolução nº 15 da ANP ...	8
Tabela 2. Regiões de amostragem.....	53
Tabela 3. Ensaio realizados com seus respectivos equipamentos utilizados, de acordo com a Resolução ANP nº 15.....	54
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos obtidos através do Analisador por FTIR IROX Diesel.....	55
Tabela 5. Condições cromatográficas iniciais.....	57
Tabela 6. Amostras selecionadas e coletadas no mês de agosto de 2007.....	63
Tabela 7. Amostras selecionadas e coletadas no mês de setembro de 2007. .	64
Tabela 8. Amostras selecionadas e coletadas no mês de outubro de 2007.	65
Tabela 9. Amostras selecionadas e coletadas no mês de fevereiro de 2008. ...	66
Tabela 10. Amostras selecionadas e coletadas no mês de março de 2008.....	67
Tabela 11. Amostras selecionadas e coletadas no mês de abril de 2008.....	68
Tabela 12. Amostras selecionadas e coletadas no mês de abril de 2007.....	69
Tabela 13. Dados obtidos no cromatograma nas condições iniciais.....	72
Tabela 14. Valores de resoluções e número de picos para os cromatogramas do planejamento fatorial.....	73
Tabela 15. Planejamento do aperfeiçoamento das resoluções parciais.....	78
Tabela 16. Resultado do aperfeiçoamento das resoluções parciais.....	79
Tabela 17. Planejamento experimental para otimização do volume de injeção e razão de <i>Split</i>	82
Tabela 18. Condições cromatográficas do método aperfeiçoado.	84
Tabela 19. Comparação entre os parâmetros cromatográficos antes e depois da otimização.....	84
Tabela 20. Valores de precisão obtidos para os hidrocarbonetos.	88
Tabela 21. Limites de detecção e quantificação obtidos para os hidrocarbonetos.	89
Tabela 22. Parâmetros físico-químicos da amostra adquirida, realizados em triplicata.....	93
Tabela 23. Variação das áreas dos picos cromatográficos dos compostos em função do tempo.....	94
Tabela 24. Variância representada pelas três primeiras PC.....	103
Tabela 25. Temperaturas de destilação e ponto de fulgor para as amostras em destaque no gráfico de escores.....	103
Tabela 26. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de treinamento.....	107
Tabela 27. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de previsão.....	109
Tabela 28. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de treinamento.....	111
Tabela 29. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de previsão.....	113
Tabela 30. Pré-processamento e transformações dos dados para os modelos de calibração.	115
Tabela 31. VL, SEP, SEC, r_{cal} , SEV, r_{val} e ARE para cada parâmetro físico-químico.	117
Tabela 32. LV, SEP, SEC, r_{cal} , r_{val} e ARE para o ponto de fulgor com os dados cromatográficos obtidos até 29 minutos de análise.....	118

Lista de figuras

Figura 1. Separação de pigmentos de plantas realizada por M. Tswett [35]....	15
Figura 2. Componentes básicos de um cromatógrafo a gás [37].	16
Figura 3. Colunas (a) empacotada e (b) capilar [38].	18
Figura 4. Colunas (a) empacotada; (b) WCOT; (c) SCOT e (d) PLOT [34].	19
Figura 5. Detector por ionização em chama.....	21
Figura 6: Superfície de resposta planar	29
Figura 7: Superfície de resposta quadrática.....	30
Figura 8. Construção da matriz X a partir de dados cromatográficos.....	32
Figura 9. Matriz de dados X [56].	32
Figura 10. Representação da amostra x em relação aos eixos das variáveis 1, 2 e 3 [57].	32
Figura 11. Exemplo de dendograma [56].	36
Figura 12. Decomposição da matriz X em outras menores de escores (amostras), de pesos (variáveis) e de resíduos.	39
Figura 13. Primeira e segunda PC em um espaço bidimensional [56]......	39
Figura 14. Gráficos dos (a) escores e (b) dos pesos de um sistema de dados bidimensional.	40
Figura 15. Representação gráfica de uma matriz com três colunas e divididas em duas classes. [57].....	43
Figura 16: Fluxograma geral	51
Figura 17. Regiões do centro-oeste do Estado de São Paulo [57]......	52
Figura 18. Sistema Shimadzu GC-FID 17A [57]......	57
Figura 19. Dendograma com o número de amostras selecionadas em cada agrupamento	69
Figura 20. Fluxograma do processo de aperfeiçoamento cromatográfico.....	71
Figura 21. Cromatograma nas condições aperfeiçoadas.	71
Figura 22. Etapas da condição cromatográfica do método aperfeiçoado.....	84
Figura 23. Cromatograma representando e eluição das parafinas.....	85
Figura 24. Curvas analíticas para avaliação da linearidade do método desenvolvido utilizando os padrões: C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{22} e C_{30}	87
Figura 25. Curvas analíticas para verificação da sensibilidade do método desenvolvido.	88
Figura 26. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 0 a 20 minutos.	90
Figura 27. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 20 a 40 minutos.	90
Figura 28. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 40 a 60 minutos.	91
Figura 29. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 60 a 70 minutos.	91
Figura 30. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 70 a 80 minutos.	92

Figura 31. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 75 a 108 minutos.	92
Figura 32. Dendogramas das amostras coletadas entre os meses de agosto a outubro de 2007	96
Figura 33. Dendogramas das amostras coletadas entre os meses de fevereiro a abril de 2008.....	96
Figura 34. Variação dos resultados de todos os parâmetros físico-químicos das amostras selecionadas.....	97
Figura 35. Quantidades mensais de óleo diesel selecionadas, de acordo com conformidade	98
Figura 36. Parâmetros físico-químicos não conformes presentes nas amostras de óleo diesel.	99
Figura 37. Cromatogramas das 150 amostras selecionadas	99
Figura 38. Cromatogramas das 150 amostras entre 0 e 20 minutos.....	100
Figura 39. Cromatogramas das 150 amostras entre 20 e 33 minutos.....	100
Figura 40. Cromatogramas das 150 amostras entre 33 e 45 minutos.....	100
Figura 41. Cromatogramas das 150 amostras entre 45 e 57 minutos.....	101
Figura 42. Cromatogramas das 150 amostras entre 57 e 68 minutos.....	101
Figura 43. Cromatogramas das 150 amostras entre 68 e 77 minutos.....	101
Figura 44. Cromatogramas das 150 amostras entre 77 e 100 minutos.....	102
Figura 45. Gráficos dos escores das componentes principais.	104
Figura 46. Gráficos dos pesos das componentes principais.	105
Figura 47. HCA das 150 amostras selecionadas	106
Figura 48. Classificação do conjunto treinamento por SIMCA.	107
Figura 49. Classificação do conjunto de previsão por SIMCA.....	108
Figura 50. Seleção de variáveis para construção do modelo em SIMCA.....	109
Figura 51. Classificação do conjunto treinamento por SIMCA	110
Figura 52. Previsão das amostras do conjunto de previsão em SIMCA.....	112
Figura 53. Regressões lineares dos modelos de calibração para os parâmetros físico-químicos de massa específica, ponto de fulgor e teor de enxofre através de PLS.....	120
Figura 54. Regressões lineares dos modelos de calibração para os parâmetros físico-químicos de destilação (T10%, T50% e T85%) através de PLS.	120
Figura 55. Regressões lineares dos modelos de calibração para os parâmetros físico-químicos de composição (aromáticos totais e aromáticos polinucleares) através de PLS.....	121
Figura 56. Regressões lineares dos modelos de calibração para o parâmetros físico-químico de combustão número de cetano através de PLS.	121
Figura 57. Regressões lineares dos modelos de calibração para teor de biodiesel através de PLS.....	122
Figura 58. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de massa específica, ponto de fulgor e teor de enxofre através de PLS.....	123
Figura 59. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de destilação (T10%, T50% e T85%) através de PLS.	123

Figura 60. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de composição (aromáticos totais e aromáticos polinucleares) através de PLS.	124
Figura 61. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de combustão número de cetano através de PLS.	124
Figura 62. Regressões lineares dos modelos de previsão para teor de biodiesel através de PLS.....	125

Lista de gráficos

Gráfico 1. Vendas, pelas distribuidoras, dos derivados combustíveis de petróleo (m ³) em 2008.....	6
Gráfico 2. Venda de óleo diesel nas regiões e unidades de federação em 2008.6	
Gráficos 3. Superfície de resposta da resolução parcial 1 observada nos cromatogramas.	74
Gráficos 4. Superfície de resposta da resolução parcial 2 observada nos cromatogramas.	74
Gráficos 5. Superfície de resposta da resolução parcial 3 observada nos cromatogramas.	75
Gráficos 6. Superfície de resposta para número de picos observados na primeira parte dos cromatogramas.	75
Gráficos 7. Superfície de resposta para número de picos observados na segunda parte dos cromatogramas.....	76
Gráficos 8. Superfície de resposta para número de picos observados na terceira parte dos cromatogramas.	76
Gráficos 9. Superfície de resposta do aperfeiçoamento da resolução parcial 1 observada nos cromatogramas.	79
Gráficos 10. Superfície de resposta do aperfeiçoamento da resolução parcial 3 observada nos cromatogramas.	80
Gráficos 11. Superfície de resposta para o número de picos observados na primeira parte dos cromatogramas.	80
Gráficos 12. Superfície de resposta para o número de picos observados na terceira parte dos cromatogramas.	81
Gráfico 13. Superfície de resposta para a resolução global.....	82
Gráfico 14. Superfície de resposta para o n ^o de picos.	83

Lista de anexos

Anexo 1. Destilação do petróleo.....	139
Anexo 2. Matriz de dados 590 x 150 x 10 x 1 dos perfis cromatográficos, dos parâmetros físico-químicos e da qualidade obtidos das amostras selecionadas.	140
Anexo 3. Resultados obtidos para os valores de calibração, validação e resíduos para cada modelo de acordo com a aplicação dos pré-processamentos e transformações definidos.	141
Anexo 4. Comparação dos resultados obtidos pelo modelo de regressão a partir dos dados cromatográficos com os parâmetros físico-químicos analisados pelas normas oficiais ASTM. (micos analisados pelas normas oficiais ASTM.).....	161
Anexo 5. Equipamentos testados para análise do teor de biodiesel	171

ABREVIATURAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANOVA – Análise de Variância
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- Arom. – Teor de Aromáticos
- Arom.Poli. – Teor de Aromáticos Polinucleares
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- CCI – Calculated Cetane Index (Índice de Cetano Calculado)
- CEMPEQC – Centro de Monitoramento e Pesquisa na Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados
- CFR – Cooperative Fuel Research
- CN – Cetane Number (Número de Cetano)
- DCN – Derived Cetane Number (Número de Cetano Derivado)
- EDX – Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva
- FFD – Full Factorial Design (Planejamento Fatorial Completo)
- FID – Detector de Ionização de Chama
- FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
- GC – Cromatografia Gasosa
- GC-FID – Cromatografia Gasosa acoplada a detector de Ionização de Chama
- HCA – Hierarchical Components Analysis (Análise Hierárquica de Agrupamentos)
- ID – Ignition Delay (Atraso de Ignição)
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- IQT – Ignition Quality Tester
- KNN – K-Nearest Neighbor (K-Vizinhos Mais Próximos)
- LD – Limite de Detecção
- LDA – Linear Discriminant Analysis (Análise Discriminante Linear)
- LQ – Limite de Quantificação
- M.E. – Massa Específica
- NBR – Norma Brasileira
- NIR – Near Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho Próximo)
- NC – Número de Cetano
- PC – Principal Component (Componente Principal)
- PCA – Principal Components Analysis (Análise de Componentes Principais)
- PLS – Partial Least Square Regression (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)
- PET – Polyethylene terephthalate (Politereftalato de etileno)
- PRESS – Predicted Residual Error Sum of Squares (Soma dos quadrados dos erros de previsão)
- RBC – Rede Brasileira de Calibração
- RMN – Resonância Magnética Nuclear
- RSM – Response Surface Methodology (Metodologia de Superfície de Resposta)
- SIMCA – Soft Independent Modeling of Class Analogy
- $T_{10\%}$ – Temperatura da Destilação de 10% do recuperado
- $T_{50\%}$ – Temperatura da Destilação de 50% do recuperado
- $T_{85\%}$ – Temperatura da Destilação de 90% do recuperado

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido e aperfeiçoado um método cromatográfico por GC-FID para análise de óleo diesel comercial. Foram analisadas 220 amostras de óleo diesel por mês de acordo com Resolução ANP nº 15/2006, nos meses de agosto a outubro de 2007 e de fevereiro a abril de 2008, coletando-se dados de 10 parâmetros físico-químicos: massa específica, destilação T10%, T50%, T85%, ponto de fulgor, teor de enxofre, teor de aromáticos totais, teor de aromáticos polinucleares, teor de biodiesel e número de cetano. Através dos dendogramas obtidos foram selecionadas 25 amostras representativas entre as coletadas durante 6 meses, totalizando 150 amostras. Foi selecionada a amostra de maior complexidade — com maior número de picos — para o desenvolvimento e otimização do método cromatográfico por planejamento fatorial e método de superfície de respostas aliados a cálculos de resoluções globais e parciais. As melhores condições para análise cromatográfica foram: temperatura do injetor e detector: 300 °C; volume injeção: 0,4 µL; pressão de He 300 kPa e Razão *Split* 1:100; Temperatura: 50 °C com rampa de 2 °C.min⁻¹ até 160 °C; rampa de 4 °C.min⁻¹ até 220 °C; rampa de 12 °C.min⁻¹ até 320 °C e ao final permanência de 30 min, totalizando 108 min de corrida. Coluna: DB-Petro 50 m – 0,20 mm de diâmetro e 0,50 µm de espessura de dimetilpolisiloxano. O método desenvolvido apresentou-se com resolução e tempo de análise adequados aos propósitos do presente trabalho. A partir dos perfis cromatográficos das amostras, foram empregadas as ferramentas quimiométricas PCA, SIMCA e PLS para desenvolver modelos multivariados com a finalidade de prever a qualidade (conformidade) e os parâmetros físico-químicos das amostras de acordo. Embora a análise por PCA não tenha tornado evidente a discriminação das amostras quanto à conformidade, ela se mostrou eficiente na separação entre amostras que continham e as que não continham biodiesel, sendo que a primeira PC representou 97,12 % variância dos dados. O modelo matemático criado através do método SIMCA tornou possível a classificação correta de 84 % das amostras. Por fim, os modelos de regressão criados por PLS forneceram resultados com boa capacidade de previsão na maioria dos parâmetros físico-químicos, com erros relativos médios abaixo de 7 %.

ABSTRACT

In the present work, a chromatographic method by GC-FID to assay Brazilian commercial diesel fuel was developed and improved. Two hundred and twenty (220) diesel fuel samples were collected per month from August to October 2007 and from February to April 2008. They were assayed, through official standards accordingly to the ANP Resolution nº 15/2006, where data of 10 physicochemical parameters were obtained: relative density, distillation temperatures T10%, T50%, T85%, flash point, sulfur content, total aromatics content, polynuclear aromatics content, biodiesel content and cetane number. Six monthly sets with 25 representative samples of the generated clusters were selected through HCA, totalizing 150 samples. The more complex sample — with the highest number of peaks — was selected for the development and improvement of the chromatographic method by using factorial design and response surface methodology associated with global and partial resolution calculation. The best conditions for the chromatographic analysis were injector and detector temperature: 300 °C; injection volume: 0,4 µL; He pressure: 300 kPa and split ratio 1:100; oven temperature: 50 °C with heating rate of 2 °C.min⁻¹ to 160 °C, 4 °C.min⁻¹ to 220 °C and of 12 °C.min⁻¹ to 320 °C and holding this temperature for 30 min; Column: DB-Petro 50 m – 0,20 mm in diameter and 0,50 µm dimethylpolysiloxane internal coating. The method showed satisfactory resolution and analysis time, suitable for the purposes of this work. Chemometric tools (PCA, SIMCA and PLS) were applied to the chromatographic profiles, aiming the development of multivariate methods to predict the quality and the physicochemical parameters of the diesel fuel samples. Although the PCA has not classified the samples as conform and non conform according to ANP specifications, it has discriminated the diesel samples with respect to their biodiesel content, and the first PC is responsible for 97,12 % of the data variance. The model created by SIMCA classified 84 % of the samples correctly. Finally, the regression models generated by PLS showed results with good prediction capability for the majority of the physicochemical parameters, with average relative errors under 7 %.

1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um derivado do petróleo constituído principalmente de hidrocarbonetos saturados e aromáticos. É o combustível mais produzido nas refinarias brasileiras, principalmente devido à grande parcela do transporte de cargas ser realizada por via rodoviária em veículos movidos a diesel.

No Brasil são comercializadas duas classes de óleo diesel para uso em veículos terrestres, o óleo diesel interior (tipo B) e o óleo diesel metropolitano (tipo D). A maior diferença de especificação entre eles na legislação é o teor de enxofre. No óleo diesel metropolitano o teor de enxofre permitido é menor, para contribuir com a qualidade do ar nas grandes cidades.

As propriedades físico-químicas que especificam a qualidade do óleo diesel são especificadas pela Resolução nº 15/2006 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e devem ser monitoradas constantemente para garantir a eficiência do combustível comercializado e o bom funcionamento dos motores.

No entanto, a execução dos ensaios físico-químicos para os parâmetros legislados exige uma grande quantidade de amostra (em torno de 1 L), um alto custo com instrumentação analítica e com operadores, além de ser necessário muito tempo para serem realizados.

Muitos trabalhos da literatura reportam a aplicação de ferramentas quimiométricas para o tratamento dos resultados de análises espectroscópicas de óleo diesel, (principalmente análises por infravermelho) porém, poucos são os que abordam o uso da análise cromatográfica seguida de análise multivariada. Além disso, as amostras empregadas nesses trabalhos, muitas vezes, são preparadas em laboratório, por exemplo, envelhecendo as amostras de maneira forçada misturando o diesel com outros combustíveis ou solventes. Neste trabalho foram utilizadas amostras reais coletadas diretamente em postos revendedores.

Assim, no presente trabalho, foram realizados o desenvolvimento e aperfeiçoamento de um método cromatográfico para análise de amostras reais de óleo diesel comercial tipo B — coletadas diretamente das bombas de postos revendedores. Para tanto foi utilizado planejamento fatorial e análise por superfície de resposta. Os perfis cromatográficos obtidos a partir do método

desenvolvido foram tratados com ferramentas quimiométricas, permitindo caracterizar a qualidade e prever as propriedades físico-químicas das amostras.

O trabalho está disposto nos seguintes capítulos: capítulo 1 – Introdução; capítulo 2 – Objetivos; capítulo 3 – Revisão Bibliográfica; capítulo 4 – Materiais e Métodos; capítulo 5 – Resultados e Discussão; e capítulo 6 – Conclusão, facilitando a leitura, a interpretação e o entendimento do trabalho.

No capítulo 2 são destacados os objetivos gerais do trabalho.

O capítulo 3 contém uma revisão da literatura relacionada aos principais tópicos abordados neste trabalho. Há uma revisão sobre o óleo diesel rodoviário brasileiro contendo todas as suas propriedades físico-químicas especificadas pela ANP. Também são abordados aspectos gerais sobre cromatografia gasosa, validação em métodos cromatográficos, quimiometria, além de algumas aplicações de análise multivariada no estudo de combustíveis.

No capítulo 4 estão descritos todos os materiais e equipamentos utilizados no trabalho, além das análises das propriedades físico-químicas do óleo diesel e todas as etapas do tratamento quimiométrico realizadas.

O capítulo 5 apresenta todos os resultados obtidos no trabalho, descrevendo i) o planejamento experimental e as superfícies de respostas utilizadas para o aperfeiçoamento do método cromatográfico; ii) a validação do método cromatográfico; iii) a avaliação da estabilidade das amostras nas condições em que estas eram armazenadas; iv) por fim, os modelos criados por ferramentas quimiométricas para a previsão da qualidade e de parâmetros físico-químicos das amostras de óleo diesel.

O capítulo 6 finaliza o estudo, apresentando as principais conclusões tiradas de todo o trabalho.

O método analítico proposto no presente trabalho pode ser utilizado como uma técnica auxiliar para “*screening*” da qualidade e dos parâmetros físico-químicos que caracterizam o óleo diesel brasileiro tipo B, fornecendo indícios sobre a conformidade das amostras.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um método cromatográfico para análise de amostras de óleo diesel tipo B, coletadas no Centro-Oeste do Estado de São Paulo e a partir dos cromatogramas gerados criar modelos para previsão da qualidade e de propriedades físico-químicas do combustível.

O método cromatográfico desenvolvido será aperfeiçoado através de planejamento fatorial e superfícies de resposta, para obtenção da resolução adequada entre o maior número de picos possível de ser detectado e em tempo satisfatório, com o objetivo de viabilizar seu emprego em análises na rotina de um laboratório.

A conformidade de amostras de diesel será avaliada através de ferramentas classificatórias e exploratórias, como o HCA, PCA e SIMCA e suas propriedades físico-químicas através de modelos de regressão por PLS.

A metodologia criada será disponibilizada para a comunidade técnico-científica de modo a ser empregada como ferramenta exploratória na detecção de amostras possivelmente não conformes de óleo diesel; também permitirá que laboratórios equipados com cromatógrafo a gás-FID, inclusive os não dedicados a ensaios em amostras de óleo diesel, possam prever suas propriedades físico-químicas com uma razoável aproximação dos valores reais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O óleo diesel

Em 1859, o petróleo foi descoberto na Pensilvânia. O primeiro produto dele extraído foi o querosene (óleo de lâmpada), que possuía as características necessárias para fins de iluminação. Nessa época, apenas essa fração do petróleo era utilizada, fazendo com que as refinarias buscassem uma utilidade para as outras frações obtidas [1]. A gasolina, uma das frações obtidas da destilação do petróleo, era lançada aos rios, queimada ou ainda misturada ao querosene, por se tratar de um combustível explosivo e perigoso. O óleo diesel, outro subproduto da destilação, não podia ser utilizado na iluminação pública devido a sua aparência e odor. [2].

Rudolf Diesel, reconhecendo que as frações intermediárias da destilação do petróleo (faixa em que se extrai o óleo diesel) seriam melhores combustíveis do que o carvão, nos motores de combustão interna, fez algumas modificações mecânicas nos motores até então utilizados, que resultaram em 1895, num protótipo de muito sucesso. Hoje, tanto o motor de combustão interna com ignição por compressão, quanto o combustível empregado recebem seu nome [1].

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo (**Anexo 1**), constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos e em baixas concentrações por substâncias contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio. As cadeias carbônicas desses hidrocarbonetos têm de 8 a 40 átomos de carbono.

O diesel é um produto inflamável, medianamente tóxico, moderadamente volátil, límpido, isento de material em suspensão e com forte odor característico [3]. Os hidrocarbonetos que o constituem são destilados na faixa de 160 a 380 °C, logo após o querosene [3]. Às frações do diesel podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo resultando no produto conhecido como óleo diesel, pois o volume produzido apenas por destilação não é suficiente para atender a demanda

diária do combustível. A incorporação destas frações dependem da demanda global de derivados de petróleo pelo mercado consumidor. [4,5].

Os primeiros motores a diesel eram utilizados em navios, trens e plantas industriais. Na década de 1930, foram empregados também em caminhões e ônibus. Hoje, são utilizados nas mais diversas aplicações: para transporte, geração de energia, construção, máquinas agrícolas, entre outros. [3].

Nos motores de ciclo Otto à gasolina ou a álcool, é aspirada uma mistura gasosa de ar e combustível na câmara de combustão, que é comprimida por um pistão e a seguir uma centelha elétrica na vela de ignição deflagra a explosão da mistura gasosa. Já nos motores do tipo Diesel, a diferença é que é aspirado apenas o ar, que então é comprimido numa grande taxa de compressão (a temperatura do ar se eleva a aproximadamente 600 a 750 K) e por fim uma bomba injetora nebuliza combustível para dentro do cilindro, onde ocorre a combustão espontânea dos gases, e não por centelha. [6].

Para que haja a combustão espontânea, o combustível deve ter instabilidade térmica para se decompor quando submetido às condições da câmara de combustão. Sabe-se que os hidrocarbonetos parafínicos são os que melhor se enquadram neste requisito: quanto maior o seu teor no diesel, melhor será a qualidade da combustão. No entanto, com a necessidade de se atender a demanda pelo combustível, grande parte do óleo diesel brasileiro é produzido pelo processo de craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo, além de ter a adição de frações leves, o que o torna mais inflamável e com maior teor de olefinas. Estas são mais estáveis que as parafinas, à auto-ignição. Por este motivo, são adicionados aditivos melhoradores de cetano ao diesel brasileiro, que auxiliam na combustão espontânea do combustível. Em 01 de janeiro de 2008 tornou-se obrigatória a adição de 2 % v/v de biodiesel no óleo diesel combustível [7], pois além de melhorar a qualidade da ignição do diesel, o biodiesel é uma fonte de energia renovável e produz menos emissões de particulados, hidrocarbonetos e CO₂ que o óleo diesel convencional.

No Brasil, em 2008, a venda de óleo diesel corresponde a cerca de 43 % em volume do barril de petróleo processado (**Gráfico 1**), sendo que apenas na região Sudeste são comercializados 44 % do total (**Gráfico 2**) [8]. Isso ocorre, porque o óleo diesel é o derivado de petróleo de maior consumo no Brasil,

principalmente devido à grande parcela do transporte de cargas ser realizada por via rodoviária em veículos movidos a diesel.

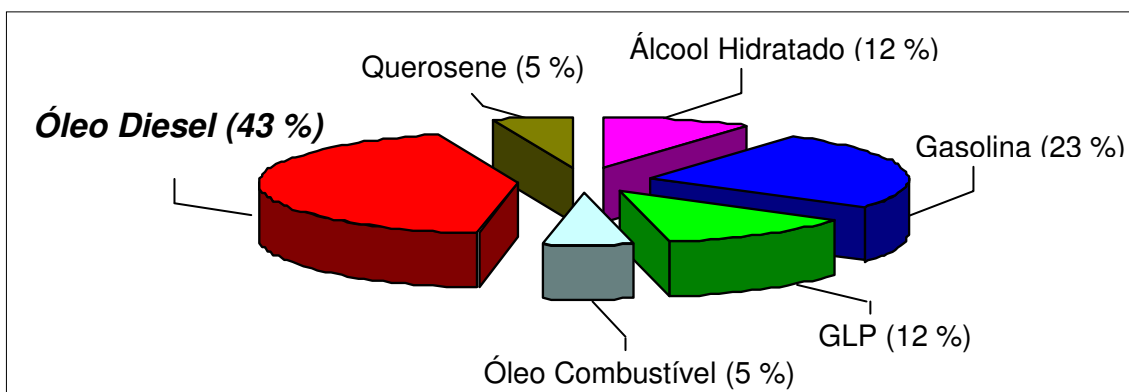


Gráfico 1. Vendas, pelas distribuidoras, dos derivados combustíveis de petróleo (m³) em 2008.

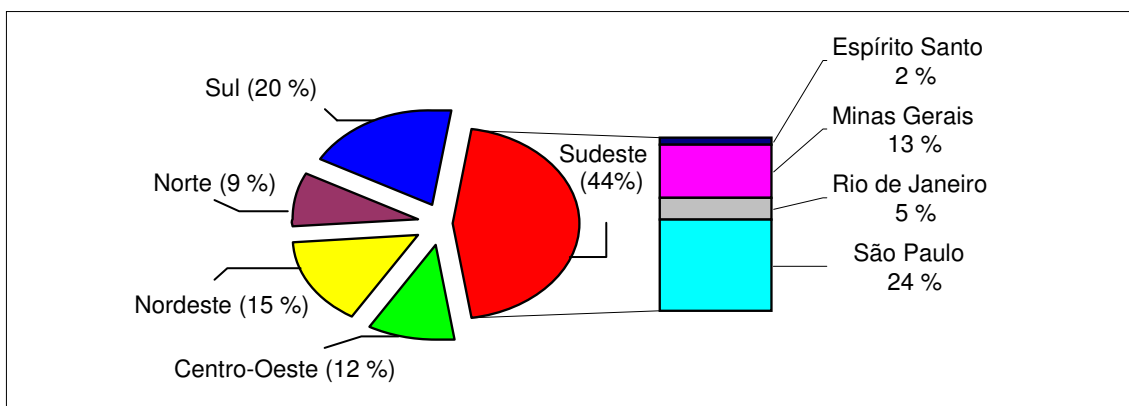


Gráfico 2. Venda de óleo diesel nas regiões e unidades de federação em 2008.

3.1.1. Classes de óleo diesel rodoviário

A Resolução ANP nº 15 apresenta dois tipos de óleo diesel, diferenciados quanto ao teor de enxofre em suas matrizes:

- Tipo “B”, ou óleo diesel interior, com teor de enxofre máximo de 0,2 % m/m ou 2000 ppm.
- Tipo “D”, ou óleo diesel metropolitano, possui teor de enxofre máximo de 0,05 % m/m ou 500 ppm.

3.2. Especificações do óleo diesel rodoviário brasileiro

Para atender aos requisitos de qualidade, um desempenho satisfatório na aplicação a que se destina e a uniformidade de fabricação, são especificados os valores de determinadas características do óleo diesel automotivo que permitam assegurar o correto funcionamento do motor. Estas características e seus valores (**Tabela 1**) são especificados pela ANP de acordo com a Resolução ANP nº 15 [8], de 17 de julho de 2006. Tais requisitos visam que o produto apresente condições de atender a todas as exigências dos motores, tais como, partida rápida e fácil em qualquer clima, aquecimento rápido do motor e boas características de aceleração, além de permitir que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis. [1, 9,10] A seguir será apresentada uma breve descrição de todas as características previstas na especificação do diesel, assim como seus significados e influência no funcionamento dos motores e no meio ambiente.

3.2.1. Aspecto

Teste que dá a indicação visual da qualidade e de possível contaminação do produto. O óleo diesel deve apresentar-se límpido e isento de materiais em suspensão, como água, poeira, ferrugem, etc. Estes, quando presentes, podem reduzir a vida útil de filtros de combustível dos veículos e prejudicar o funcionamento dos motores. O teste é visual.

3.2.2. Cor

Indica a tonalidade característica do produto. Ao óleo diesel tipo B (interior) deve ser adicionado corante vermelho, para ser diferenciado do metropolitano. Também é um teste visual, realizado ao mesmo tempo em que o aspecto.

Tabela 1. Especificações do óleo diesel segundo a Resolução nº 15 da ANP

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor		-	Vermelho	Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0 (3)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel, (4)	% vol.	2,0	2,0	Espectrometria de Infravermelho	
Enxofre Total, máx.	mg/kg	500	2.000	NBR14875 - NBR14533 -	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C	Anotar		NBR 9619	D 86
10 % vol., recuperados		245,0 a 310,0			
50 % vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
85 % vol., recuperados, máx.		Anotar			
90 % vol., recuperados					
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598 -	D 56 D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40 °C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,0 a 5,0		NBR 10441	D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín. (6)	-	42		-	D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10 % finais da destilação, máx.	% massa	0,25		NBR 14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,010		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1		NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05		NBR 14647	D 1796
LUBRICIDADE					
Lubricidade, máx. (7)	mícron	460	-		D 6079

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo distinto de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima que não o petróleo.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímicas e Importadores.

(4) Adição obrigatória. Com o objetivo de formar base de dados, os agentes autorizados que procederem a mistura óleo diesel/biodiesel – B2 e dispuserem de espectrômetro de infravermelho deverão fazer a análise e anotar o resultado.

(5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), cuja especificação fica estabelecida no valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

(7) Até 01.04.2007, data em que deverão estar sanadas as atuais limitações laboratoriais dos Produtores, apenas os óleos diesel que apresentarem teores de enxofre inferiores a 250 mg/kg necessitarão ter suas lubricidades determinadas, e informadas à ANP, sem, contudo, comprometer a comercialização dos produtos.

3.2.3. Teor de biodiesel

A partir de 01 de janeiro de 2008 tornou-se obrigatória a adição de 2 % em volume de biodiesel, sendo que em julho de 2008 esta quantidade aumentou para 3 %. Isso deve ser monitorado, para garantir que a quantidade está de acordo com a resolução vigente, através da Espectroscopia de Infravermelho. Ainda não existem normas ABNT ou ASTM para esta análise.

3.2.4. Teor de enxofre total

Apesar das substâncias contendo enxofre do óleo diesel garantirem a lubricidade das bombas e injetores, os óxidos de enxofre formados pela combustão do óleo diesel são lançados na atmosfera ou podem se transformar em ácidos na câmara de combustão. Menores teores de enxofre no óleo diesel apresentam redução de particulados e de óxidos de enxofre e, redução de depósitos nos cilindros. O ensaio para quantificação de enxofre no diesel baseia-se na norma ASTM D4294 [11], e utiliza a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX). Existem outros métodos para determinação de enxofre em óleo diesel, como o método da alta temperatura (ASTM D1552) [12], por Espectrometria de Raios-X (ASTM D2622) [13] e por Fluorescência na região do Ultravioleta (ASTM D5453) [14].

3.2.5. Destilação

A destilação é um dos ensaios que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade do óleo diesel. O ensaio baseado na norma ASTM D86 [15], é realizado em um destilador à pressão atmosférica, para obtenção das temperaturas em que 10 %, 50 %, 85 % e 90 % do combustível destilado são recuperados (o recuperado é igual à subtração entre o evaporado e a perda) sob condições estreitamente definidas.

A evaporação do óleo diesel é necessária para atender aos requisitos do motor, desde a partida até o seu completo aquecimento. Assim, o óleo diesel deve apresentar uma distribuição adequada de componentes leves, médios e pesados, de forma a fornecer a qualidade exigida para o produto em quaisquer situações de altas ou baixas temperaturas, para que o motor funcione bem.

- *Temperatura da Destilação de 10 % recuperado:* é o ponto da curva de destilação do óleo diesel que indica a temperatura na qual 10 % do volume do produto é recuperado. O controle deste ponto da curva de destilação objetiva garantir que o óleo diesel possua uma quantidade mínima de frações leves que se vaporizem e queimem com facilidade, na temperatura de partida a frio do motor, facilitando o início do funcionamento do veículo. Por outro lado uma concentração muito alta de frações leves pode dificultar a partida a quente e prejudicar a dirigibilidade do veículo devido à geração de bolhas na linha de combustível, podendo provocar a parada do motor ou as falhas conhecidas como “engasgue” [1].

- *Temperatura da Destilação de 50 % recuperado:* é o ponto da curva de destilação do óleo diesel que indica a temperatura na qual 50 % do volume do produto é recuperado. O controle dessa característica também visa possibilitar a partida fácil do motor, mas sua principal influência se faz no tempo necessário ao seu aquecimento. Essa característica reflete a concentração de componentes de temperatura de destilação intermediária, que apresentam queima relativamente fácil e propiciam uma quantidade de energia superior àquela fornecida pelas frações mais leves representadas pelos 10 % evaporados. Assim, é uma fração cujas características contribuem, diretamente, para que o motor entre em regime de operação permanente. Em resumo, as características de aquecimento e aceleração dependem das frações intermediárias controladas [1].

- *Temperatura da Destilação de 85 % recuperado*: é o ponto da curva de destilação que indica a temperatura em que 85 % do volume do produto é recuperado. A limitação dessa temperatura visa minimizar a formação de depósitos na câmara de combustão, o que ocorre se a temperatura for muito elevada. No que diz respeito à emissão de poluentes, um óleo diesel que exige alta temperatura para evaporação de suas frações finais tem maior contribuição para o aumento da emissão de hidrocarbonetos do que outro que é evaporado com temperaturas mais baixas [1].

3.2.6. Massa específica

Consiste na relação entre a massa específica do óleo diesel (g.cm^{-3}) a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a massa específica da água (g.cm^{-3}) a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os motores são projetados para operar com combustíveis em uma determinada faixa de massa específica, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Valores acima do estipulado causam um enriquecimento da mistura ar / combustível, provocando o aumento das emissões de particulados, monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos. Valores baixos para a densidade reduzem o desempenho dos motores pela formação de uma mistura pobre, o que leva a uma perda de potência do motor e a um aumento do consumo de combustível. O ensaio é realizado conforme a norma ASTM D4052 [16], utilizando-se um densímetro digital com um tubo em forma de 'U'. A massa específica pode ser determinada também pela utilização do método do densímetro de vidro (ASTM D 1298) [17].

3.2.7. Ponto de fulgor

É a temperatura que o óleo diesel vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura explosiva, capaz de se inflamar, quando for submetido a uma fonte de ignição. Visa identificar a contaminação com produtos mais leves, como a gasolina ou querosene, e está ligado ao manuseio e segurança do produto. O ensaio se dá de acordo com o método ASTM D93 [18] e utiliza um Analisador Pensky-Martens de vaso fechado. O ponto de fulgor também pode ser determinado pelo método do vaso fechado TAG (ASTM D56) [19].

3.2.8. Viscosidade a 40 °C

É uma medida da resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle visa permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante. Valores abaixo da faixa especificada podem levar a desgaste excessivo nas partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão. Viscosidades superiores à faixa definida podem levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com maior desgaste, além de proporcionar má atomização do combustível com conseqüente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado. O ensaio é feito de acordo com a norma ASTM D445 [20], utilizando um viscosímetro capilar de vidro.

3.2.9. Ponto de entupimento a frio

É a temperatura mais alta em que o combustível não flui ou demora mais do que o estabelecido pelo método para passar pelo filtro por sucção. Indica a temperatura na qual se pode operar com o óleo diesel sem problemas de escoamento. A amostra é resfriada até não escoar mais, ou até que demore em escoar de um ponto a outro. O ensaio é feito de acordo com a norma ASTM D6371 [21], submetendo-se uma dada quantidade da amostra a resfriamento numa taxa específica, até que haja o aparecimento de turbidez no fundo do tubo de teste.

3.2.10. Número de cetano (CN)

Mede a qualidade de ignição do óleo diesel. Correlaciona-se diretamente com o atraso de ignição (ID) do combustível, de modo que, quanto menor o CN maior será ID. Conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo, o que provocará esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos e perda de potência.

Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto CN, enquanto produtos ricos em olefinas e/ou aromáticos apresentam baixo CN. Por isso, na determinação dessa característica o desempenho do diesel é comparado com o desempenho do n-hexadecano, produto parafínico comercializado como cetano, o qual é atribuído um CN igual a 100. A um produto aromático (alfa

metil-naftaleno) é atribuído um CN igual a zero. A determinação do CN pode ser feita com base em duas normas:

- ASTM D613 [22], que requer o uso de um motor de teste padrão (motor CFR) operando sob condições padronizadas;

- ASTM D6890 [23] que utiliza um equipamento com câmara de volume constante que cria as condições de temperatura e pressão do Ponto Morto Superior do motor (IQT). Este equipamento mede diretamente o ID e através da **Equação 1** gera o Número de Cetano Derivado (DCN) que possui valor semelhante ao NC obtido em motor CFR.

$$DCN = 4,460 + \frac{186,6}{ID} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

DCN = *Derived Cetane Number* ou Número de Cetano Derivado

ID = *Ignition Delay* ou Atraso de Ignição

3.2.11. Índice de cetano calculado (CCI)

Alternativamente à análise de NC, o CCI pode ser calculado a partir de quatro variáveis de destilação e massa específica (**Equação 2**), de acordo com a norma ASTM D4737 [24]. O CCI é obtido de uma maneira mais prática e com custo mais reduzido que este.

$$CCI = 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420)(B) [T_{90N}] + 0,00049][T_{10N}]^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde B = densidade, T_{10N} = temperatura com 10 % do recuperado, T_{50N} = temperatura com 50 % do recuperado T_{90N} = temperatura com 90 % do recuperado.

No entanto, esta correlação foi gerada com amostras de diesel comercializadas principalmente na Europa e Estados Unidos, com composições e propriedades físico-químicas diferentes do óleo diesel brasileiro. Além disso, são adicionados aditivos melhoradores de cetano e biodiesel no combustível nacional, que alteram significativamente o índice de cetano do óleo diesel, causando certa deficiência de previsão pela equação 2.

SOUZA, T.B., em sua Dissertação de Mestrado [25] propôs equações alternativas à Equação 2, mais apropriadas ao diesel brasileiro utilizando amostras de diesel comercializadas no Paraná. Porém, até o presente momento as equações propostas pela autora não foram normalizadas pela ABNT.

3.2.12. Resíduo de carbono Ramsbottom

Indica a tendência do óleo à formação de depósitos de carbono, quando submetidas a altas temperaturas. O ensaio é feito seguindo a norma ASTM D524 [26], onde o resíduo da destilação (os 10 % finais) é submetido a um forno a 550 °C. O ensaio é feito no resíduo remanescente, calculando-se como fração percentual da amostra original.

3.2.13. Cinzas

É importante para verificar a presença de sólidos abrasivos. A quantidade de cinzas presentes no diesel pode ser resultante da presença de compostos metálicos solúveis em água ou óleo, bem como de outros materiais como poeira e ferrugem. De acordo a norma ASTM D482 [27], a amostra é queimada, calcinada e depois pesada, não podendo ter em massa mais do que 0,02 % de resíduo.

3.2.14. Corrosividade ao cobre

Verifica-se a corrosividade do óleo e é realizada através da norma ASTM D130 [28]. Imerge-se uma lâmina de cobre por 3 horas a 50 °C em óleo diesel e compara-se seu aspecto com lâminas padrão.

3.2.15. Teor de água e sedimentos

Os sedimentos presentes no combustível podem causar desgastes do motor e outras peças, além da obstrução de filtros e a água além de prejudicar a combustão, favorece o desenvolvimento de culturas microbianas no combustível. O ensaio é realizado de acordo com a ASTM D1796 [29], misturando-se o diesel com benzeno ou tolueno. A seguir centrifuga-se e analisa-se o seu volume.

3.2.16. Lubricidade

É uma medida da habilidade do combustível em prevenir desgastes excessivos nas partes móveis do motor. A falta de lubricidade pode reduzir o tempo de vida desses componentes através da fricção entre superfícies metálicas em movimento relativo sob carga. A análise é realizada de acordo com a norma ASTM D6079 [30].

3.3. Cromatografia gasosa

A cromatografia é um dos métodos analíticos mais utilizados nos laboratórios modernos de pesquisa, desenvolvimento e controle de qualidade, principalmente nas áreas petroquímica, ambiental, toxicológica e forense [31]. Consiste num método físico de separação que envolve a interação de um ou mais analitos com duas fases: a fase móvel, consistindo num fluido que percola através de uma coluna contendo uma fase fixa, ou estacionária, de grande área superficial [31-34].

A técnica foi originalmente descrita pelo botânico M. Tswett que em 1906, utilizou um tubo preenchido com CaCO_3 para separar pigmentos de plantas em diversas bandas coloridas, utilizando éter de petróleo como fase móvel (**Figura 1**). Por isso nomeou o método de cromatografia, do grego “*chroma + graphein*”, ou escrita em cor [32, 34].

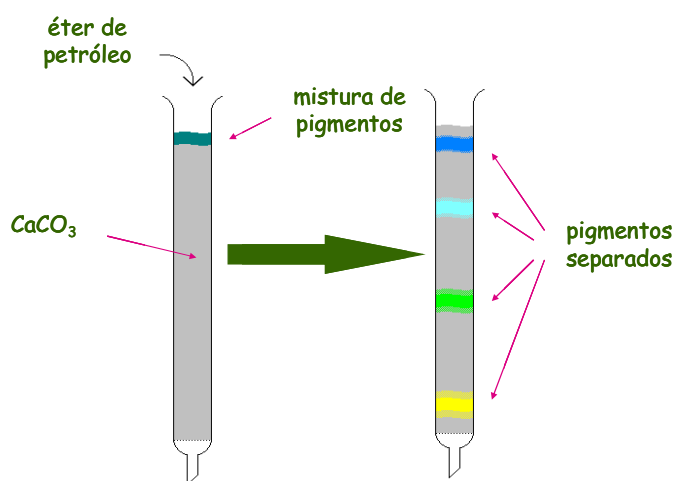


Figura 1. Separação de pigmentos de plantas realizada por M. Tswett [35].

As primeiras idéias para o desenvolvimento da base teórica da cromatografia em fase gasosa foram estabelecidas por Martin e Synge em 1941 e em 1952, Martin e James publicaram o primeiro trabalho a respeito da

técnica [36]. A técnica recebe este nome porque a fase móvel utilizada para fazer o analito percolar através da coluna consiste de um gás (gás de arraste) [31-34].

A separação cromatográfica ocorre devido a uma seqüência de estágios de partição ou adsorção dos constituintes da amostra entre as duas fases. A fase estacionária encontra-se acondicionada dentro da coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente. As moléculas da amostra irão distribuir-se ao sofrerem partição entre o gás de arraste e a fase estacionária. As espécies com mais afinidade pela fase estacionária permanecerão menos tempo no gás de arraste, deslocando-se em menor velocidade pela coluna [31-34].

De forma geral, a técnica é aplicável para a separação e análise de misturas cujos constituintes sejam voláteis e que sejam termicamente estáveis.

A **Figura 2** ilustra os componentes de um cromatógrafo a gás.

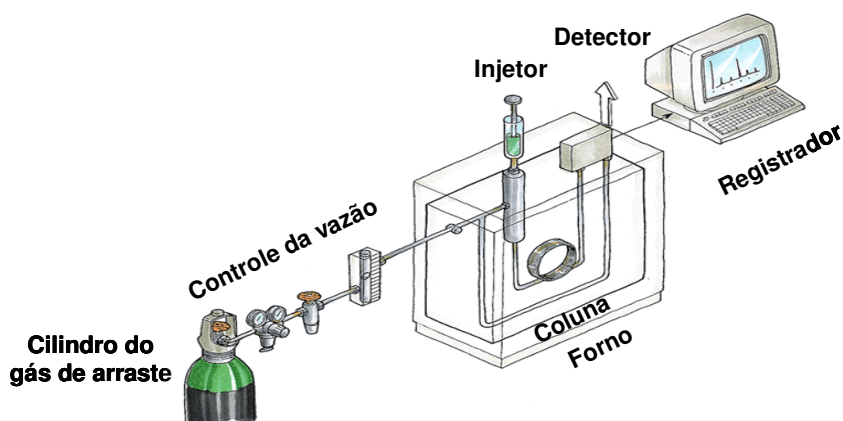


Figura 2. Componentes básicos de um cromatógrafo a gás [37].

3.3.1. Coluna

A coluna é considerada o coração do sistema cromatográfico, pois é onde ocorre o processo de separação dos analitos. Nela se encontra a fase estacionária que interage seletivamente com os componentes da amostra realizando a separação [32].

A afinidade de um soluto pela fase móvel é determinada pela estrutura molecular, volatilidade do soluto, sua pressão de vapor e da temperatura. Se o componente não interagir com a fase estacionária, ele se movimentará através da coluna, conduzido pelo gás de arraste em um tempo relativamente curto. Se

o componente interagir com a fase estacionária, um tempo mais longo será necessário para a amostra percorrer a coluna. Componentes diferentes de uma solução interagirão em graus diferentes com a coluna e então a deixarão com tempos diferentes. Se todos os componentes de uma amostra forem igualmente compatíveis com a fase estacionária, a ordem de saída coluna é determinada pelos pontos de ebulição dos componentes, ou seja, os mais voláteis saem primeiro. [31-34].

A programação de temperatura é muito importante na separação cromatográfica. Se a temperatura da coluna for excessivamente baixa, todos os constituintes da amostra terão pressões de vapor muito baixas e ficarão quase todo o tempo dissolvidos ou adsorvidos na fase estacionária, fazendo com que a sua migração pela coluna seja muito lenta. O resultado pode ser um tempo excessivo de análise e picos muito largos e pouco intensos. Por outro lado, uma temperatura muito alta implica pressões de vapor também muito grandes e os compostos quase não passam tempo nenhum dissolvido ou adsorvidos na fase estacionária, saindo muito rapidamente da coluna sem serem separados. Assim, a temperatura da coluna é uma condição que deve ser ajustada para se obter uma determinada separação [31-34].

No caso de amostras contendo constituintes com pressões de vapor muito diferentes, se a temperatura for ajustada para separação adequada dos compostos menos voláteis (temperaturas altas), eles serão muito pouco retidos e não serão separados. Por outro lado, se o ajuste for feito para separar os voláteis (temperaturas baixas), os constituintes pesados se apresentarão sob a forma de picos excessivamente largos e pouco intensos ou ficarão retidos na coluna. Este problema pode ser contornado usando a programação de temperatura (PT) através da qual a temperatura da coluna vai sendo aumentada gradualmente (rampa de aquecimento) durante a análise e pode permanecer estacionada em determinados valores no início durante e no final da análise. A PT permite separações de amostras muito complexas (petróleo, óleos essenciais, etc.), impossíveis de serem separadas com temperatura de coluna constante (GC Isotérmica) [32].

As colunas podem ser classificadas em empacotadas e capilares, como mostra a **Figura 3**.

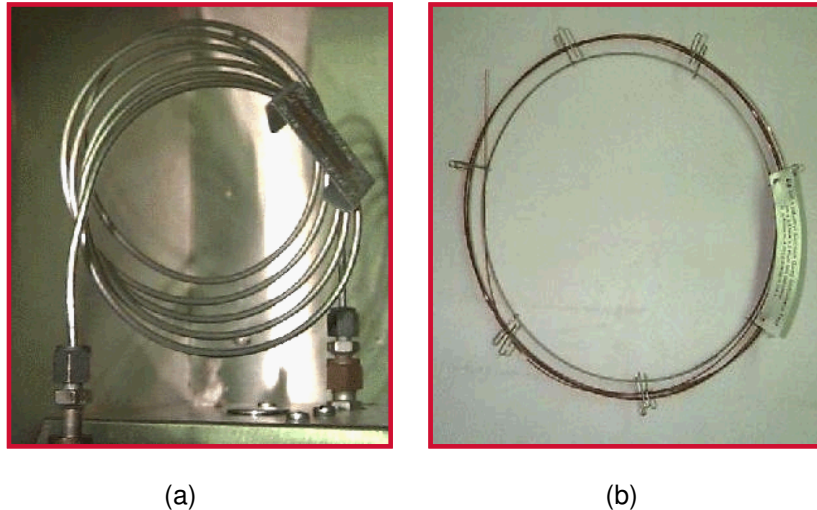


Figura 3. Colunas (a) empacotada e (b) capilar [38].

As colunas empacotadas são construídas preferencialmente com níquel aço inox ou vidro. Os comprimentos das colunas variam entre 0,5 a 5 m e os diâmetros variam entre 3 a 6 mm. No caso da cromatografia por partição, a fase estacionária apresenta-se como filme ou película, com espessura de aproximadamente 10 μm , sobre um suporte sólido inerte finamente dividido dentro da coluna (enchimento da coluna). Se o material de enchimento não for colocado na coluna de forma compacta e uniforme, os espaços vazios resultantes funcionarão como câmaras de diluição para a amostra, resultando em picos mais largos e menor eficiência na separação [31-34].

As colunas capilares são fabricadas depositando-se um filme finíssimo de 0,1 a 5 microns de espessura de fase estacionária nas paredes de um tubo capilar. Este pode ser de aço inoxidável, vidro, níquel e, de preferência, sílica fundida que é altamente inerte, pura e permite produzir colunas flexíveis. O diâmetro externo das colunas capilares varia de 0,1 a 0,5 mm e o seu comprimento entre 5 e 100 m [32,34].

São disponíveis vários tipos de colunas capilares (**Figura 4**). As colunas capilares com parede recoberta (WCOT – *wall-coated open tubular*) possuem parede interna do capilar recoberta com um filme da fase estacionária. Nas colunas capilares com suporte recoberto (SCOT – *support-coated open tubular*), a parede interna do capilar é recoberta com uma camada de um adsorvente (suporte) recoberto com a fase estacionária líquida. Se a parede do capilar for recoberta apenas com uma camada do adsorvente que, neste caso,

é a própria fase estacionária, têm-se as colunas capilares com camada porosa (PLOT – *porous-layer open tubular*) [33].

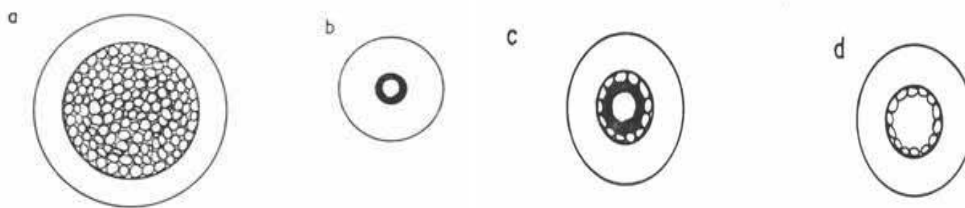


Figura 4. Colunas (a) empacotada; (b) WCOT; (c) SCOT e (d) PLOT [34].

A eficiência das colunas capilares é de diversas ordens de grandeza superior à das colunas empacotadas, pois há um aumento significativo no número de pratos teóricos, definidos como o equilíbrio entre a permanência do analito na fase móvel e na fase estacionária. A pressão de trabalho nas colunas capilares é muito menor que em colunas empacotadas e o comprimento da coluna é muito maior. Outras vantagens no uso de colunas capilares sobre as empacotadas estão na eliminação do alargamento de bandas devido a irregularidades no enchimento, menores vazões da fase móvel, bem como análises mais rápidas (difusão mais rápida das moléculas, pois o tubo capilar é aberto, sem recheio) [32].

As colunas capilares devem apresentar estabilidade física e química. A primeira refere-se à homogeneidade do filme depositado sobre as paredes do capilar, pois altas velocidades do gás de arraste tendem a deslocar o filme tornando-o não-homogêneo possibilitando a formação de bolhas. A instabilidade química ocorre quando as fases, em altas temperaturas ou em contato com a superfície ativa dos capilares, sofrem decomposição, formando produtos que são arrastados para fora da coluna, causando uma instabilidade da linha base, que consiste no sinal do detector quando só passa o gás de arraste [32-34].

3.3.2. Injetor

Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Este bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual

amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microseringas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um solvente adequado. Durante a introdução da amostra na coluna, o injetor (ou vaporizador) deve estar aquecido a uma temperatura alta suficiente para vaporizar a amostra [32].

Em colunas empacotadas, a injeção da amostra pode ser feita diretamente na coluna com auxílio de uma micro-seringa. Entretanto, a capacidade de injeção de amostra de uma coluna tubular aberta (capilar) é muito inferior, além de ser utilizada uma vazão de gás de arraste muito menor. Desta maneira, para evitar a sobrecarga na coluna, desenvolveu-se um tipo de injeção indireta: um grande volume de amostra é introduzido no gás de arraste e, após evaporação, a mistura é dividida em duas porções (usualmente bem diferentes), onde apenas a menor é injetada na coluna. Esta injeção é conhecida como **injeção com divisão**, ou *split injection* [32].

Quando a solução é diluída e não existe interesse em analisar-se o solvente, pode-se utilizar a **injeção sem divisão** (*splitless*). No entanto, o volume da amostra é elevado em relação ao fluxo, podendo causar alargamento dos picos cromatográficos [32].

Um terceiro tipo de injeção é a **injeção diretamente na coluna** (*on-column injection*), onde a amostra condensada é introduzida diretamente na coluna não aquecida e lá se dissolve na fase estacionária vaporizando posteriormente. É utilizada quando componentes da amostra apresentam instabilidade térmica, pois o analito é injetado com a unidade de injeção à baixa temperatura e vaporizado com ao longo do aquecimento [32].

3.3.3. Gás de arraste

O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão. Sua função é conduzir os analitos desde o ponto de injeção até o detector, através da coluna onde ocorrerá a separação. A seleção do gás de arraste é feita a partir de sua compatibilidade com o detector empregado. Deve possuir as seguintes características: não interagir com a fase estacionária nem com a amostra; ser barato; isento de impurezas e adequado ao detector em uso. Entre os gases mais utilizados, estão o hélio, o nitrogênio e o hidrogênio [31-34].

3.3.4. Detector por ionização em chama (FID)

Os detectores são dispositivos que monitoram continuamente o material eluído, gerando sinal quando da passagem de substâncias que não sejam o gás de arraste. Eles apresentam resposta proporcional à massa ou à concentração de um componente da amostra na fase móvel.

Podem ser universais, seletivos ou específicos. Os universais respondem a todos os componentes presentes no efluente da coluna (com exceção da fase móvel), os seletivos respondem a um determinado grupo de componentes e os específicos respondem a um único componente.

O detector de ionização de chama foi proposto em 1958, pelos grupos de pesquisa de Harley e de McWilliam e Dewar [36]. Baseia-se no princípio de que os componentes arrastados pelo gás de arraste até o detector são queimados em presença de ar e hidrogênio. A chama gerada ioniza as moléculas do analito e essas espécies iônicas são coletadas por eletrodos, entre os quais existe uma diferença de potencial. O conseqüente aumento da corrente elétrica é amplificado e enviado a um registrador, conforme mostra a **Figura 5**. A condutividade elétrica gerada é diretamente proporcional à quantidade do analito presente.

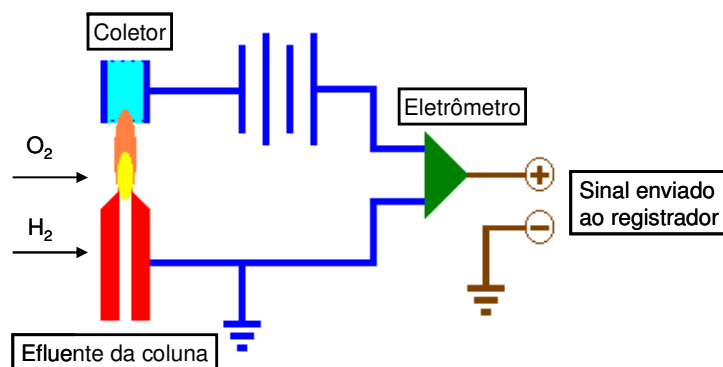


Figura 5. Detector por ionização em chama.

Portanto, como o princípio do FID baseia-se na combustão de compostos numa chama, este é altamente sensível a compostos orgânicos, enquanto compostos inorgânicos em geral (além de água, O_2 , N_2 , NO , CO , CO_2 entre outros compostos) não apresentam sinal neste detector.

Entre as vantagens do detector podem ser citadas a seletividade aos compostos orgânicos, a resistência a mudanças bruscas de temperatura, além

de sua facilidade em acusar amostras em concentrações de 100 a 1000 vezes menores que os detectores por condutividade térmica (cuja detecção é feita através da medida da variação da condutividade térmica do gás de arraste). Por outro lado, é um detector destrutivo e requer três fontes de gases, o que torna sua utilização mais cara [32].

3.4. Validação de métodos cromatográficos

A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo do seu desenvolvimento [39]. O objetivo da validação é garantir, através de estudos experimentais, que o método desenvolvido atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados [40].

Os parâmetros utilizados para a validação são selecionados a partir dos objetivos do método analítico proposto. Muitos critérios para se realizar a validação são discutidos na literatura, dentre os quais os principais são:

3.4.1. Linearidade

Corresponde à capacidade do método analítico em fornecer resultados diretamente proporcionais às concentrações do analito na amostra, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Essa relação matemática de proporcionalidade pode ser expressa como uma equação de reta chamada de *curva analítica*. A linearidade deve ser determinada pela análise de no mínimo cinco concentrações diferentes, devido aos erros associados. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão [39].

3.4.2. Sensibilidade

Descreve o quanto a resposta varia com a variação da concentração do analito. Esta grandeza pode ser expressa por intermédio da inclinação (coeficiente angular) da curva analítica. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada [41].

3.4.3. Precisão

Avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos para uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. A precisão pode ser considerada em três níveis:

- *Repetitividade (Precisão intra-corrida)*: é a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob o mesmo procedimento, mesmo analista e mesma instrumentação num curto intervalo de tempo. O INMETRO recomenda sete ou mais repetições [41] sugere no mínimo nove determinações para a verificação da repetitividade. Deve ser contemplado o intervalo linear do método, ou seja, três concentrações (baixa, média e alta) em triplicata, ou no mínimo seis determinações a uma concentração similar ao valor esperado.

- *Precisão intermediária (Precisão intercorrida)*: indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias, analistas, equipamentos ou uma combinação destes fatores. Para a determinação da precisão intermediária, recomenda-se a realização dos experimentos em no mínimo de dois dias diferentes com analistas diferentes.

- *Reprodutibilidade (Precisão interlaboratorial)*: grau de concordância entre os resultados dos estudos colaborativos entre laboratórios diferentes. É considerada em situações como a padronização de métodos analíticos.

A precisão pode ser obtida através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), ou coeficiente de variação (CV), de acordo com a **Equação 3**.

$$CV(\%) = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde DP é o desvio padrão absoluto e CMD é a concentração média determinada.

3.4.4. Exatidão

Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionada à amostra, ou como a diferença

porcentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança. [39-41].

A exatidão do método deve ser verificada a partir de nove determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, três concentrações: baixa, média e alta, com três réplicas de cada. A exatidão é expressa pela **Equação 4**:

$$\text{Exatidão} = \frac{C_{ME}}{C_N} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde C_{ME} é a concentração média experimental e C_N é a concentração nominal [40].

3.4.5. Faixa de aplicação

Corresponde ao intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade exigidas, sob as condições especificadas para o ensaio. Normalmente é derivado do estudo de linearidade e depende do uso em questão. É estabelecido pela confirmação de que o método apresenta exatidão, precisão e linearidade adequadas quando aplicados a amostras contendo quantidades de substâncias dentro do intervalo especificado. [39-41].

3.4.6. Limite de detecção (LD)

Representa a menor concentração do analito em exame que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado, sob as condições estabelecidas. É estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável. A estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de três vezes o ruído da linha base. O limite de detecção pode ser determinado pela **Equação 5**:

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad \text{Equação 5}$$

Em que DP_a é o desvio padrão do intercepto com o eixo Y de, no mínimo, três curvas analíticas construídas a partir de concentrações próximas

às do suposto limite de quantificação ou obtido a partir da curva analítica proveniente da análise de um número apropriado de amostras; IC é a inclinação da curva analítica. [41]

3.4.7. Limite de quantificação (LQ)

É a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada sob as condições experimentais estabelecidas.

O limite de quantificação é estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do analito até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis. Pode ser expresso pela

Equação 6:

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \qquad \text{Equação 6}$$

Em que, DP_a é o desvio padrão do intercepto com o eixo Y de, no mínimo, três curvas analíticas construídas a partir de concentrações do analito próximas às do suposto limite de quantificação ou obtido a partir da curva analítica proveniente da análise de um número apropriado de amostras; IC é a inclinação da curva analítica. [41].

3.5. Quimiometria

A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de estatística multivariada para tratamento de dados químicos. Segundo Kowalski, “é uma disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para fornecer o máximo de informação química com a análise de dados obtidos” [42].

Com a sofisticação das técnicas instrumentais, impulsionada pela grande disponibilidade de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, o número de dados que podem ser obtidos a partir de uma medição analítica cresceu muito. Deste modo tornaram-se necessários tratamentos matemáticos e estatísticos mais complexos a fim de relacionar os sinais obtidos com os resultados desejados. [43].

Atualmente, instrumentos modernos fazem a aquisição de inúmeras variáveis em uma única amostra, como, por exemplo, um cromatograma de uma amostra complexa que apresenta centenas de picos. Deste modo, a necessidade de novas ferramentas matemáticas e estatísticas mais sofisticadas para tratar esse grande número de dados e extrair informações relevantes a partir deles cresceu rapidamente, dando origem à quimiometria [42].

As análises quantitativas que eram realizadas na maioria das vezes por "via úmida", como titulação, precipitação e reações específicas, que são demoradas e muitas vezes pouco precisas, estão cada vez mais sendo substituídas por técnicas instrumentais como: Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia no Ultravioleta/visível, Cromatografia, Espectrometria de Massas, etc., que aliam a velocidade de análise a uma boa qualidade de resultados. Nessas técnicas instrumentais não é obtida uma informação direta do resultado, mas sim uma grande quantidade de sinais (curvas, picos) que podem ser tratados, matematicamente ou estatisticamente, para uma possível quantificação das várias espécies presentes.

Muita ênfase tem sido dada aos sistemas multivariados, nos quais podem ser medidas muitas variáveis simultaneamente, ao se analisar uma dada amostra. Nesses sistemas, a conversão da resposta instrumental no dado

químico de interesse requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. Essas técnicas se constituem na melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema.

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes ferramentas quimiométricas: *Hierarchical Cluster Analysis* (Análise Hierárquica de Agrupamentos – HCA), *Principal Component Analysis* (Análise de Componentes Principais – PCA), *Partial Least Squares* (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS), *Soft Independent Modeling of Class Analogy* (SIMCA) e *Full Factorial Design* (Planejamento Fatorial Completo – FFD) aliado a *Response Surface Methodology* (Metodologia de Superfície de Resposta – RSM). Estas ferramentas viabilizaram a escolha das melhores condições experimentais para análise cromatográfica, além de permitir a previsão da qualidade e dos parâmetros físico-químicos do óleo diesel.

3.5.1. Metodologia de superfície de respostas de aperfeiçoamento de experimentos

As análises cromatográficas usualmente envolvem três passos que podem ser aperfeiçoados empregando-se métodos estatísticos multivariados: preparação da amostra, separação e quantificação dos compostos.

Os métodos de aperfeiçoamento surgiram em função da necessidade de aprimorar-se o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano [44]. Literalmente, aperfeiçoamento corresponde a tornar algo "tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível". Desta forma, pode-se definir aperfeiçoamento como sendo um processo baseado em instruções que permitam obter o melhor resultado de uma dada situação [45].

A metodologia de superfície de respostas (RSM) é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas utilizadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições de fatores estudados em um experimento, além de dar maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos. É composta por planejamento e análise de experimentos, que procuram relacionar respostas com os níveis de fatores quantitativos que afetam essas respostas [46]. As relações matemáticas entre respostas e níveis de fatores

procuram atingir um dos objetivos: estabelecer uma descrição de como uma resposta é afetada por um número de fatores em alguma região de interesse; estudar e explorar a relação entre várias respostas e extremos obrigatórios; localizar e explorar a vizinhança de resposta máxima ou mínima.

É na escolha da propriedade a ser aperfeiçoada e das condições de controle que se encontra grande parte das discussões sobre qual a melhor indicação para um desempenho ideal do sistema. Esta propriedade a ser otimizada é denominada **função resposta**.

O aperfeiçoamento pode ser dividido em estágios que se caracterizam por:

- a) definição da função resposta;
- b) determinação dos fatores (variáveis) que apresentam influências significativas sobre a resposta que se deseja aperfeiçoar;
- c) aperfeiçoamento: busca da combinação dos valores dos fatores selecionados que resultem na melhor resposta (maximização ou minimização) [47].

A RSM tem duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais fracionários ou completos. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada [47].

Os planejamentos completo e o fatorial fracionário são os mais utilizados para determinar superfícies de respostas, além do planejamento composto central, Box-Behnken, Doehlert e mistura de planejamentos [48]. Os planejamentos fatoriais são normalmente utilizados para determinar quais fatores são os mais importantes para serem investigados e quais não são significativamente afetados pelos resultados experimentais.

Para o caso de dois fatores, a superfície de resposta é descrita pelo seguinte modelo linear nos parâmetros:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad \text{Equação 7}$$

onde y é a resposta, x_1 e x_2 são os fatores experimentais, b_0 , b_1 e b_2 são os coeficientes do polinômio, e ε o erro experimental. Se o termo de interação $b_{12}x_1x_2$ é desprezível, a superfície de resposta é planar, como mostra a **Figura 6**.

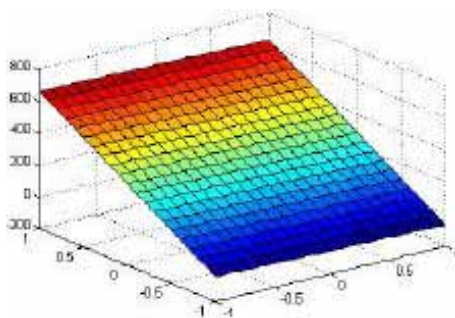


Figura 6: Superfície de resposta planar

No entanto, se o modelo linear não for suficiente para descrever os dados experimentais, a variação da resposta em função dos fatores é mais bem modelada por uma superfície não plana, ou seja, o teste estatístico aponta que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema porque existe uma curvatura na superfície de resposta, conforme a **Figura 7**. Neste caso uma função que pode descrever estes processos é um polinômio de segunda ordem, ou modelo quadrático completo, cujas respostas são estimadas pela **Equação 8**:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad \text{Equação 8}$$

onde, y é a resposta, x_1 e x_2 são os fatores experimentais, x_1x_2 é a interação entre os fatores, b_0 , b_1 , b_2 , b_{12} , b_{11} e b_{22} são os coeficientes, e ε é o erro experimental.

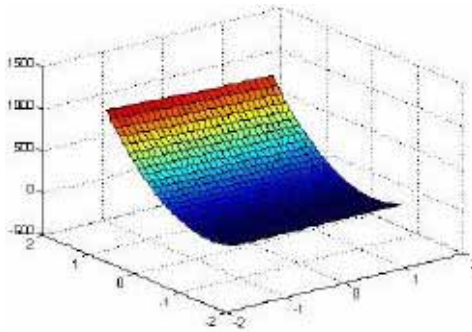


Figura 7: Superfície de resposta quadrática.

Inúmeros artigos reportam o desenvolvimento de trabalhos a partir de planejamento de experimentos aliados à metodologia de superfície de resposta. Dentre eles podem ser citados a determinação simultânea de contaminantes em amostras de água para hemodiálise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite [49]; análise espectroscópica de traços de arsênio em gasolina [50]; na avaliação do efeito da adição de antioxidantes na oxidação lipídica de ratos [51]; entre outros.

3.5.2. Métodos de análise multivariada

A compreensão de fenômenos científicos ou sociais dá-se através de uma coleta e análise de uma grande quantidade de dados de acordo com uma hipótese. Como o conjunto de variáveis é muito grande, utilizam-se métodos estatísticos para obter informações úteis desses dados. Estes são chamados de métodos de análise multivariada.

A análise multivariada conduz aos seguintes objetivos:

a) Redução da matriz de dados (redundâncias) ou simplificação estrutural

O fenômeno estudado deve ser representado da maneira mais simples possível, sem sacrificar informações valiosas.

b) Ordenação e agrupamento

Agrupamento de objetos, tratamentos, ou variáveis similares baseado em dados amostrais ou experimentais.

c) Investigação da dependência entre variáveis

Muitas vezes o interesse do pesquisador é o estudo das relações estruturais entre variáveis.

d) Previsão

Relações entre variáveis devem ser determinadas com o propósito de previsão de uma ou mais variáveis com base na observação de outras variáveis.

e) Construção e teste de hipóteses.

Os modelos multivariados possuem em geral, um propósito através do qual o pesquisador pode testar ou inferir a respeito de uma hipótese sobre um determinado fenômeno. No entanto a sua utilização adequada depende do conhecimento das técnicas e das suas limitações.

Existem vários métodos de análise multivariada com finalidades diversas. Quando o interesse é verificar a correlação entre variáveis ou amostras, podem ser utilizados métodos exploratórios, como o HCA e PCA [52]. Entre os métodos para classificação de amostras em variáveis categóricas podem ser citados o KNN (cuja classificação das amostras é feita por aproximação de seus vizinhos mais próximos) e o SIMCA (item 3.5.2.4) [53]. Quando a finalidade principal é fazer previsão, por exemplo, quando existem muitas variáveis independentes e queremos encontrar uma variável dependente, o MLR e o PLS são geralmente utilizados [54]. Cada método tem sua fundamentação teórica e sua faixa de aplicabilidade.

3.5.2.1 Organização dos dados

Dados multivariados podem ser arranjados na forma de tabela. Quando na forma de tabela, têm-se os objetos dispostos em linhas e as variáveis em colunas. Para dados químicos, os objetos correspondem às substâncias químicas, ou às amostras, e as variáveis correspondem às medidas de alguma propriedade destes compostos.

A análise multivariada requer a organização do conjunto de dados de interesse em uma matriz \mathbf{X} ($n \times m$), na qual as linhas representam o conjunto das n -amostras e as colunas, o das m -variáveis medidas (resultados analíticos, no caso, picos cromatográficos). A construção dessa matriz é ilustrada na **Figura 8**.

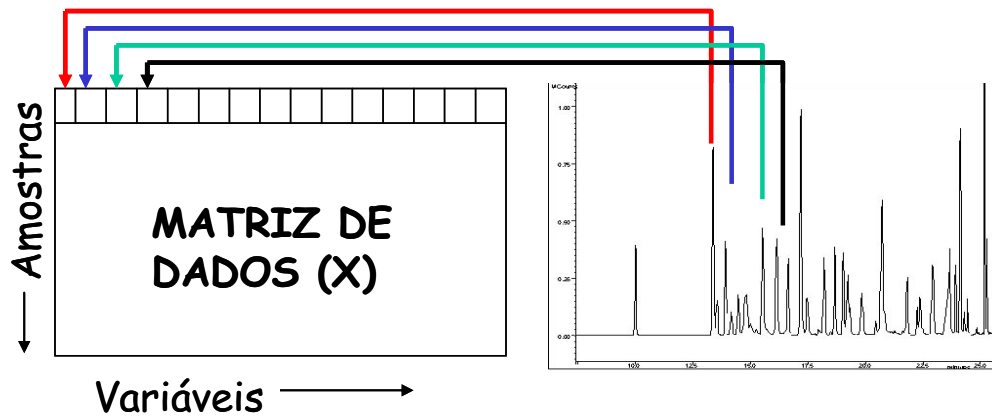


Figura 8. Construção da matriz X a partir de dados cromatográficos.

A matriz X pode ser graficamente representada por n pontos num espaço m -dimensional, ou seja, é possível representar-se esta matriz espacialmente, onde cada variável medida corresponde a uma dimensão do espaço e cada amostra um ponto neste mesmo espaço, como mostra a **Figura 9**. Na matriz, cada variável é representada por um vetor coluna, e cada amostra é representada por um vetor linha, sendo que é possível descrever cada vetor linha, ou vetor resposta, como um ponto no espaço de dimensão m , isto é, em que os eixos das coordenadas são descritos pelas variáveis, como pode ser observado na **Figura 10** [55,56].

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \\ X_{n1} & X_{n2} & \cdots & X_{nm} \end{bmatrix}$$

Figura 9. Matriz de dados X [56].

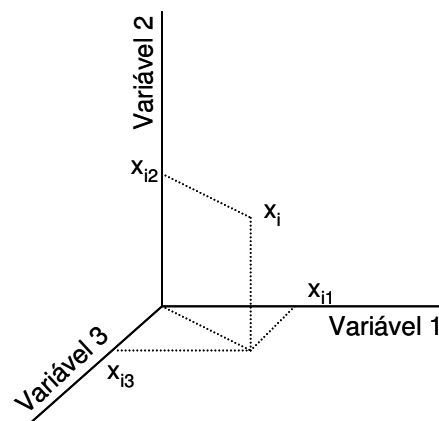


Figura 10. Representação da amostra x em relação aos eixos das variáveis 1, 2 e 3 [57].

Gráficos como o da **Figura 10** são bastante ilustrativos e podem fornecer informações interessantes sobre o conjunto de dados, de uma maneira mais eficiente do que a simples observação da matriz X . Porém, apenas três variáveis podem ser utilizadas simultaneamente em cada gráfico, impossibilitando a análise de todas as variáveis envolvidas de uma só vez. A

utilização de métodos estatísticos de análise multivariada contorna esta limitação.

Uma organização adequada e a avaliação dos dados são essenciais para que a análise multivariada seja feita da forma correta. Para tanto, deve-se levar em conta fatores como a forma como os dados foram gerados, os métodos de medidas utilizados, a confiabilidade destes dados e o mais importante, a representatividade do grupo de amostras disponíveis que se deseja analisar. De nada adiantaria um conjunto extenso de dados com informações interessantes se o grupo de amostras não fosse representativo o suficiente para fornecer as informações adequadas ao tratamento que se propõe fazer [42].

Outra etapa prévia importante num tratamento de dados é a do pré-tratamento dos dados, cujo objetivo é remover matematicamente fontes de variação indesejáveis que não são removidas naturalmente durante a análise dos dados. O pré-tratamento dos dados consiste de duas etapas: *transformação*, aplicada às amostras (linhas da matriz **X**) e *pré-processamento*, aplicado às variáveis (colunas da matriz **X**).

3.5.2.1.1. Transformação

A transformação é aplicada às amostras (linhas da matriz **X**), para que as variações sistemáticas ou aleatórias sejam removidas. É conveniente a transformação de variáveis independentes que consistem em medidas que variam com o tempo, como é o caso de um cromatograma.

A seguir, serão apresentadas as transformações que foram realizadas no decorrer do trabalho.

- *Alisamento*: é utilizado para remover o ruído experimental aumentando a razão sinal-ruído S/R. Em geral essas técnicas utilizam uma janela de pontos (picos cromatográficos) que são usados para determinar a média no centro da mesma. Desta forma, os pontos são determinados em grupos com certo número de pontos estabelecidos na janela. O primeiro grupo é formado com esse número de pontos, que corresponde aos primeiros valores. Obtém-se a média para o ponto central desse grupo usando a série de valores à esquerda e à direita do ponto central. O próximo grupo é formado movendo-se um ponto acima do primeiro valor, obtendo-se da mesma forma a média para o ponto

central do grupo e assim sucessivamente são formados os grupos seguintes e obtidos os valores médios para cada grupo. O ajuste dos pontos é feito pelo critério dos mínimos quadrados [58].

- *Derivadas*: são empregadas para corrigir problemas na linha base dos cromatogramas, que variam dependendo das condições da obtenção destes, como variação na temperatura, volume de amostra, etc. O algoritmo mais utilizado é o *Savitsky-Golay*.

- *Logaritmo (\log_{10})*: esta transformação é usada para enfatizar sinais com intensidades baixas (no caso picos pouco intensos), através da supressão dos picos cromatográficos mais intensos.

- *Normalização*: é realizada através da divisão de cada área dos picos cromatográficos pela raiz quadrada da soma dos quadrados de todas as áreas dos picos do cromatograma, de forma que a soma de todas as áreas se torne um. É utilizada principalmente para remover variações sistemáticas em geral associadas com o tamanho da amostra, sendo que em cromatograma é corrigido o efeito da variação no volume de injeção.

3.5.2.1.2. Pré-processamento

O pré-processamento é uma operação aplicada nas variáveis (coluna da matriz \mathbf{X}), ou seja, em um conjunto de amostras. O pré-processamento é necessário para a remoção de possíveis fontes de variação. Por exemplo, muitas vezes as variáveis possuem diferentes dimensões e/ou amplitudes sendo necessária uma manipulação matemática para eliminar tais fontes de erros, mantendo as informações estatísticas dos dados [55]. A escolha adequada do pré-tratamento é essencial para o sucesso de qualquer análise.

A seguir, serão apresentados os pré-processamentos que foram realizados no decorrer deste trabalho.

- *Centrar na média*: centrar na média uma variável para um conjunto de cromatogramas, consiste em calcular a média das intensidades para cada pico e subtrair cada intensidade do respectivo valor médio, de acordo com a **Equação 9**, em que x_{ij} = valor da variável j na amostra i ; $x_{ij(cm)}$ = valor centrado na média para a variável j na amostra i e \bar{x}_j = média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela **Equação 10** onde n é o número de amostras.

Centrar na média consiste simplesmente em deslocar a origem até o centro do conjunto de dados sem alterar a informação do modelo.

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad \text{Equação 9}$$

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad \text{Equação 10}$$

Autoescalamento: é um pré-processamento que permite que cada variável apresente média zero e variância igual a um. É utilizado quando as variáveis possuem diferentes unidades ou quando a faixa de variação dos dados é grande, de modo a dar a mesma importância para todas as variáveis, independente da sua dimensão. É calculado conforme a **Equação 11**, em que, $x_{ij(as)}$ = valor autoescalado da variável j para a amostra i , \bar{x}_j = média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela **Equação 10**, e S_j = desvio padrão dos valores da variável j , calculado a partir da **Equação 12**.

$$x_{ij(as)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{S_j} \quad \text{Equação 11}$$

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(x_{ij} - \bar{x}_j \right)^2 \quad \text{Equação 12}$$

- *Escalamento pela faixa*: é o método mais sensível à presença de amostras atípicas (“*outliers*”), porque uma amostra com comportamento distinto aumenta a faixa de variação e pode deslocar as demais para o lado oposto a ela. Os dados são escalados como mostra a **Equação 13**, em que $x_{ij(sr)}$ = valor escalado pela faixa da variável j para a amostra i ; $x_{j(min)}$ = valor mínimo da variável j e $x_{j(max)}$ = valor máximo da variável j .

$$x_{ij(sr)} = \frac{x_{ij} - x_{j(min)}}{x_{j(max)} - x_{j(min)}} \quad \text{Equação 13}$$

- *Escalado pela variância*: neste tipo de pré-processamento, cada valor da variável j é dividido pelo seu desvio padrão (**Equação 14**), em que, x_{ij} = valor da variável j na amostra i , $x_{ij(ev)}$ = valor escalado pela variância para a variável j na amostra i , e S_j = desvio padrão dos valores da variável j , calculado a partir

da variância S_j^2 dada pela **Equação 15**; onde, n = número de amostras; x_{ij} = valor escalado pela variância para a variável j na amostra i ; e \bar{x}_j = média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela **Equação 10**. É utilizado quando as variáveis possuem dimensões muito discrepantes entre si. Desta forma, o peso das variáveis em diferentes escalas é considerado equivalente, minimizando o risco de perda de informações relevantes.

$$x_{ij(ev)} = \frac{x_{ij}}{S_j} \quad \text{Equação 14}$$

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \quad \text{Equação 15}$$

3.5.2.2. Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)

Consiste numa excelente ferramenta para análise preliminar dos dados sendo útil para determinar a semelhança entre amostras e para identificar amostras anômalas.

“A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) é uma técnica aglomerativa não supervisionada que examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendograma (**Figura 11**). Por meio do dendograma é possível visualizar os agrupamentos e similaridade entre as amostras e/ou variáveis” [56].

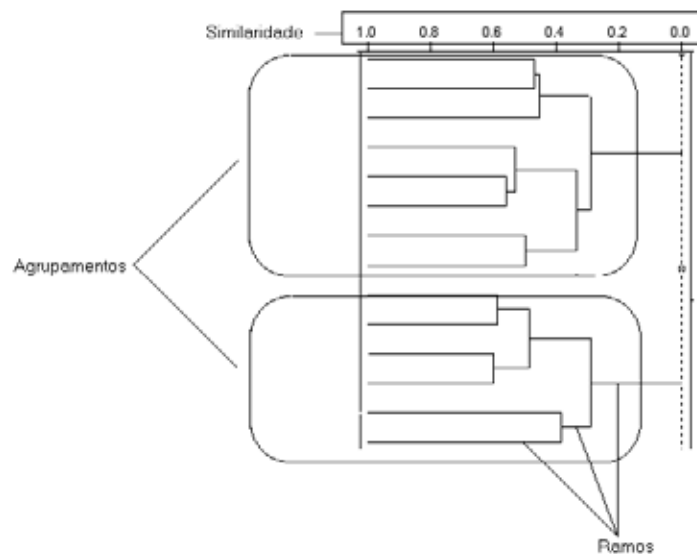


Figura 11. Exemplo de dendograma [56].

“No dendograma exemplificado, as amostras são listadas do lado esquerdo e os ramos indicam quais amostras estão em dado agrupamento. O eixo horizontal é uma medida da distância interagrupamentos e a posição das linhas verticais indica as distâncias entre dois destes pontos (ou similaridade)” [56].

Para proceder à análise hierárquica por agrupamento, é necessário estabelecer o conceito de distância entre duas amostras a e b (d_{ab}) em um espaço de m variáveis. Há várias medidas usuais e neste trabalho utilizou-se a distância euclidiana (**Equação 16**) que corresponde ao sentido trivial de distância no plano e é determinada pela expressão matemática

$$d_{ab} = \left(\sum_{j=1}^m (x_{aj} - x_{bj})^2 \right)^{1/2} \quad \text{Equação 16}$$

em que x_{aj} é a j -ésima coordenada da amostra a . [56]

“A construção dos dendogramas é feita com base na proximidade existente entre as amostras no espaço. Isso é feito calculando-se a distância entre todas as amostras (agrupamentos) do conjunto, em pares, e então definindo uma matriz de similaridade cujos elementos são os chamados índices de similaridade que variam entre zero e um. Um índice alto indica uma distância pequena entre dois agrupamentos e, portanto, uma alta similaridade (**Equação 17**). A cada passo, os dois grupos mais similares vão se juntando e o processo vai se repetindo até que forme um único agrupamento” [56].

$$s_{ij} = 1 - \frac{d_{ij}}{d_{\max}} \quad \text{Equação 17}$$

onde : s_{ij} é a similaridade entre duas amostras (ou agrupamentos);
 d_{ij} é a distância euclidiana entre as mesmas;
 d_{\max} é a maior distância encontrada entre todas as amostras do conjunto.

“A escolha da proximidade entre dois agrupamentos pode ser feita basicamente por três métodos: do vizinho mais próximo, do vizinho mais distante ou pela média” [56].

“A conexão pelo vizinho mais próximo é feita buscando inicialmente a maior similaridade (ou menor distância) entre dois grupos. A partir daí, a matriz de similaridade vai sendo continuamente atualizada, sempre procurando as menores distâncias e aproximando os agrupamentos mais similares, até que um único agrupamento seja formado” [56].

“Na conexão pela média, as amostras ligar-se-ão aos agrupamentos cujos centros estiverem mais próximos. Existem vários métodos de conexão pela média, sendo que a diferença entre eles está na maneira como este é calculado” [56].

“Pelo método do vizinho mais distante, busca-se sempre a maior distância entre as amostras e, dentre estas, o par de maior similaridade é agrupado” [56].

3.5.2.3. Análise de componentes principais (PCA)

O principal objetivo da PCA é a redução da dimensionalidade dos dados da matriz original. A vantagem da diminuição está na facilidade de visualizar a distribuição espacial das amostras, influenciada pelas variáveis originais, em gráficos bi e tridimensionais [59]. Para efetuar tal redução, sem perda de informações, a matriz original é representada por novas variáveis (combinações lineares entre as variáveis independentes originais), agora ortogonais entre si e direcionadas em função da distribuição espacial dos dados.

As novas variáveis são chamadas de componentes principais (PC). A primeira componente principal é aquela situada na direção de maior variância dos dados, a segunda é ortogonal a primeira e em uma direção que lhe permita descrever a maior variação nos dados. Desta forma, cada componente adicionada descreve uma variância menor do que a componente anterior.

A matriz original \mathbf{X} , constituída de *objetos* (por exemplo, amostras) nas linhas e *variáveis* (por exemplo, áreas de picos cromatográficos) nas colunas, é decomposta em duas matrizes menores, as matrizes de escores (T) e de pesos (P), e uma matriz de resíduos que indica a parte não modelada de uma PC, como ilustrado na **Figura 12**:

$$\begin{array}{c} n \\ \boxed{\mathbf{X}} \\ m \end{array} = \begin{array}{c} d \\ \boxed{\mathbf{T}} \\ m \end{array} \begin{array}{c} n \\ \boxed{\mathbf{P}} \\ d \end{array} + \begin{array}{c} n \\ \boxed{\mathbf{E}} \\ m \end{array}$$

Figura 12. Decomposição da matriz X em outras menores de escores (amostras), de pesos (variáveis) e de resíduos.

Na figura, \mathbf{X} é a matriz original constituída de m linhas (objetos) e n colunas (variáveis); \mathbf{T} é a matriz de escores com m linhas e d colunas (número de componentes principais); \mathbf{P} é a matriz de pesos com n colunas e d linhas e \mathbf{E} é a matriz de resíduos com m linhas e n colunas [60]. É a matriz de resíduos que será utilizada para a modelagem da próxima componente principal. Por isso, a variância explicada pelas componentes principais tende a diminuir sucessivamente, a cada componente principal adicionada no modelo.

Este tipo de análise de dados encontra as direções no espaço multivariado onde a variabilidade dos dados é máxima, ajustando uma componente principal nestas direções. Cada amostra é representada por um ponto no espaço de dimensão M , do qual é possível extrair informações das amostras e de agrupamento de amostras, que apresentem características semelhantes. A representação gráfica de um conjunto de dados em um espaço bidimensional é ilustrada na **Figura 13**.

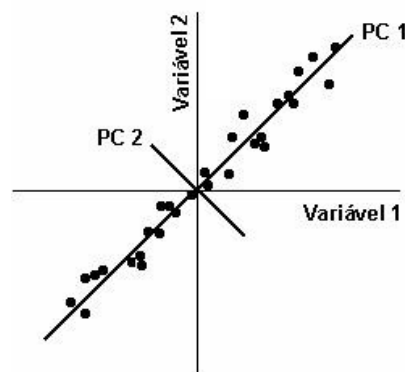


Figura 13. Primeira e segunda PC em um espaço bidimensional [56].

De uma forma geral, as combinações lineares das variáveis originais que geram cada PC podem ser representadas pela **Equação 18**.

$$PC_i = a_{i1}v_1 + a_{i2}v_2 + \dots + a_{im}v_m$$

Equação 18

Nesta equação, v_j (para $j = 1, 2, \dots, m$) são as variáveis originais e a_{ij} (para $j = 1, 2, \dots, m$) são os coeficientes que medem a importância de cada variável na i -ésima PC_i , ou seja, o peso (“loading”) que cada variável tem naquela combinação linear. Estes pesos nada mais são do que o cosseno do ângulo entre o eixo da componente principal e o eixo da variável original, portanto seu valor estará sempre entre -1 e 1. Quanto mais próximo de ± 1 , maior a influência que esta variável tem na descrição desta componente principal. Quanto mais próximo de zero este coeficiente estiver, menor será a influência da variável naquela PC. Os escores consistem na projeção de cada amostra no novo sistema de eixos criados, onde cada amostra terá um valor de escore para cada uma das PC criadas [56].

A **Figura 14** ilustra os gráficos de escores e pesos para um sistema bidimensional.

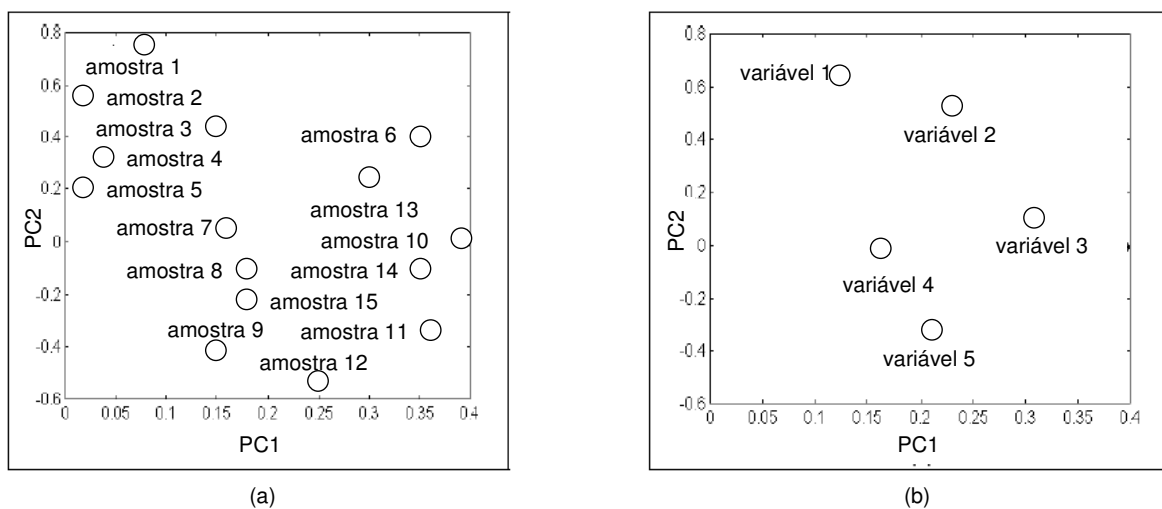


Figura 14. Gráficos dos (a) escores e (b) dos pesos de um sistema de dados bidimensional.

O gráfico dos escores pode revelar agrupamentos ou tendências das amostras analisadas, podendo ainda destacar amostras anômalas em comparação com o restante do conjunto. Isto torna a visualização deste tipo de comportamento muito mais fácil do que a análise minuciosa de todo o conjunto de dados, o que pode ser um trabalho muito demorado e sensível ao erro humano.

O gráfico dos pesos é capaz de mostrar quais variáveis originais tem maior importância na combinação linear de cada componente principal, permitindo inferir quais variáveis contribuem para a descrição de um determinado conjunto de amostras.

A escolha do número de componentes principais a serem utilizadas na descrição dos dados depende da particularidade de cada conjunto de dados e é feita levando-se em conta a porcentagem de variância descrita pelas PC e a variância residual. Pode-se dizer que a escolha do número de PC deve permitir a descrição do sistema com um número de fatores que descrevam a variação máxima, sem introduzir ruídos e informações desnecessárias.

Uma das vantagens da PCA é que devido à grande porcentagem de variância descrita geralmente pelas três primeiras componentes principais, os dados podem ser visualizados fazendo-se um gráfico cartesiano bidimensional de um componente contra o outro, ou até gráficos tridimensionais, capazes de serem analisados pelo olho humano. Outras vantagens da PCA é que ruídos experimentais são eliminados, pois estes não estão correlacionados com as informações contidas na matriz de dados original. Além disso, podemos escolher as variáveis originais mais importantes sob o ponto de vista estatístico.

Devido ao fato das sucessivas componentes principais geradas apresentarem ortogonalidade entre si, elas são completamente não correlacionadas, o que faz com que as amostras e/ou variáveis projetadas sobre as PC sejam verdadeiramente independentes, eliminando-se redundâncias no modelo gerado que poderiam ocorrer através do agrupamento das variáveis altamente correlacionadas.

3.5.2.4. *Soft independent modeling of class analogy - SIMCA*

O SIMCA é um método para classificação que considera informações sobre a distribuição de um conjunto de amostras, estima um grau de confiança da classificação e pode prever novas amostras como pertencentes a uma ou mais classes ou nenhuma classe.

Para fazer a classificação, o SIMCA utiliza o espaço das componentes principais de cada classe [43]. Assim, a classe n passa a ser representada pela **Equação 19**, onde x_n são os dados da classe, T_n a matriz contendo as

coordenadas nas componentes principais de cada classe n , P_n a matriz de transformação linear e E_n a matriz de resíduos.

$$x_n = \bar{T}_n \bar{P}_n^t + E_n \quad \text{Equação 19}$$

Na construção do modelo de classificação o SIMCA calcula, para cada classe em separado, o desvio padrão dos resíduos. Para o espaço descrito pelas PC, são calculadas as variâncias nos resíduos das amostras, em cada eixo. Estes dois parâmetros são usados na classificação de novas amostras.

O objetivo do SIMCA é criar um espaço limitado para cada classe. Isto pode ser mais bem compreendido para uma classe descrita por duas componentes principais. Em termos geométricos, os resíduos desta classe correspondem às distâncias das amostras ao plano dos PC componentes principais. Desta forma, o cálculo do desvio padrão dos resíduos dá origem a dois planos paralelos ao destes componentes, isto é, um acima e outro abaixo. Considerando a variância em cada componente principal e os planos, referentes ao desvio padrão dos resíduos, pode-se dizer que a classe está limitada por uma caixa, uma hipercaixa no caso de três ou mais componentes e um cilindro para uma componente principal.

A classificação de uma nova amostra é feita através de sua projeção nas componentes principais de cada classe, onde são calculados as variâncias e seu resíduo. Estes dois são comparados com aqueles já determinados na construção do modelo. Assim, naquelas classes onde o resíduo é menor ou igual, a amostra é classificada positivamente. Com isto, a amostra pode ser colocada em uma ou mais classes. Em caso contrário, a amostra é classificada como não pertencente à classe.

A **Figura 15** apresenta um exemplo de uma matriz, com três colunas, dividida em duas classes. A primeira é representada por duas componentes principais, onde v_1 é a variância na primeira componente principal PC1, v_2 a variância na segunda componente PC2 e o desvio padrão dos resíduos representado por **E**.

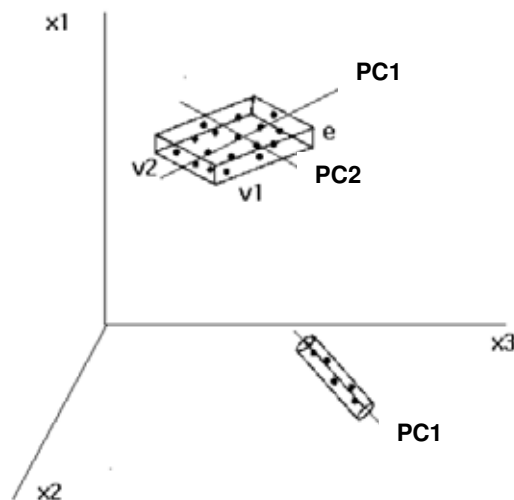


Figura 15. Representação gráfica de uma matriz com três colunas e divididas em duas classes. [57].

3.5.2.5. Regressão por mínimos quadrados parciais - PLS

Um dos métodos de calibração multivariada mais populares que tem sido extensamente descrito na literatura é a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

A PLS é uma generalização da Regressão Linear Múltipla (MLR) com uma interessante particularidade: ao contrário da MLR, a PLS pode analisar dados com extrema colinearidade (correlação), com ruídos e inúmeras variáveis independentes na matriz \mathbf{X} , além de poder prever simultaneamente muitas variáveis dependentes da matriz \mathbf{Y} [54,56].

Tradicionalmente, a modelagem da matriz \mathbf{Y} em função da matriz \mathbf{X} utilizando MLR funciona bem para matrizes \mathbf{X} com poucas variáveis e completamente independentes. Entretanto, com o advento da instrumentação moderna, como espectrômetros e cromatógrafos, as variáveis independentes tendem a apresentar forte correlação. Por isso não devem ser chamadas de “variáveis independentes”, mas de “preditores” [54,56].

De maneira semelhante ao PCA, o PLS decompõe as matrizes de dados \mathbf{X} e \mathbf{Y} de forma que cada PC do modelo sofra uma pequena modificação ao tentar buscar a máxima covariância entre \mathbf{X} e \mathbf{Y} e por esse motivo passa a receber a denominação de Variável Latente (VL). Os modelos gerados a partir das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} procuram simultaneamente as variáveis latentes em \mathbf{X} que melhor predizem as variáveis em \mathbf{Y} . Este método apresenta as vantagens de

utilizar um maior número de informações obtidas de cada amostra, diminuindo o erro de análise e permitindo determinações simultâneas até mesmo na presença de espécies interferentes, o que faz dele um método mais robusto do que outros procedimentos matemáticos empregados atualmente [54,56].

Na modelagem por mínimos quadrados parciais, tanto a matriz das variáveis independentes (**X**), como o vetor das variáveis dependentes (**Y**) é representado pelos escores e pesos conforme a **Equação 20**,

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP} + \mathbf{E} \quad \text{Equação 20}$$

na qual os elementos de **T** são os escores de **X**, os elementos **P** são os pesos correspondentes e a matriz **E**, os erros associados à modelagem.

O processo de calibração pode ser dividido em dois passos: o primeiro investiga as características de um método de análise ou instrumento e então se encontra o melhor modelo para sua atuação entre dois grupos de variáveis. Esta etapa e o conjunto de dados são denominados de *calibração* ou *treinamento*. O segundo passo é o da previsão, no qual um segundo conjunto de medidas é obtido para uma ou mais amostras que são utilizadas para prever os novos valores das variáveis dependentes (matriz **Y**) das referidas amostras. Este conjunto é chamado de *teste* ou de *previsão* [61, 62].

A seleção do número de VL a serem incluídas no modelo de regressão criado é um ponto muito importante. Deve-se sempre selecionar um número de VL com informações suficientes que permitam modelar o sistema de forma a não ser super-ajustado e que também não modele ruídos. Um modelo com maior número de VL é mais ajustado, porém pode estar modelando ruídos. Já um número muito baixo de VL pode deixar informações importantes fora do modelo. O número ideal de VL é aquele que permite a criação de um modelo com boa capacidade de previsão para amostras externas, e é obtido através da validação cruzada *leave-one-out*, em que as amostras vão sendo excluídas do conjunto e as outras amostras são utilizadas para prever suas propriedades (variáveis dependentes) em questão. O processo é repetido até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez. O número de VL a ser definido é aquele cuja soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) para todas as amostras seja a menor possível, podendo ser visualizado num gráfico de PRESS x VL [56, 61, 62].

Após a construção do modelo de regressão, pode-se utilizar uma série de amostras externas para verificar a capacidade de previsão do modelo criado. Uma forma de validar o modelo é utilizando uma série de amostras de referência (validação externa), com valores para as variáveis dependentes diferentes das amostras do conjunto de calibração. Para verificar a capacidade de previsão do modelo é recomendado utilizar uma série de amostras representativas da população [61].

Para avaliar a capacidade de previsão dos modelos desenvolvidos, os erros padrão de previsão, relativo percentual e relativo percentual médio foram calculados.

- Erro padrão de previsão (SEP) [61-63].

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 21}$$

onde n representa o número de amostras do conjunto de calibração, y_i é o valor de referência e \hat{y}_i é o valor previsto pelo modelo para a i -ésima amostra.

Como estes erros podem ser medidos tanto para o conjunto de calibração quanto para o de previsão, é comum adicionar no final da sigla destes erros a letra C referente à calibração (SEC) ou P quando referir-se à previsão (SEP). Estes erros podem dar uma boa medida do desempenho do modelo [61-63].

Em contrapartida aos erros absolutos têm-se as medidas de erros relativos que também são interessantes de ser estimados, pois fornecem um parâmetro de comparação entre os erros absolutos e a variância intrínseca dos dados. Foram utilizados o erro relativo percentual e o erro relativo percentual médio.

- Erro relativo percentual (RE (%)): é obtido através da diferença dos resultados obtidos entre os métodos normalizados (ASTM) e os modelos desenvolvidos por PLS. Ele expressa a exatidão que pode ser esperada para amostras com propriedades desconhecidas [61].

$$RE(\%) = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)}{y_i} \times 100 \quad \text{Equação 22}$$

• O erro relativo percentual médio (ARE (%)) é simplesmente a média entre o módulo dos erros relativos percentuais [63].

$$ARE = \frac{\sum \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i}}{n} \times 100$$

Equação 23

3.5.2.6. Algumas aplicações de análise multivariada no estudo de combustíveis

Lavine et al. [64] utilizaram a técnica de GC-MS aliada ao método de reconhecimento de padrões na autenticação de padrões de derramamento dos combustíveis JP-4, Jet-A, JP-7, JPTS, JP-5, AVGAS e óleo diesel enquanto Wang et al. [65] identificaram a fonte do combustível derramado em Quebec, Canadá, através da identificação dos hidrocarbonetos e utilização de reconhecimento de padrões. As técnicas de PCA e SIMCA foram aplicadas com sucesso para interpretar dados cromatográficos e prever classes de amostras e/ou propriedades [66, 67].

Pavón et al. [68] reportaram uma metodologia para detecção de contaminantes de solo por petróleo e derivados, utilizando os métodos HCA, LDA e SIMCA para discriminação das amostras em classes. Em trabalho recente, Hupp et al. [69] aplicaram a correlação por produto momentâneo de Pearson (PPMC) e PCA em 25 cromatogramas obtidos por GC-FID de amostras de óleo diesel. Os cromatogramas foram alinhados com um algoritmo desenvolvido por Johnson et al. [70], e os picos m/z 57 (compostos alifáticos) e m/z 91 e 141 (compostos aromáticos) foram monitorados. O tratamento quimiométrico deste trabalho sugere que os componentes aromáticos são os que causam melhor discriminação entre as amostras de óleo diesel, ou seja, contribuem para a maior variância dos modelos.

Pierce et al. [71] desenvolveram um algoritmo de alinhamento de tempos de retenção de amostras de gasolina em conjunto com análise de variância (ANOVA), com posterior tratamento por PCA. O método desenvolvido não necessita de conhecimento ou identificação dos picos cromatográficos,

diferentemente de outros algoritmos de alinhamento de tempos de retenção, que operam alinhando dados específicos do conjunto.

Vale ressaltar a importância de alguns trabalhos que utilizam ferramentas quimiométricas para caracterizar e identificar hidrocarbonetos lançados no meio ambiente, provenientes da queima de combustíveis fósseis [72-74]. Sjogren et al. [75] estudaram os efeitos biológicos que essas partículas emitidas causam no organismo, concluindo que os fatores físicos do processo de combustão - energia por litro, número de cetano, densidade, ponto de fulgor - além do teor de enxofre, naftalenos e pícenos são os que possuem maior potenciais genotóxicos.

Johnson et al. [76] utilizaram a GC x GC e métodos de reconhecimento de padrões para selecionar os picos cromatográficos relevantes para as classificações, descartando informações irrelevantes do cromatograma (ANOVA) e também classificá-las de acordo com sua origem (PCA).

A ANOVA também é muito útil para uma rápida identificação de como a composição do combustível é alterada durante a degradação térmica ou devido a mudanças em sua composição química (instabilidade) [77]. Johnson et al. [78] mostraram a importância em se utilizar ferramentas quimiométricas multidimensionais para a interpretação dos cromatogramas obtidos por GC-MS de misturas de combustível desconhecidas ou adulteradas e posterior determinação qualitativa e quantitativa. Em trabalho recente, as amostras foram submetidas às análises por NIR, espectroscopia Raman e GC-MS e seus dados analisados por PLS e PCR, escolhendo-se os modelos com menor erro de validação cruzada para a inclusão de resultados. Foi demonstrado que os resultados obtidos implicam que um sistema baseado somente em NIR ou espectro Raman deve ter performance aceitável, embora um sistema baseado em ambos os instrumentos, espectrais e GC, podem fornecer melhorias nas previsões, particularmente nos parâmetros de ponto de congelamento e viscosidade [79].

Modelos de previsão foram criados por Morris et al. [80] para identificar amostras de combustíveis que foram aprovadas em todos os testes de especificação, porém causavam falhas nos motores. O modelo foi capaz de correlacionar o desempenho dos combustíveis com suas respectivas composições, com bastante robustez.

A MLR é outra ferramenta de regressão importante na previsão de parâmetros como, por exemplo, índices de retenção baseados em características estruturais [81] ou na determinação dos perfis de emissão e na contribuição de suas fontes geradoras [82].

O grupo de pesquisa do CEMPEQC do Instituto de Química de Araraquara tem publicado artigos sobre a previsão da qualidade, conformidade e dos parâmetros físico-químicos das gasolinas brasileiras tipo C, regulamentadas pela portaria nº 309 da ANP. [83]. Flumignan et al. [84] combinaram a quantificação de hidrocarbonetos e álcool etílico anidro por GC-FID com as análises exploratórias por HCA e PCA, que possibilitaram a classificação de amostras de gasolina de acordo com sua conformidade com os padrões legais estabelecidos pela ANP. Os resultados cromatográficos também foram analisados por SIMCA, permitindo criar um modelo que classificou 96% do conjunto de treinamento e 94% do conjunto de previsão quanto à sua conformidade [63]. Foi também realizada a previsão dos parâmetros físico-químicos através da regressão multivariada por PLS, utilizando a validação cruzada “*leave-one-out*”. Foram obtidos erros de previsão e relativo médio menores que 11,5 % e 5,0 %, respectivamente, provando que técnicas cromatográficas acopladas à regressão por PLS podem ser bastante úteis por serem ferramentas rápidas e robustas para a previsão de parâmetros físico-químicos de combustíveis [85]. Em trabalho recente, foi desenvolvido e otimizado um método cromatográfico para análise de gasolina comercial brasileira, utilizando planejamento fatorial e superfícies de respostas. Os parâmetros utilizados na otimização foram a temperatura do forno, vazão do gás de arraste, volume de injeção de amostra e razão de split. O método foi validado e apresentou resolução cromatográfica melhor e tempo de análise reduzido em comparação com as condições iniciais [86].

Dignos de menção podem ser citados dois métodos cromatográficos para análise de diesel: o método oficial ASTM D7213 [87], para a determinação da faixa de destilação de derivados do petróleo entre 100 e 615 °C e o método desenvolvido por Cherepitsa et. al [88].

A literatura está repleta de artigos que reportam análises espectroscópicas para análise de combustíveis — como o ¹H RMN, ¹³C RMN, NIR e o FTIR — que quando acopladas a ferramentas quimiométricas,

fornecem modelos exploratórios e/ou de previsão de parâmetros físico-químicos de derivados do petróleo [89-96]. Porém, são poucos os que reportam a utilização de análise multivariada para o tratamento de dados obtidos da análise de óleo diesel por GC, de forma exclusiva, o que dá relevância ao presente trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e equipamentos

Foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos durante o desenvolvimento do trabalho:

4.1.1. Reagentes e materiais

- Padrões individuais: dodecano (C₁₂, lote 1195441), tetradecano (C₁₄, lote 1308241), hexadecano (C₁₆, lote 1327372), octadecano (C₁₈, lote 33607268), docosano (C₂₂, lote 1265891) e triacontano (C₃₀, lote 1284262), todos de grau cromatográfico, pureza ≥ 99%, Fluka Chemica.
- Isooctano, lote 99924, marca Synch, pureza 99%.
- Frascos PET de 1L de cor âmbar e com tampa lacrável.
- Gel refrigerante reutilizável, marca Coleman.
- Caixas térmicas de 50L marca Invicta.
- Provetas graduadas de 10, 100 e 1000 mL marca Pyrex.
- Provetas aferidas de 100 mL marca Tanaka.
- Beckeres de 100 mL, Pyrex.
- Balões de destilação de 250 mL marca Tanaka.
- Vials de 1,5 mL com tampa hermética de teflon marca Agilent.
- Micropipetas de 10-100µL e de 100-1000 µL, marca Brand.
- Balões volumétricos de 10 mL, marca Pyrex.
- Balança semianalítica Bosch SAE 200, certificado de calibração BA005-05-08

4.1.2. Equipamentos

- Densímetro digital DMA 4500, Antón-Paar, nº certificado de calibração RBC 3021/08
- Destiladores manuais marca ICR3 e marca Quimis Q286.
- Destilador automático modelo NDI440, marca Normalab.
- Analisador manual de ponto de fulgor Pensky-Martens, marca Quimis Q292A2.
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva – EDX, marca Shimadzu EDX-800 calibrado com padrões de enxofre em óleo mineral com concentrações de 0 a 40000 ppm.

- Analisador por FTIR modelo IROX Diesel, marca Grabner Instruments.

4.1.3. Equipamento para cromatografia a gás

- GC - FID Shimadzu, modelo GC-17A, contendo auto-injetor AOC-20i e estação de trabalho GCSolutions.

4.1.4. Colunas cromatográficas

- Coluna de Sílica fundida DB – Petro (50m x 0,20mm x 0,50µm; J&W Scientific, EUA), 100% dimetilpolisiloxano.

4.2. Fluxograma geral

A **Figura 16** apresenta o fluxograma geral do desenvolvimento do trabalho:

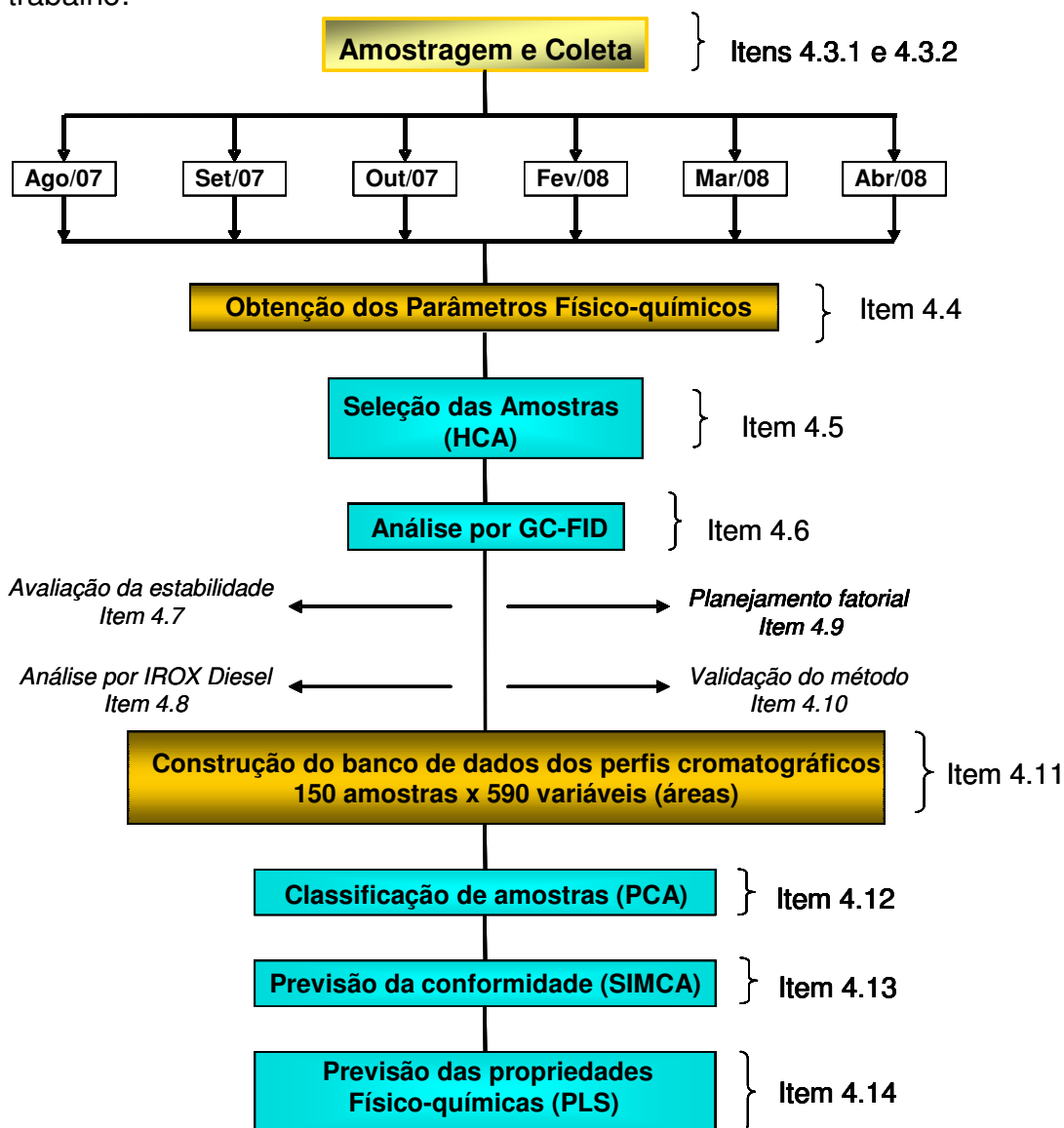


Figura 16: Fluxograma geral

4.3. Coleta, armazenamento das amostras e descarte de resíduos

4.3.1. Universo de amostragem

A ANP estabelece como critério a amostragem em 20% dos postos revendedores da área contratada [97]. A região centro-oeste do Estado de São Paulo possui 1400 postos revendedores de derivados de petróleo e álcool combustível. Desta forma, a coleta foi feita em 280 postos revendedores de combustível, sendo a amostragem realizada em 10 regiões conforme mostram a **Figura 17** e **Tabela 2**, de forma aleatória e alternada. Foram coletadas 1320 amostras de óleo diesel num período de 6 meses. Toda a etapa de amostragem e coleta das amostras foi feita pelo CEMPEQC.



Figura 17. Regiões do centro-oeste do Estado de São Paulo [57].

Após a coleta, as amostras são registradas e etiquetadas com códigos alfanuméricos, garantindo o sigilo acerca da procedência das mesmas [97].

Tabela 2. Regiões de amostragem

Identificação	Região	Identificação	Região
0	Andradina	5	São José do Rio Preto
1	Presidente Prudente	6	Marília
2	Araraquara	7	Assis
3	Bauru	8	Araçatuba
4	Lins	9	Fernandópolis

4.3.2. Coleta, armazenamento e preparação das amostras

A amostragem foi realizada com o auxílio de viaturas exclusivamente equipadas e preparadas para transporte de produtos inflamáveis.

As amostras foram coletadas diretamente das bombas de abastecimento e armazenadas em frascos PET de 1L da cor âmbar com tampas lacráveis. A seguir, foram devidamente identificadas e acondicionadas em caixas térmicas, mantidas sob refrigeração com gel refrigerante de modo a permitir temperaturas abaixo de 30 °C [97].

Após as coletas, foram realizadas as análises de massa específica, propriedades de destilação, ponto de fulgor, teor de enxofre e índice de cetano, segundo estabelece a Resolução ANP nº 15. As análises foram realizadas pelo CEMPEQC. A seguir foram retiradas amostras em *vials* de 1,5 mL para a realização das análises por GC-FID e em frascos de 100 mL para análises no Analisador IROX Diesel, para determinar o teor de aromáticos totais, teor de aromáticos polinucleares, número de cetano e teor de biodiesel.

A preparação e a realização das análises foram feitas num prazo de até 15 dias após a chegada das amostras no laboratório. As amostras retiradas em *vials* foram mantidas bem acondicionadas num freezer a temperaturas entre 24 e 29 °C negativos para evitar possíveis alterações na composição das amostras. Não foi necessário nenhum tratamento preliminar antes de serem analisadas.

4.3.3. Descarte dos resíduos

Todos os resíduos gerados nas análises das amostras de diesel foram estocados em recipientes apropriados, onde permaneceram até serem

encaminhados para incineração em locais apropriados e por empresas especializadas no ramo.

As amostras em conformidade com a especificação foram doadas ao Lar Nosso Ninho (instituição beneficente em Araraquara) para abastecimento do caminhão de coleta de doações. Os frascos utilizados na coleta das amostras foram encaminhados para reciclagem.

4.4. Análises dos parâmetros físico-químicos do óleo diesel

As análises dos parâmetros físico-químicos do óleo diesel foram realizados de acordo com a Resolução ANP nº 15, seguindo as normas ABNT ou ASTM para todos os ensaios [97].

Os resultados obtidos dos parâmetros avaliados (**Tabelas 3 e 4**) foram transferidos automaticamente do equipamento e/ou digitados em uma planilha do Microsoft Excel.

Tabela 3. Ensaios realizados com seus respectivos equipamentos utilizados, de acordo com a Resolução ANP nº 15.

ENSAIO		MÉTODO		EQUIPAMENTO
		ABNT	ASTM	
Cor		Visual		Proveta de vidro de 1000 mL
Aspecto		Visual		Proveta de 100 mL Pyrex
Massa Específica a 20/4 °C		NBR 7148 NBR 14065	D 4052	Densímetro Digital Antón-Par DMA 4500
Destilação	10 % recuperado	NBR 9619	D 86	<i>Destilador Manual</i> ICR3 Quimis Q286 <i>Destilador Automático</i> Normalab NDI 440
	50 % recuperado			
	85 % recuperado			
Ponto de fulgor, min.		NBR 7974 NBR 14598	D 93	Ponto de Fulgor Vaso Fechado Pensky-Martens Q292A
Enxofre Total, máx.		NBR 14875 NBR 14533	D 4294	Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Shimadzu EDX800

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos obtidos através do Analisador por FTIR IROX Diesel

ENSAIO	MÉTODO	EQUIPAMENTO
	Infravermelho – PLS (não oficial)	
Aromáticos Totais	A norma oficial para o ensaio é a ASTM D5186* D 5186*	Analisador IROX Diesel
Aromáticos Polinucleares		
Número de Cetano	A norma oficial para o ensaio é a ASTM D613**	
Teor de Biodiesel***	Espectroscopia de Infravermelho	

*Embora analisados por Espectroscopia de Infravermelho FTIR, o método ASTM D5186 [98] designa a utilização de Cromatografia com Fluido Supercrítico para a determinação de aromáticos totais e aromáticos polinucleares.

** A ASTM D613 designa a utilização do motor CFR para a determinação do número de cetano.

*** A determinação do teor de biodiesel é feita através da construção de uma curva analítica no banco de dados do equipamento e as subsequentes análises para este parâmetro.

4.5. Seleção das amostras (HCA)

Para efetuar a análise exploratória dos dados (HCA) foi empregado o programa estatístico Pirouette 3.11 (Infometrix Co.) [99].

Foram realizadas análises por HCA em 3 etapas do trabalho:

1) Para otimização do método cromatográfico foram coletadas 88 amostras no mês de abril de 2007 e submetidas às análises dos parâmetros físico-químicos citados no item 3.2, resultando em uma matriz de 88 indivíduos e 6 variáveis (amostras x massa específica, temperatura 10 %, 50 % e 85 % de volume destilado, ponto de fulgor e teor de enxofre). Foram selecionadas 15 amostras, das quais após análise por CG-DIC, selecionou-se a mais complexa (maior número de picos) para desenvolvimento e otimização do método cromatográfico.

2) Na etapa de seleção das 150 amostras representativas do universo estudado, a HCA foi efetuada a cada mês (setembro, outubro e novembro de 2007 e fevereiro, março e abril de 2008) utilizando uma matriz de 220 amostras X 6 propriedades físico-químicas. Nos seis meses de coleta, foram selecionadas 25 amostras por mês, totalizando 150 amostras, num universo amostral de 1320 amostras. Vale ressaltar que os resultados obtidos para os

outros quatro parâmetros pelo IROX Diesel foram realizados posteriormente, com as amostras já selecionadas.

3) Na etapa de previsão da qualidade e das propriedades físico-químicas dos combustíveis, foi realizado o HCA com as 150 amostras selecionadas para montagem dos conjuntos de treinamento e de previsão no sentido de desenvolver os modelos por SIMCA e PLS.

O pré-processamento utilizado neste conjunto de dados foi o *auto-escalado*, no qual os dados são centrados na média e escalados em função da variância dos resultados. É utilizado devido às diferentes ordens de grandeza de resposta encontrada para as variáveis consideradas (massa específica, destilação 10 %, 50 %, 85 %, ponto de fulgor e teor de enxofre).

Para proceder à análise hierárquica por agrupamento foi necessário estabelecer o conceito da distância entre duas amostras a e b (d_{ab}) em um espaço de m variáveis. As medidas utilizadas neste trabalho foram a *distância euclidiana* que corresponde ao sentido trivial de distância no plano, onde as duas amostras mais próximas foram conectadas formando um agrupamento. Este processo foi repetido até que todas as amostras fossem conectadas formando um único grupo. Uma vez que as amostras foram conectadas pela proximidade entre elas, foi necessário definir a distância entre uma amostra e um grupo ou entre grupos de amostras. A técnica de agrupamento utilizada foi a ***incremental***, através da qual é obtido o agrupamento com conexão pela distância média.

Depois de definidos os parâmetros para o tratamento hierárquico, foram selecionadas 25 amostras de óleo diesel por mês com a menor similaridade — para garantir a representatividade de cada grupo de amostras — durante os meses de agosto a outubro de 2007 e de fevereiro a abril de 2008 para posterior análise e aperfeiçoamento cromatográfico.

4.6. Análise cromatográfica por GC-FID

As análises cromatográficas das 150 amostras selecionadas foram realizadas sem pré-tratamento ou adição de composto de referência (padrão interno).

O sistema utilizado foi um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo 17A acoplado a detector de ionização de chama contendo um auto-injetor modelo AOC-20i e interfaceado a uma estação de trabalho com software GCSolutions (Figura 18).



Figura 18. Sistema Shimadzu GC-FID 17A [57].

O sistema GC-FID foi equipado com uma coluna capilar de sílica fundida DB – PETRO com 50 m de comprimento e 0,20 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura de fase estacionária de dimetilpolisiloxano. As condições cromatográficas iniciais baseadas no método desenvolvido por Cherepitsa et. al. [88], encontram-se na **Tabela 5**.

Tabela 5. Condições cromatográficas iniciais.

Injetor			
Temperatura (°C)		300	
Lavagem da seringa com acetona		3	
Volume de Injeção (µL)		0,3	
Forno da coluna			
Gás de arraste		He	
Pressão (kPa)		400	
Razão do <i>Split</i>		1:100	
Temperatura da coluna			
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Permanência (min)	Total (min)
50	-	5,0	5
320	2,0	0	140
Detector			
Temperatura (°C)		300	
Vazão dos gases (mL/min)		He: 30 H ₂ : 30 Ar: 300	

A partir das condições iniciais o método foi aperfeiçoado através da determinação das melhores condições de análise utilizando planejamento experimental e superfícies de resposta.

4.7. Avaliação da estabilidade das amostras

No sentido de verificar a estabilidade das amostras coletadas e guardadas em freezer (com temperaturas entre 29 e 24 °C negativos) durante o intervalo entre sua chegada ao laboratório e as análises por GC e por infravermelho — aproximadamente 15 dias —, foram compradas amostras de óleo diesel e analisadas por essas técnicas imediatamente após a chegada no laboratório e após 30 e 60 dias.

4.8. Análise com analisador por FT-IR IROX Diesel

Após os ensaios citados no item 3.3 e a posterior seleção das 150 amostras por HCA, estas foram submetidas à análise por FTIR pelo Analisador Grabner IROX Diesel, na região de 650 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} . Os parâmetros obtidos das análises foram:

- *Teor de aromáticos totais*: possuem bandas com absorção intensas na região de 650 cm^{-1} a 800 cm^{-1} e bandas pouco intensas na região de 3050 cm^{-1} .
- *Teor de aromáticos polinucleares*: possuem bandas com absorção intensas na mesma faixa que os aromáticos, além de uma banda adicional em aproximadamente 1600 cm^{-1} .
- *Teor de biodiesel*: o biodiesel produzido a partir do etanol, quando presente em concentrações abaixo de 7 % v/v, possui uma banda característica na região de 1745 cm^{-1} . A determinação do biodiesel é feita calibrando o equipamento com curvas analíticas abrangendo as concentrações que se deseja determinar nas amostras.
- *Número de cetano*: não pode ser obtido diretamente do espectro de infravermelho. Desta forma, o equipamento é dotado de um *software* capaz de prever este parâmetro através das análises de agrupamentos hierárquicos e regressão linear múltipla, fazendo correlações a partir do banco de dados inserido em sua memória.

Os resultados foram transferidos automaticamente do equipamento e digitados em planilha do Microsoft Excel, juntamente dos resultados obtidos pelos parâmetros físico-químicos analisados pelas normas ASTM e dos cromatogramas. Todos esses dados foram utilizados na construção das matrizes de dados para subsequente modelagem multivariada.

4.9. Planejamento fatorial na análise por GC-FID

A partir do cromatograma obtido utilizando as condições iniciais, foi realizado um planejamento constituído em seis etapas:

Etapas 1 e 2: foi elaborado um planejamento fatorial completo (3x3) com nove experimentos, iniciando-se com testes em duas variáveis: a vazão e tempo de análise, para obtenção de resoluções parciais. Foram adotadas vazões de 0,83, 1,56 e 3,04 mL.min⁻¹ (pressões de 200, 300 e 400 kPA respectivamente) e tempos de i) 125 min (rampas de 2, 3 e 5 °C. min⁻¹), ii) 116,7 min (rampas de 2, 4 e 6 °C. min⁻¹) e iii) 103,6 min (rampas de 2, 7 e 10 °C. min⁻¹). Nesta etapa, o volume de injeção foi mantido em 0,3 µL e a razão de *Split* em 1:100, parâmetros utilizados nas condições iniciais. A partir dos cromatogramas gerados, foram obtidas todas as resoluções parciais e globais, pico a pico, através do software GCSolutions.

Etapa 3: foram realizados outros 2 experimentos para complementar a otimização desta etapa. Para isso a pressão do gás de arraste foi mantida em 300 kPA e as rampas de aquecimento variaram entre i) 1 a 7 °C. min⁻¹, ii) 4 °C. min⁻¹ (já otimizado) e iii) 12 a 15 °C. min⁻¹.

Etapa 4: Foram feitos ajustes das três rampas otimizadas.

Etapa 5: Foi elaborado um novo planejamento fatorial completo (3x3) com 9 experimentos de modo a otimizar as variáveis volume de injeção e razão de “*Split*”, que foram dispostas nos níveis: 0,3, 0,6 e 1,0 µL para o volume e 1:100, 1:150 e 1:250 para a razão de “*Split*”.

Etapa 6: Definição das condições aperfeiçoadas.

Todas as superfícies de resposta foram obtidas utilizando o *software* Statistica 6.0 (StatSoft Co.) [100].

4.10. Validação do método aperfeiçoado

Após definidas todas as condições do método aperfeiçoado, o passo seguinte foi sua validação segundo as figuras analíticas de mérito: sensibilidade, linearidade, intervalo de trabalho, precisão, limite de detecção e quantificação, com a utilização da seguinte mistura de padrões de alcanos em isooctano: C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₂ e C₃₀. Estas figuras analíticas de mérito foram determinadas através de injeções em triplicata da mistura com concentrações em massa variando entre 0,02 % e 2 % (m/m). As amostras foram preparadas pesando as respectivas massas dos analitos numa balança semianalítica e completando com o volume necessário de isooctano através de micropipetas, de acordo com cada concentração a ser preparada.

4.11. Banco de dados dos perfis cromatográficos e dos parâmetros físico-químicos das amostras selecionadas

Foi construído um banco de dados com os resultados experimentais obtidos das análises cromatográficas por GC-FID, com o método aperfeiçoado (item 4.6.), de 150 amostras de óleo diesel tipo B comerciais selecionadas, constituídas de 111 amostras conformes (74 %) e 39 amostras não conformes (26 %). O banco foi construído através dos resultados obtidos das áreas relativas integradas dos cromatogramas com seus respectivos tempos de retenção totalizando 590 picos cromatográficos integrados. Foram também adicionados ao banco de dados os resultados dos parâmetros físico-químicos (Anexo 4 a 9) assim como as características de conformidade das amostras. O banco de dados obtido foi uma matriz 150 x 590 x 10 x 1 (amostras x áreas obtidas x parâmetros físico-químicos x conformidade). Desta maneira, o banco de dados é constituído de 150 amostras com 590 variáveis independentes (áreas dos picos cromatográficos), 10 variáveis dependentes (parâmetros físico-químicos) e 1 variável categórica. Deste modo, é possível utilizar as variáveis dependentes para prever a qualidade do diesel através da variável categórica (que informa se a amostra é ou não conforme), além de poder desenvolver modelos de previsão para os parâmetros-físicos através das variáveis dependentes.

4.12. Classificação da conformidade do diesel por PCA

Os resultados experimentais foram analisados através do software estatístico Pirouette 3.11 (Infometrix Co.) como uma matriz de dados 150 x 590 x 1 (amostras x variáveis independentes x classe).

Para análise de componentes principais foram utilizados: a) pré-processamentos: nenhum, autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e pela variância; b) transformações matemáticas: nenhuma, primeira e segunda derivada, logarítmica e normalizada; c) validação: validação cruzada; e d) índice de confiança: 0,95.

4.13. Previsão da conformidade do diesel por SIMCA

A matriz original foi dividida em dois blocos: o conjunto de calibração constituído de uma matriz 100 x 590 x 1 (amostras x variáveis independentes x classe) e o conjunto de previsão constituído de uma matriz 50 x 590 x 1 (amostras x variáveis independentes x classe). Os conjuntos foram analisados através do software estatístico Pirouette 3.11. Para análise SIMCA foram utilizados: a) pré-processamentos: nenhum, autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e pela variância; b) transformações matemáticas: nenhuma, primeira e segunda derivada, logarítmica e normalizada; e c) índice de confiança: 0,95.

4.14. Previsão das propriedades físico-químicas por PLS

Os conjuntos de calibração (matriz 100 x 590 x 14 x 1 – amostras x variáveis independentes x variáveis dependentes x classe) e o de previsão (matriz 50 x 590 x 14 x 1 – amostras x variáveis independentes x variáveis dependentes x classe), foram analisados através do software estatístico Pirouette 3.1. Para análise PLS foram utilizados: a) pré-processamentos: nenhum, autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e pela variância; b) transformações matemáticas: nenhuma, primeira e segunda derivada, logarítmica e normalizada; c) validação: validação cruzada; e d) índice de confiança: 0,95.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Planilha de resultados e HCA

Os resultados das análises das propriedades físico-químicas encontram-se nas **Tabelas 6 a 11**. Os valores destacados em vermelho são os que se encontram em não conformidade de acordo com os limites legislados. A letra **S** representa amostras conformes e a letra **N** representa amostras não conformes.

Tabela 6. Amostras selecionadas e coletadas no mês de agosto de 2007.

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor de Enxofre / % m/m	Pt. de Fulgor / °C	Aromáticos Totais / % v/v	Aromáticos Polinucleares / % v/v	Nº. de Cetano	Teor de Biodiesel / % v/v	Conform.
		T10% / °C	T50% / °C	T85% / °C							
1	860	184,3	282,8	361,3	0,18	35	29,7	5,1	47,9	0	N
2	857	182,7	282,5	358,6	0,18	33	29,8	5,7	47,9	0	N
3	854	183,1	278,8	355,3	0,17	43	29,4	6,5	48,1	0	S
4	855	190,6	282,8	357,1	0,17	44	30,1	5,9	48,2	0	S
5	856	188,2	278,6	352,6	0,21	45	30,2	6,3	47,7	0	N
6	859	187,6	283,3	358,5	0,19	42	30,4	6,0	47,4	0	S
7	860	189,9	284,6	359,6	0,19	43	30,1	6,5	47,9	0	S
8	857	186,9	279,8	352,7	0,17	25	30,1	5,1	46,4	0	N
9	850	198,3	263,6	341,3	0,22	56	26,8	3,9	46,6	0	N
10	859	185,7	282,8	362,6	0,19	42	29,4	6,4	48,0	0	S
11	860	184,3	284,3	357,3	0,17	43	30,1	5,4	49,8	1,7	S
12	860	194,7	280,6	365,2	0,19	45	30,1	6,4	48,7	0	S
13	860	182,9	284,0	361,3	0,20	39	30,3	5,6	48,1	0,5	S
14	858	191,9	283,2	358,4	0,20	44	29,0	6,3	48,6	0	S
15	858	187,6	284,8	362,9	0,17	46	29,9	6,2	48,4	0	S
16	851	180,8	273,0	353,0	0,15	31	29,0	5,9	48,0	0	N
17	860	212,4	295,2	354,6	0,16	55	31,5	6,1	49,3	0	S
18	856	189,2	285,2	362,5	0,18	32	29,6	6,4	49,1	0	N
19	854	190,7	283,0	362,1	0,16	52	30,1	6,8	48,9	0	S
20	858	185,8	285,9	360,3	0,18	32	29,6	5,3	47,5	0	N
21	855	190,6	285,1	358,3	0,16	37	30,1	5,0	48,4	0	N
22	850	183,3	284,3	355,7	0,16	41	29,1	6,6	49,3	0	S
23	858	187,8	281,4	360,9	0,15	40	29,2	5,2	48,4	0	S
24	858	174,7	277,2	357,9	0,16	41	29,7	6,4	48,0	0	S
25	858	188,4	284,3	359,8	0,17	33	29,2	5,8	48,6	1,6	N

Tabela 7. Amostras selecionadas e coletadas no mês de setembro de 2007.

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor de Enxofre / % m/m	Pt. de Fulgor / °C	Aromáticos Totais / % v/v	Aromáticos Polinucleares / % v/v	Nº. de Cetano	Teor de Biodiesel / % v/v	Conform.
		T10% / °C	T50% / °C	T85% / °C							
26	848	173,0	273,1	356,3	0,13	40	28,7	6,4	49,1	0	S
27	854	187,7	276,8	353,8	0,18	44	29,1	6,6	47,0	0	S
28	853	177,9	278,7	357,9	0,16	39	30,1	6,6	48,5	0	S
29	852	183,5	275,1	350,8	0,13	45	28,7	5,8	47,5	0	S
30	855	184,4	275,5	350,4	0,12	44	29,2	6,5	47,4	0	S
31	858	202,1	291,1	356,5	0,17	53	30,7	6,2	48,4	0	S
32	854	186,1	279,3	357,6	0,15	43	29,7	6,4	47,6	0	S
33	855	180,1	289,7	359,4	0,15	40	29,5	6,2	48,6	0	S
34	854	185,8	279,5	358,4	0,18	41	30,6	6,1	48,2	0	S
35	856	179,2	283,5	358,1	0,18	38	30,6	5,7	49,5	1,8	S
36	855	191,7	283,6	361,3	0,15	44	29,4	6,0	47,9	0	S
37	854	181,9	279,5	362,4	0,15	36	29,0	6,1	48,2	0	N
38	854	183,9	282,2	357,4	0,15	39	29,6	6,1	48,9	1,6	S
39	861	185,9	283,8	358,2	0,16	40	29,7	6,6	48,8	1,7	S
40	856	173,8	272,2	351,9	0,12	40	30,5	6,2	46,5	0	S
41	858	192,3	277,0	357,4	0,13	46	30,4	6,8	46,8	0	S
42	852	175,6	276,1	355,3	0,16	37	28,7	6,5	48,9	0	N
43	854	185,3	282,8	358,4	0,15	42	28,8	6,1	50,2	1,6	S
44	855	184,8	282,1	359,0	0,18	42	29,9	5,9	49,0	0,7	S
45	855	183,6	275,0	350,9	0,13	46	29,5	6,3	47,5	0	S
46	854	185,3	279,1	356,1	0,16	37	29,6	5,9	48,1	0	N
47	856	184,6	281,9	354,6	0,15	42	29,5	6,1	49,7	1,7	S
48	853	178,6	278,0	356,6	0,15	37	28,8	5,7	49,7	1,7	N
49	852	178,7	276,0	358,7	0,15	34	28,6	6,1	48,3	0	N
50	857	179,6	268,6	350,4	0,12	43	29,8	5,6	46,6	0	S

Tabela 8. Amostras selecionadas e coletadas no mês de outubro de 2007.

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor de Enxofre / % m/m	Pt. de Fulgor / °C	Aromáticos Totais / % v/v	Aromáticos Polinucleares / % v/v	Nº. de Cetano	Teor de Biodiesel / % v/v	Conform.
		T10% / °C	T50% / °C	T85% / °C							
51	855	163,7	270,8	345,9	0,17	36	29,9	5,3	49,2	0	N
52	856	186,3	281,7	357,7	0,17	45	28,9	6,8	47,5	0	S
53	856	179,3	279,7	355,9	0,15	40	29,7	6,3	48,8	1,7	S
54	855	169,3	271,3	353,8	0,18	43	29,1	6,0	47,0	0	S
55	848	175,5	276,4	358,4	0,16	34	29,3	5,0	47,5	0	N
56	855	177,0	281,1	358,3	0,16	45	29,1	6,3	49,8	1,8	S
57	853	182,5	278,2	358,5	0,18	42	29,6	6,0	48,2	0	S
58	854	175,2	277,6	355,5	0,18	41	30,2	6,1	47,9	0	S
59	849	197,8	260,4	333,2	0,21	60	27,1	4,0	46,1	0,6	S
60	855	182,2	279,6	355,8	0,17	45	29,6	6,7	48,2	0,4	S
61	857	187,8	282,3	361,8	0,18	41	29,5	5,3	48,0	0	S
62	852	174,4	274,5	352,7	0,19	38	28,7	5,8	49,1	0	S
63	855	183,3	273,6	356,2	0,17	43	29,5	6,2	48,1	0	S
64	855	182,3	282,2	362,5	0,15	41	30,2	5,6	48,2	0	S
65	855	185,4	277,0	356,6	0,17	48	30,3	5,1	48,4	0	S
66	854	186,3	282,3	356,3	0,16	42	30,0	5,6	48,4	0	S
67	855	189,7	283,7	354,9	0,17	41	30,5	5,8	48,0	0	S
68	854	185,7	271,0	358,0	0,11	42	30,5	5,3	47,8	0	S
69	853	183,9	279,1	358,3	0,18	37	29,5	5,9	47,7	0	N
70	853	182,3	277,9	354,4	0,18	34	29,2	6,1	48,0	0	N
71	855	192,1	281,4	362,5	0,15	41	29,4	5,7	49,3	1,9	S
72	854	183,4	284,4	364,9	0,16	44	29,0	5,8	48,1	0	S
73	855	185,7	280,7	355,9	0,16	45	29,7	5,6	48,6	1,7	S
74	853	173,6	278,0	352,1	0,15	40	28,1	5,5	50,3	1,6	S
75	852	184,2	272,2	350,5	0,16	40	28,4	6,0	48,3	0	S

Tabela 9. Amostras selecionadas e coletadas no mês de fevereiro de 2008.

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor de Enxofre / % m/m	Pt. de Fulgor / °C	Aromáticos Totais / % v/v	Aromáticos Polinucleares / % v/v	Nº. de Cetano	Teor de Biodiesel / % v/v	Conform.
		T10% / °C	T50% / °C	T85% / °C							
76	857	185,9	284,1	358,7	0,16	57	29,2	5,1	49,6	1,6	S
77	855	193,0	284,7	361,2	0,15	52	28,5	5,0	49,3	1,9	S
78	857	183,6	281,2	357,9	0,15	51	29,5	5,7	48,6	1,2	S
79	854	167,9	274,2	351,9	0,14	42	28,4	5,4	49,0	2,0	S
80	856	180,1	277,6	353,5	0,15	44	30,3	4,2	49,2	1,8	S
81	854	186,9	279,9	355,7	0,14	40	28,1	5,3	49,8	2,1	S
82	855	180,8	280,0	356,2	0,15	46	29,0	5,6	48,8	1,7	S
83	851	187,8	279,5	354,9	0,13	46	29,3	5,5	49,0	1,8	S
84	855	179,8	281,5	358,9	0,17	41	29,1	5,2	48,6	1,8	S
85	856	178,5	281,4	356,7	0,15	43	29,5	5,6	49,1	1,6	S
86	857	189,1	278,7	354,0	0,11	56	28,9	5,3	49,4	2,0	S
87	864	204,4	284,6	359,2	0,11	55	29,5	5,0	49,1	1,9	S
88	854	178,6	277,7	355,1	0,13	49	28,3	4,7	49,2	1,6	S
89	858	165,6	280,5	355,7	0,13	50	28,6	5,7	49,9	1,7	S
90	862	196,8	283,0	357,4	0,10	46	29,5	5,3	49,3	1,7	S
91	854	177,6	277,1	355,0	0,18	52	29,2	6,6	47,9	0	S
92	853	159,5	269,9	339,7	0,12	46	27,3	5,4	49,8	1,9	S
93	851	180,9	275,1	355,1	0,14	54	29,9	6,4	50,4	1,9	S
94	856	171,0	281,6	356,5	0,18	35	28,9	5,7	49,2	1,0	N
95	856	183,4	283,2	360,3	0,19	46	30,0	5,0	49,4	1,9	S
96	857	178,9	281,7	357,1	0,20	46	29,6	5,5	49,3	1,5	S
97	858	187,5	280,5	355,7	0,17	39	29,7	4,8	48,9	1,0	S
98	857	183,1	284,2	358,8	0,18	40	29,1	5,6	50,2	2,1	S
99	858	190,3	284,2	361,0	0,16	46	30,4	5,1	49,2	0,9	S
100	858	191,8	284,9	358,0	0,15	44	29,6	4,8	49,3	1,8	S

Tabela 10. Amostras selecionadas e coletadas no mês de março de 2008.

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor de Enxofre / % m/m	Pt. de Fulgor / °C	Aromáticos Totais / % v/v	Aromáticos Polinucleares / % v/v	Nº. de Cetano	Teor de Biodiesel / % v/v	Conform.
		T10% / °C	T50% / °C	T85% / °C							
101	854	178,6	266,3	352,4	0,16	34	28,4	5,6	48,8	1,6	N
102	858	178,6	276,0	353,5	0,12	44	29,5	3,9	48,7	1,5	S
103	859	183,2	281,1	356,7	0,11	35	30,1	4,3	49,4	1,9	N
104	857	183,3	284,6	360,0	0,18	37	29,6	5,0	49,3	1,8	N
105	850	201,8	271,5	342,2	0,21	52	27,6	4,1	48,7	1,0	N
106	855	182,8	282,4	360,9	0,17	46	29,1	5,7	48,9	1,8	S
107	856	175,7	275,7	359,4	0,12	42	29,0	4,6	49,1	0,6	S
108	856	165,9	267,5	356,2	0,15	41	29,2	4,4	49,0	2,0	S
109	857	177,7	276,3	357,8	0,16	43	28,9	5,4	48,7	1,7	S
110	856	175,9	272,1	354,7	0,13	52	28,0	4,9	48,8	1,9	S
111	850	174,3	273,5	354,9	0,16	37	28,6	6,6	48,9	1,9	N
112	856	178,2	278,7	359,9	0,17	44	28,7	5,7	48,7	1,9	S
113	855	182,7	278,3	353,9	0,15	45	27,7	5,2	48,7	2,0	S
114	857	186,2	285,0	349,8	0,17	43	28,9	5,1	48,8	1,9	S
115	857	180,3	281,8	358,9	0,16	41	29,2	5,0	49,8	1,7	S
116	858	187,4	282,6	356,6	0,15	71	29,1	4,7	48,9	1,5	S
117	853	184,8	279,4	357,8	0,15	54	28,7	6,1	49,4	1,8	S
118	856	175,2	273,2	355,0	0,15	35	29,2	4,1	48,5	2,0	N
119	857	179,2	280,5	357,1	0,17	51	29,8	5,1	49,4	1,9	S
120	855	176,3	276,0	358,4	0,17	36	29,9	5,0	49,7	2,0	N
121	858	189,9	286,4	358,9	0,13	42	29,2	5,0	49,1	1,9	S
122	856	178,1	277,9	357,3	0,14	36	28,5	5,1	49,7	1,9	N
123	855	185,0	278,4	356,0	0,16	34	29,3	5,2	48,4	1,7	N
124	854	181,0	275,0	356,3	0,16	33	29,4	5,4	47,9	1,9	N
125	855	185,8	282,5	359,7	0,16	32	29,0	5,0	48,9	1,7	N

Tabela 11. Amostras selecionadas e coletadas no mês de abril de 2008.

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor de Enxofre / % m/m	Pt. de Fulgor / °C	Aromáticos Totais / % v/v	Aromáticos Polinucleares / % v/v	Nº. de Cetano	Teor de Biodiesel / % v/v	Conform.
		T10% / °C	T50% / °C	T85% / °C							
126	858	187,6	286,8	353,2	0,14	37	29,6	4,6	49,5	1,8	N
127	853	173,7	275,3	356,8	0,13	40	30,0	5,2	49,3	1,9	S
128	856	179,3	278,6	355,7	0,14	49	31,9	5,6	48,8	1,9	S
129	858	185,5	287,0	355,5	0,12	47	31,3	5,4	49,3	1,8	S
130	856	180,9	281,2	360,0	0,11	45	31,5	5,2	47,5	0	S
131	858	181,7	279,3	354,7	0,13	37	30,4	4,8	49,4	1,8	N
132	857	181,9	276,9	353,8	0,14	45	30,0	4,1	49,7	1,9	S
133	856	172,7	276,1	357,6	0,16	51	28,8	5,9	49,8	1,9	S
134	858	166,7	275,3	353,9	0,14	32	29,7	5,0	49,4	1,8	N
135	858	185,1	282,3	353,6	0,13	36	29,6	5,4	49,7	1,8	N
136	860	216,3	298,2	354,8	0,16	54	31,7	6,7	49,5	2,3	S
137	857	180,9	283,5	360,3	0,13	37	30,1	4,9	50,0	1,7	N
138	858	175,3	281,7	355,6	0,12	53	30,8	5,1	49,3	1,7	S
139	859	182,5	287,0	362,0	0,14	44	31,1	5,6	48,9	1,6	S
140	853	183,5	282,5	367,5	0,17	44	30,1	6,5	49,5	1,6	S
141	858	192,5	290,5	357,0	0,14	51	31,7	5,7	49,9	2,0	S
142	852	186,0	275,5	356,0	0,15	40	30,4	5,2	49,8	1,8	S
143	861	189,2	277,7	354,5	0,13	52	30,0	5,0	48,2	1,4	S
144	851	189,2	277,7	354,5	0,13	52	28,1	5,3	48,9	1,9	S
145	859	182,2	281,2	353,7	0,12	51	30,4	5,3	49,5	1,8	S
146	859	182,7	282,3	355,7	0,11	36	30,6	5,1	49,5	1,7	N
147	859	176,7	276,6	347,5	0,11	41	30,6	4,8	49,9	1,8	S
148	857	170,8	275,7	353,4	0,13	43	29,9	5,2	49,6	1,8	S
149	856	173,1	275,8	354,5	0,14	34	29,6	5,0	49,0	1,9	N
150	857	171,2	277,1	352,8	0,13	32	30,5	4,7	48,8	1,8	N

5.2. Seleção da amostra mais complexa

Através de análise por HCA, foram selecionadas na primeira quinzena do mês de abril de 2007, 15 amostras representativas dos agrupamentos e submetidas à análise cromatográfica, inclusive uma mistura de todas elas (*blend*). A **Figura 19** mostra o dendograma obtido com o número de amostras selecionadas de cada agrupamento, enquanto as amostras e as respectivas características físico-químicas encontram-se apresentadas na **Tabela 12**.

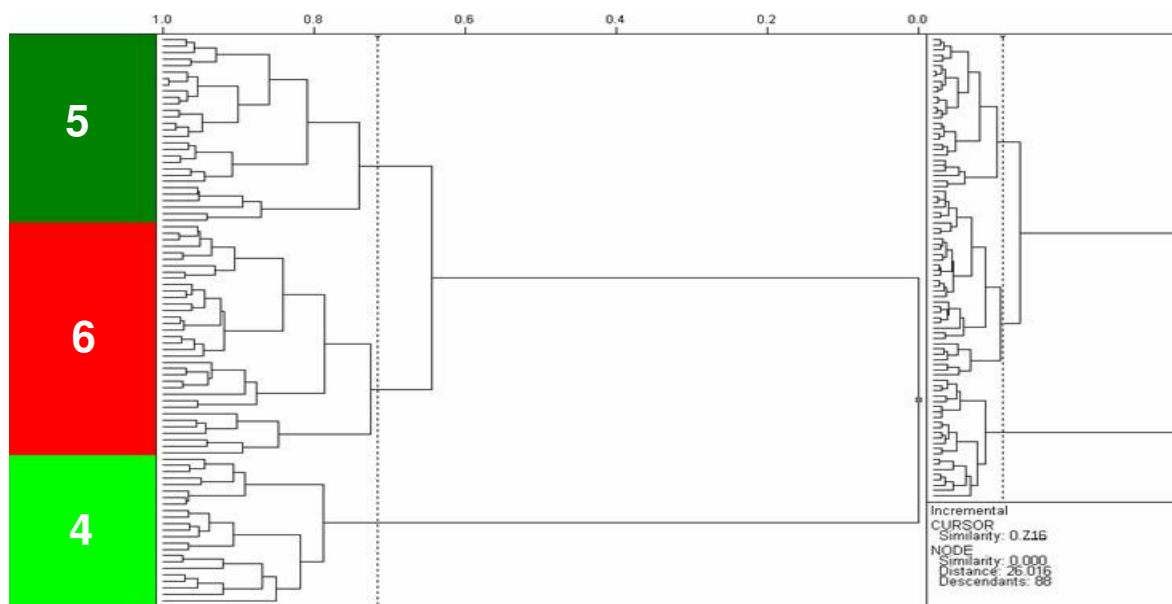


Figura 19. Dendograma com o número de amostras selecionadas em cada agrupamento

Tabela 12. Amostras selecionadas e coletadas no mês de abril de 2007

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor de Enxofre / % m/m	Pt. de Fulgor / °C	Nº de picos
		T10 / °C	T10 / °C	T10 / °C			
1	857	194,9	285,1	361,0	0,16	41	469
2	858	194,8	283,2	360,8	0,17	45	452
3	854	198,8	286,0	357,8	0,17	42	473
4	860	194,2	286,4	362,2	0,18	46	479
5	860	196,1	286,3	360,8	0,16	42	465
6	856	191,5	284,7	360,8	0,16	44	458
7	858	194,1	285,3	365,5	0,18	49	468
8	859	192,1	282,1	357,1	0,16	51	460
9	857	197,4	283,3	361,1	0,16	55	471
10	856	189,2	280,1	351,4	0,14	41	455
11	856	186,9	286,5	363,3	0,17	43	472
12	852	173,1	269,5	349,6	0,13	40	481
13	855	176,2	269,3	348,0	0,15	42	464
14	855	175,7	275,7	352,4	0,15	41	461
15	851	180,3	275,9	360	0,16	42	477
BLEND	858	187,2	281,3	359,8	0,16	45	472

Com os cromatogramas resultantes, foi selecionada a amostra com maior quantidade de picos, no caso a nº 12, e constatou-se um tempo grande de análise (120 minutos) e uma resolução global considerada elevada, em torno de 2,64, principalmente devido aos picos finais do cromatograma atribuídos à eluição de hidrocarbonetos de série homóloga. O *blend* não apresentou maior número de picos porque os compostos presentes em menor concentração podem ter se diluído no restante da matriz do diesel.

Objetivando diminuir o tempo de análise e adequar a resolução cromatográfica, foi realizado aperfeiçoamento da metodologia utilizando um planejamento experimental nas condições apresentadas no item subsequente.

5.3. Planejamento experimental

Para efetuar o planejamento experimental no sistema GC-FID, foram utilizadas as condições cromatográficas do injetor e do detector idênticas às apresentadas no item 4.6. Tal planejamento foi constituído das etapas apresentadas nas **Figuras 20 e 21**.

- *Etapa 01*: Ajuste da vazão, conforme item 5.3.1
- *Etapa 02*: Resoluções Parciais, conforme item 5.3.1
- *Etapa 03*: Aperfeiçoamento das Resoluções Parciais, conforme item 5.3.2
- *Etapa 04*: Ajuste das Taxas de Aquecimento Aperfeiçoadas, conforme item 5.3.2
- *Etapa 05*: Aperfeiçoamento do volume de injeção e razão de *split*, conforme item 5.3.3
- *Etapa 06*: Definição e Avaliação do Método, conforme item 5.3.4

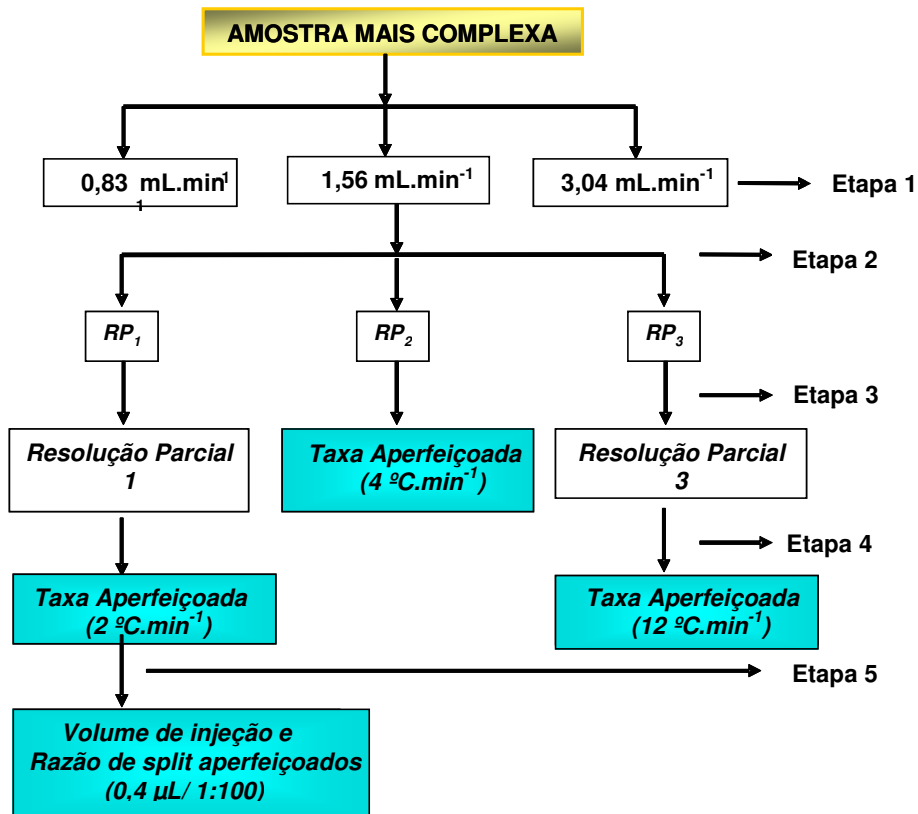


Figura 20. Fluxograma do processo de aperfeiçoamento cromatográfico.

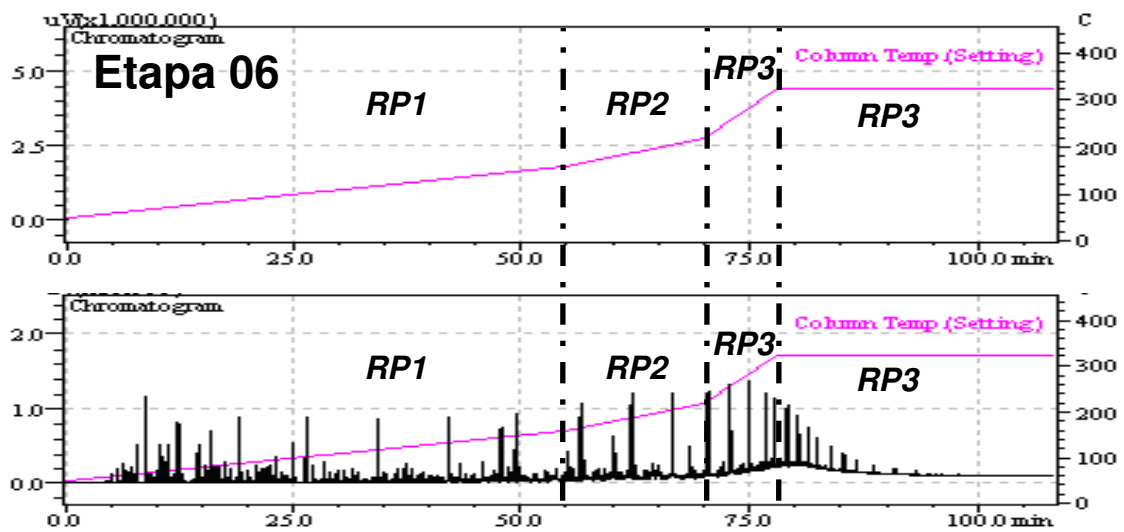


Figura 21. Cromatograma nas condições aperfeiçoadas.

5.3.1. Ajuste da vazão e resoluções parciais

A resolução cromatográfica de uma coluna é uma medida quantitativa da sua habilidade em separar dois analitos. É definida como:

$$R = \frac{2\Delta Z}{W_a + W_b} \quad \text{Equação 24}$$

Em que R é a resolução cromatográfica, ΔZ é a diferença entre os tempos de retenção de dois picos, W_a é a largura da base do pico a e W_b é a largura da base do pico b . Nos cromatogramas obtidos a resolução foi calculado pico a pico, para todos os compostos de óleo diesel.

Inicialmente, o cromatograma da amostra mais complexa obtido nas condições iniciais foi dividido em três faixas: a primeira com uma resolução mais baixa, a segunda com resolução intermediária e a terceira com resolução muito alta, principalmente devido à eluição somente de hidrocarbonetos de série homóloga, com grande intervalo de separação. As resoluções globais e parciais foram calculadas pelo software GCSolutions através de uma análise pico a pico de cada cromatograma gerado, tendo sido obtido o somatório geral e a subsequente média de acordo com o maior número de picos obtidos. Foram obtidos os seguintes resultados mostrados na **Tabela 13**.

Tabela 13. Dados obtidos no cromatograma nas condições iniciais

Vazão / mL.min⁻¹	Tempo / min	Resolução Global	Resolução Parcial			Taxa / °C.min⁻¹	Nº de Picos
			1	2	3		
3,04	140	2,65	1,85	1,90	9,77	2	373

São observados valores muito altos tanto para a resolução global quanto para as resoluções parciais, quando são utilizadas as condições iniciais, além de um tempo de análise muito alto. Neste caso, o intuito de se realizar o aperfeiçoamento das condições cromatográficas é o de adequar a resolução cromatográfica em um tempo menor de corrida, com a detecção do maior número de picos possível, necessários para a previsão das propriedades físico-

químicas. Assim, pretende-se viabilizar a análise cromatográfica em análises de rotina.

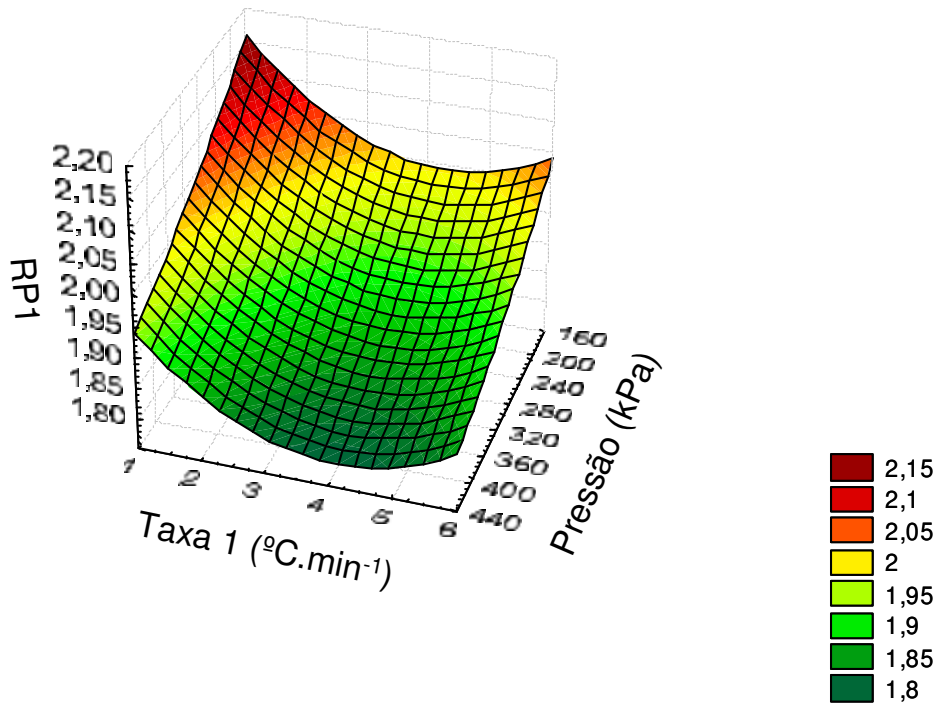
Desta maneira, foi feito um planejamento experimental com a utilização de duas variáveis: vazão do gás de arraste e rampas de aquecimento, na qual foram dispostas em três níveis para ambas as variáveis: vazões de 0,83, 1,56 e 3,04 mL.min⁻¹ (pressões na cabeça da coluna de 200, 300 e 400 kPa) e taxas de aquecimento de i) 2, 3 e 5 °C. min⁻¹, ii) 2, 4 e 6 °C. min⁻¹ e iii) 2, 7 e 10 °C. min⁻¹, conforme mostra a **Tabela 14**.

Tabela 14. Valores de resoluções e número de picos para os cromatogramas do planejamento fatorial

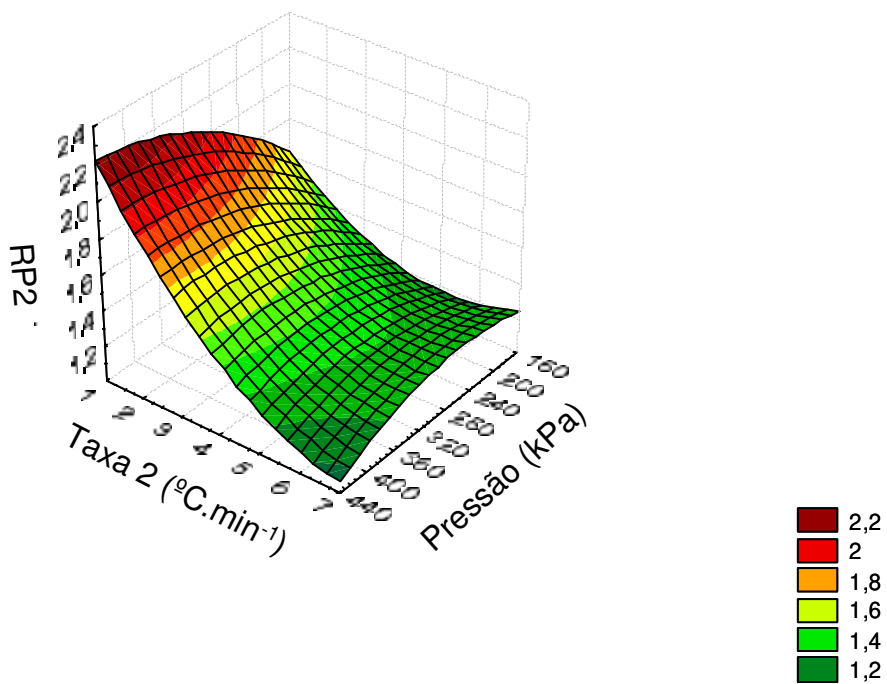
Pressão / kPa	Taxas / °C.min⁻¹			Resoluções Parciais			Resolução Global	Nº de picos
	1	2	3	1	2	3		
200	2	2	2	2,05	1,57	5,71	2,49	364
	3	4	7	1,94	1,28	2,57	1,97	351
	5	6	10	1,99	1,24	2,15	1,87	300
300	2	2	2	1,99	1,78	7,17	2,60	390
	3	4	7	1,87	1,41	3,30	2,12	397
	5	6	10	1,93	1,28	2,38	1,93	363
400	2	2	2	1,85	1,90	9,77	2,65	373
	3	4	7	1,86	1,44	3,33	2,11	384
	5	6	10	1,82	1,20	2,40	1,84	383

Vale a pena destacar que as taxas de aquecimento foram estabelecidas de forma crescente durante a análise cromatográfica, pois inicialmente há um maior número de picos sendo eluídos, enquanto que no final da corrida são eluídos poucos compostos (hidrocarbonetos de série homóloga).

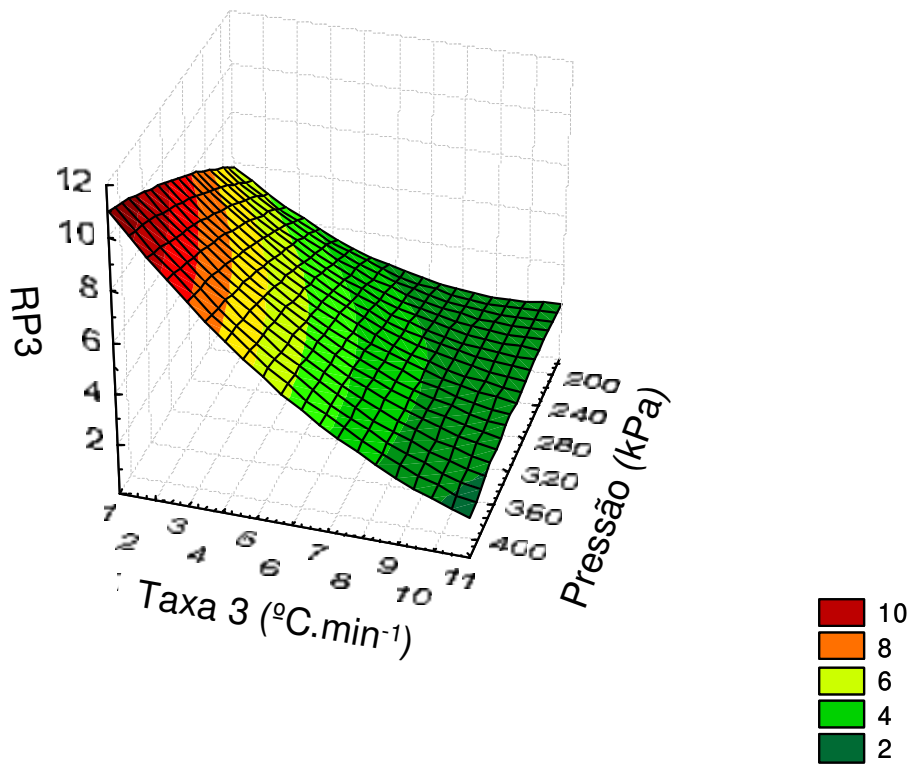
Dos dados apresentados na tabela anterior, foi promovida a análise das superfícies de resposta, apresentadas nos **Gráficos 3 a 8**.



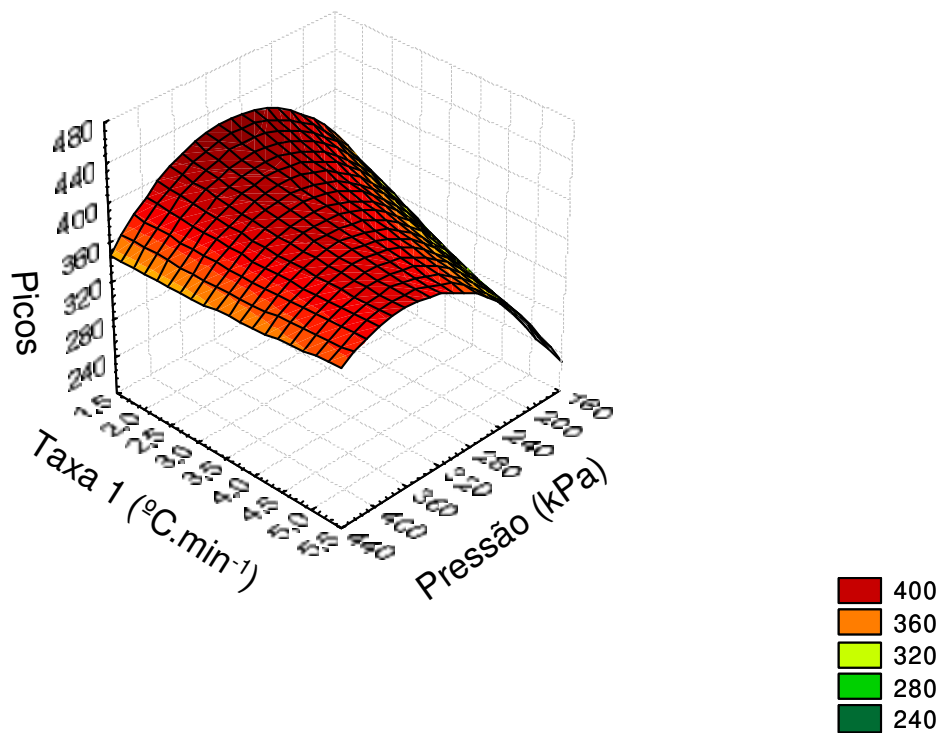
Gráficos 3. Superfície de resposta da resolução parcial 1 observada nos cromatogramas.



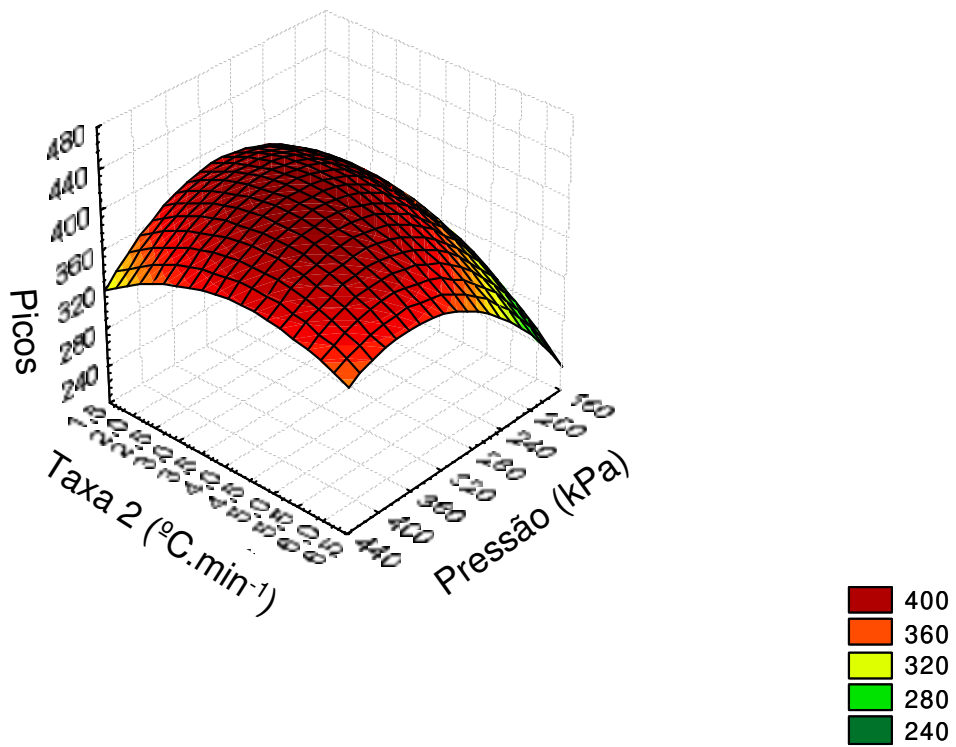
Gráficos 4. Superfície de resposta da resolução parcial 2 observada nos cromatogramas.



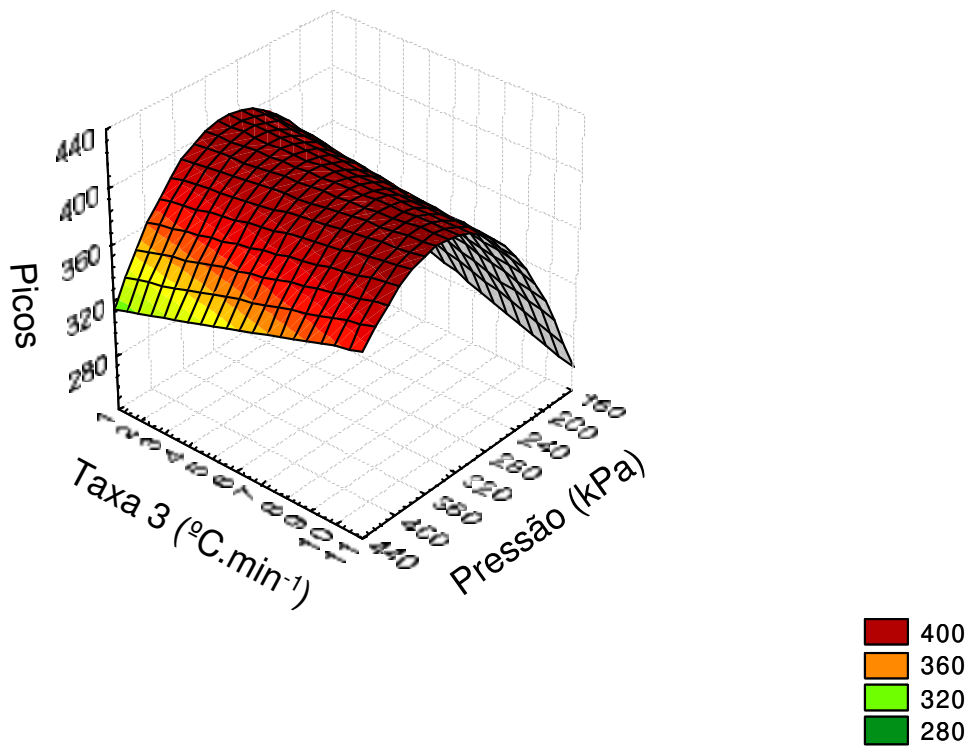
Gráficos 5. Superfície de resposta da resolução parcial 3 observada nos cromatogramas.



Gráficos 6. Superfície de resposta para número de picos observados na primeira parte dos cromatogramas.



Gráficos 7. Superfície de resposta para número de picos observados na segunda parte dos cromatogramas.



Gráficos 8. Superfície de resposta para número de picos observados na terceira parte dos cromatogramas.

5.3.2. Otimização das resoluções parciais

Para as três faixas em que foram divididos os cromatogramas com diferentes taxas de aquecimento, foram observados valores de resoluções parciais muito grandes, entre 1,20 e 9,77 enquanto a resolução global variou de 1,84 a 2,65.

Pela observação dos resultados obtidos nos gráficos, foi feita a opção de aperfeiçoar as resoluções parciais em três etapas:

a) Resolução parcial 1

No gráfico 3 pode ser observado que a resolução parcial é máxima para taxas de aquecimento em torno de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, diminui até valores próximos de $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e volta a aumentar, tendo um máximo ao redor de $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Isso pode estar ocorrendo porque com o aumento da taxa de aquecimento e também da vazão os picos se aproximam até um ponto em que ocorre coeluição, momento em que a separação entre os picos coeluídos e um pico adjacente se torna maior, aumentando conseqüentemente os valores da resolução parcial. Desta forma, a opção foi de realizar estudos com valores menores que $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e maiores que $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para confirmar tal comportamento. (1 e $7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

b) Resolução parcial 2

No gráfico 4, foi observado que a resolução parcial assume valores maiores para taxas de aquecimentos menores e decresce com o aumento destas. Para valores maiores que $7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, há uma tendência da resolução assumir valores maiores novamente, provavelmente devido a coeluição entre picos. Desta forma, para esta faixa de picos foi atribuída uma taxa de aquecimento de $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para evitar o problema da coeluição e mesmo com um mínimo na resolução, seus valores se tornam pouco maiores que 1,5, adequados para a análise cromatográfica.

c) Resolução parcial 3

No gráfico 5, é observado o mesmo comportamento: diminuição da resolução quando são utilizadas taxas de aquecimento maiores. Desta forma, foram realizados estudos com taxas de aquecimento ainda maiores (12 e 15 °C.min⁻¹), já que ainda assim a resolução se demonstra pouco maior que 1,5.

Foi definida a vazão de 1,56 mL.min⁻¹ para o gás de arraste (300kPa) neste método, valor em que, juntamente com os valores a serem definidos para as rampas de aquecimento, fornecerão resoluções parciais adequadas para a análise das amostras de óleo diesel, além de se observar a maior detecção de picos, conforme mostram os **Gráficos 6, 7 e 8**.

Com as considerações observadas neste subitem, foram realizados dois novos experimentos, planejados de acordo com a **Tabela 15**:

Tabela 15. Planejamento do aperfeiçoamento das resoluções parciais

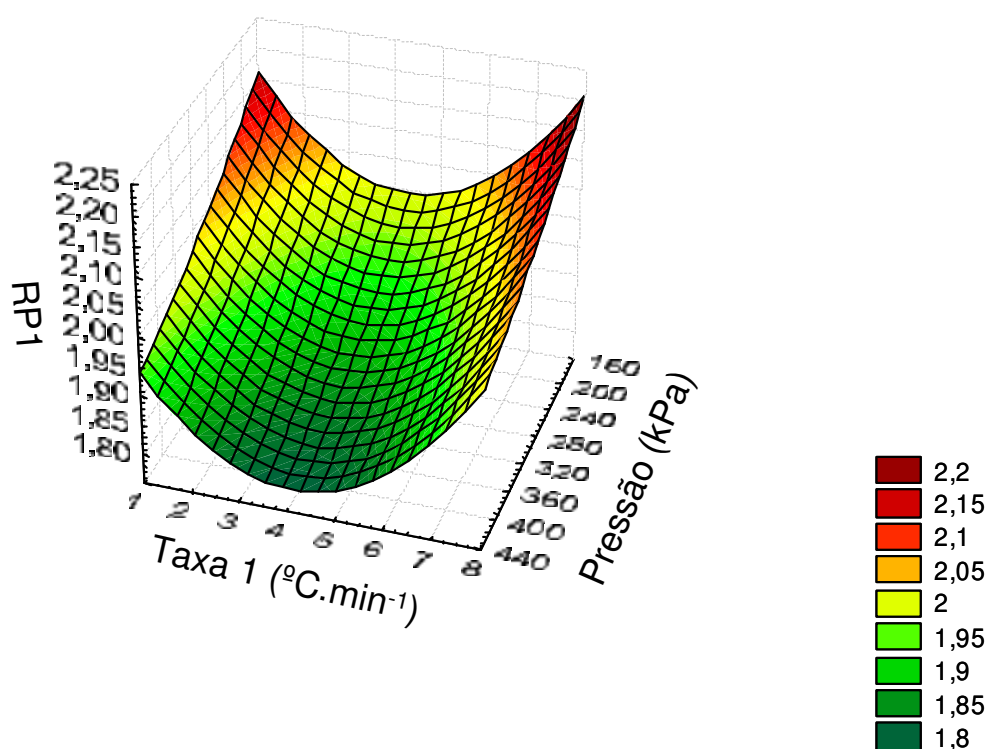
Experimento	Taxas de Aquecimento (°C.min⁻¹)		
	1	2	3
01	1	4	12
02	7		15

Os resultados obtidos nestes experimentos e em experimentos anteriores são mostrados na **Tabela 16** sendo as superfícies de resposta mostradas nos **Gráficos 9 e 10**.

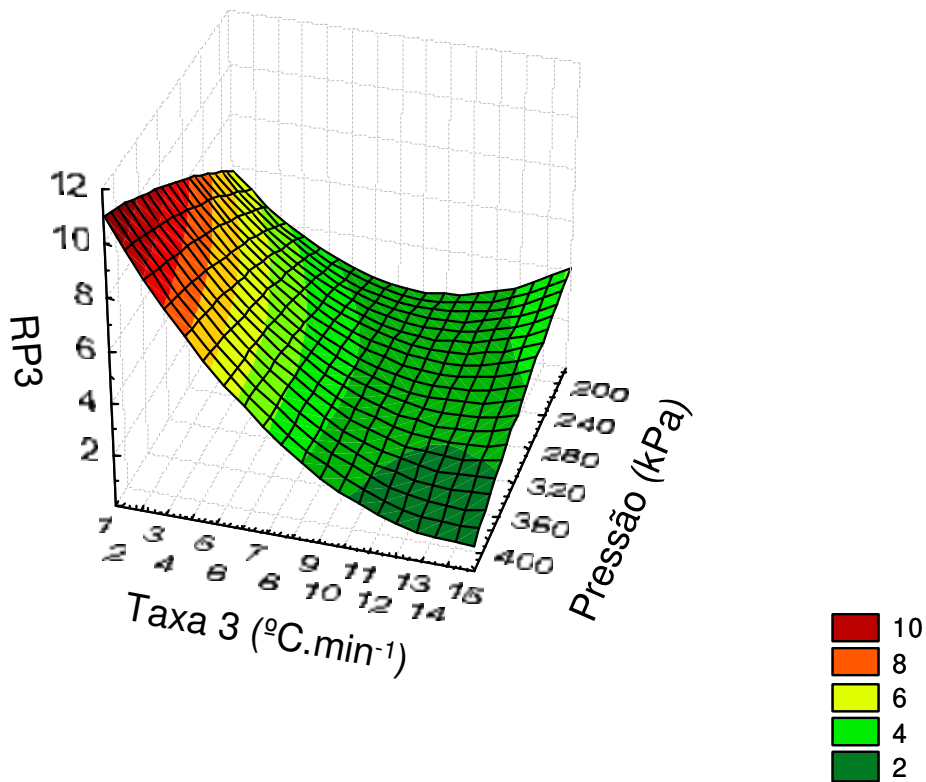
Os **Gráficos 11 e 12** mostram as superfícies de resposta relacionando o número de picos em função das taxas de aquecimento e a pressão na cabeça da coluna do gás de arraste.

Tabela 16. Resultado do aperfeiçoamento das resoluções parciais

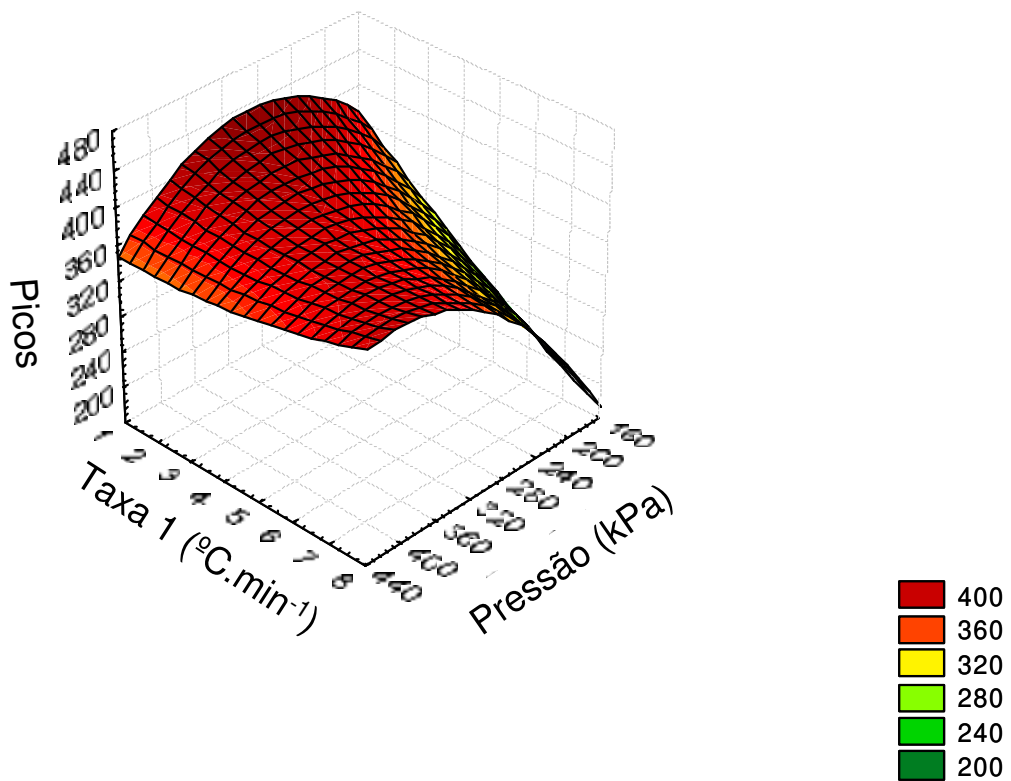
Pressão (kPa)	Taxas ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)			Resoluções Parciais			Resolução Global	Nº de picos
	1	2	3	1	2	3		
200	2	2	2	2,05	1,57	5,71	2,49	364
	3	4	7	1,94	1,28	2,57	1,97	351
	5	6	10	1,99	1,24	2,15	1,87	300
300	1	4	12	2,09	1,82	3,09	2,30	433
	2	2	2	1,99	1,78	7,17	2,60	390
	3	4	7	1,87	1,41	3,30	2,12	397
	5	6	10	1,93	1,28	2,38	1,93	363
	7	4	15	1,97	1,18	2,72	1,87	362
400	2	2	2	1,85	1,90	9,77	2,65	373
	3	4	7	1,86	1,44	3,33	2,11	384
	5	6	10	1,82	1,20	2,40	1,84	383



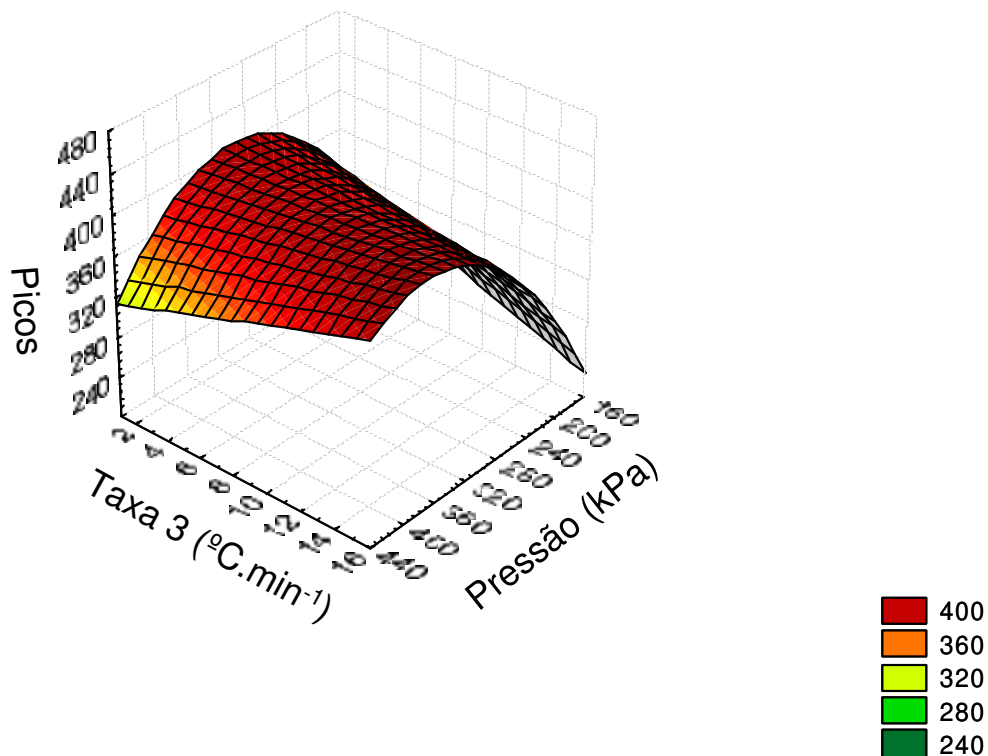
Gráficos 9. Superfície de resposta do aperfeiçoamento da resolução parcial 1 observada nos cromatogramas.



Gráficos 10. Superfície de resposta do aperfeiçoamento da resolução parcial 3 observada nos cromatogramas.



Gráficos 11. Superfície de resposta para o número de picos observados na primeira parte dos cromatogramas.



Gráficos 12. Superfície de resposta para o número de picos observados na terceira parte dos cromatogramas.

Através das superfícies de resposta obtidas com as novas condições de taxas de aquecimento e vazão estabelecidas, foi observado que a tendência da resposta das resoluções parciais é confirmada: seus valores diminuem com o aumento da rampa de aquecimento até um certo ponto onde certamente os picos coeluem e a resolução começa a aumentar.

Observando, agora, as superfícies de resposta obtidas para as resoluções parciais e para o número de picos, foi estabelecida a primeira taxa de aquecimento em $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e a terceira em $12\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pois para estes valores as respectivas resoluções parciais são satisfatórias e há uma grande capacidade do sistema cromatográfico para detectar os hidrocarbonetos presentes do óleo diesel.

5.3.3. Aperfeiçoamento do volume de injeção e da razão de Split

Realizou-se um planejamento experimental com duas variáveis: volume de injeção e razão de *Split*, que foram dispostas em três níveis para ambas as

variáveis: 0,3, 0,6 e 1,0 μ L para volume de injeção e 1:100, 1:150 e 1:250 para razão do “Split”.

A partir dos cromatogramas obtidos, foram calculadas as resoluções globais (**Tabela 17**) e foram elaboradas as superfícies de respostas, tanto para as resoluções globais como para o número de picos conforme **Gráficos 13** e **14**.

Tabela 17. Planejamento experimental para otimização do volume de injeção e razão de *Split*

<i>Volume / μL</i>	<i>Razão de Split</i>	<i>Resolução Global</i>	<i>Nº de picos</i>
0,3	1:100	1,98	431
	1:150	2,45	345
	1:250	3,63	237
0,6	1:100	1,67	522
	1:150	1,80	479
	1:250	2,22	368
1,0	1:100	1,52	581
	1:150	1,60	543
	1:250	1,84	467

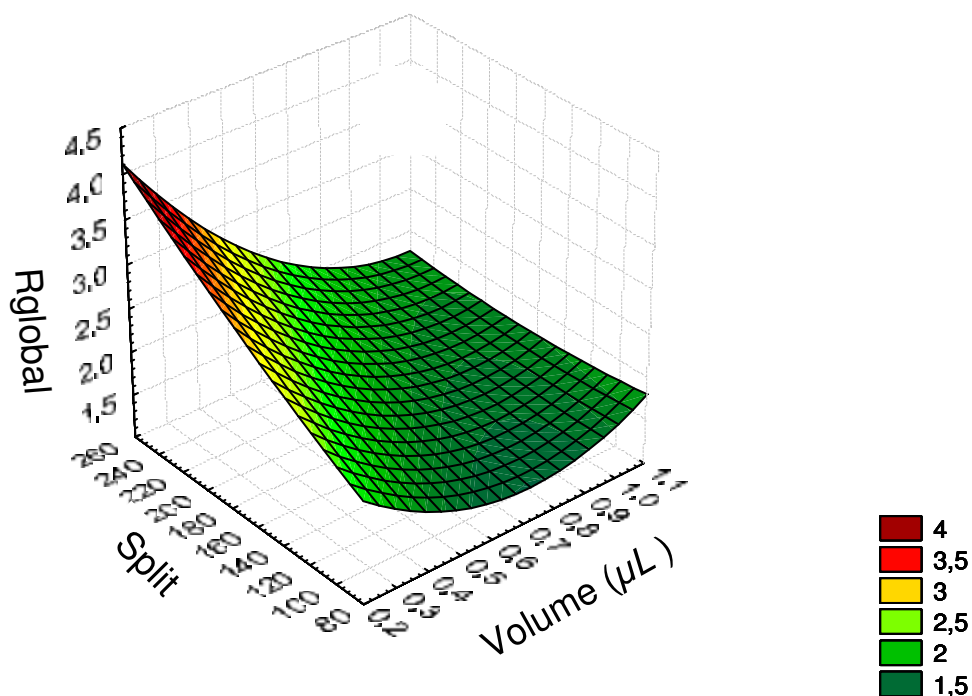


Gráfico 13. Superfície de resposta para a resolução global.

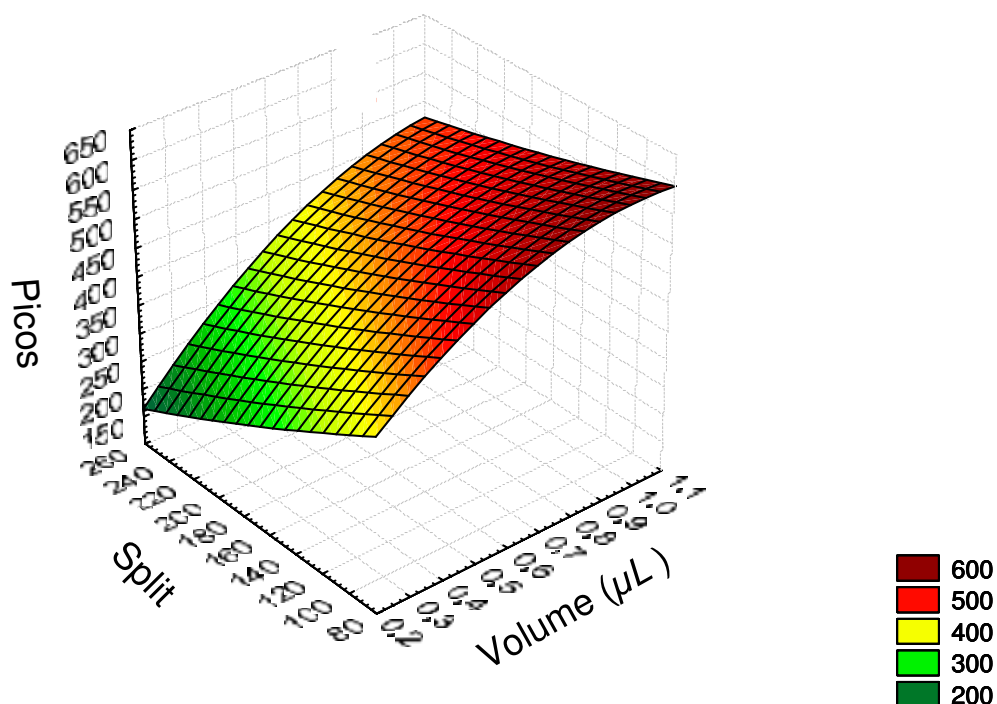


Gráfico 14. Superfície de resposta para o nº de picos.

Foi escolhido um volume de 0,4 μL e razão de “*Split*” de 1:100 pois observando as superfícies de resposta, nessas condições é garantido um grande número de picos detectados e ao mesmo tempo é evitada a saturação da coluna pela injeção de grandes quantidades de amostra, aumentando a vida útil do sistema cromatográfico.

5.3.4. Definição do Método

Atribuídos os valores ótimos para a vazão e taxas de aquecimento, conforme itens 5.3.1 e 5.3.2, e definidas o volume de injeção e razão de “*Split*”, conforme item 5.3.3, foi estabelecido um método aperfeiçoado. Este método está definido na **Tabela 18** e **Figura 22**, havendo a identificação de 481 picos para um tempo total de análise de 108 min.

Tabela 18. Condições cromatográficas do método aperfeiçoado.

Injetor			
Temperatura (°C)	300		
Lavagem da Seringa com Acetona	3		
Volume de Injeção (µL)	0,4		
Forno da coluna			
Gás de arraste	He		
Pressão (kPa)	300		
Razão do <i>Split</i>	1:100		
Temperatura da coluna			
Temperatura (°C)	Taxa (°C.min ⁻¹)	Permanência (min)	Total (min)
50	2,0	-	55
160	4,0	-	70
220	12,0	-	78,3
320	-	30	108,3
Detector			
Temperatura (°C)	300		

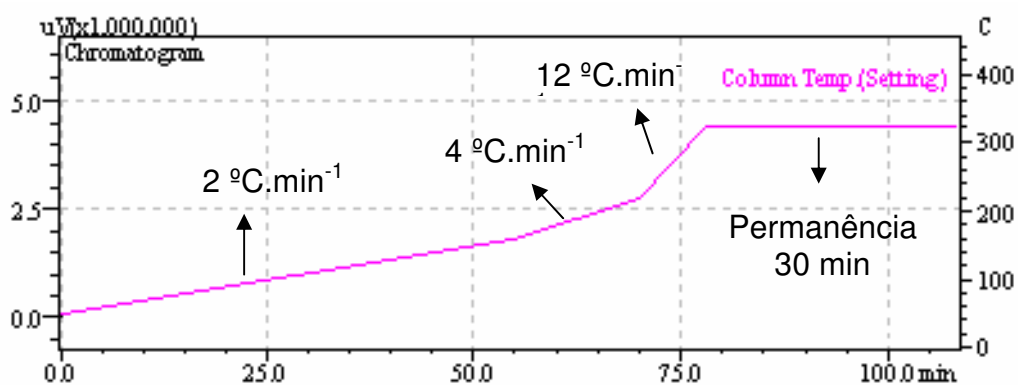


Figura 22. Etapas da condição cromatográfica do método aperfeiçoado

A **Tabela 19** mostra a comparação entre os parâmetros cromatográficos antes de após a do método original:

Tabela 19. Comparação entre os parâmetros cromatográficos antes e depois da otimização

Metodologia	Fluxo (kPa)	Tempo (min)	Resolução Global	Resolução Parcial			Nº de Picos
				1	2	3	
Antes	400	140	2,65	1,85	1,90	9,77	373
Otimizada	300	108,33	1,79	1,75	1,84	2,3	481

Portanto, o método aperfeiçoado possibilitou a utilização de uma vazão de gás de arraste menor, resoluções aceitáveis, maior número de picos e em menor tempo, com relação às condições iniciais utilizadas em etapa anterior ao planejamento experimental.

5.4. Validação do método cromatográfico GC-FID

Para a validação do método foram selecionados seis padrões de parafinas leves, intermediárias e pesadas, representativos das três faixas selecionadas para a validação do método cromatográfico. Foram eles: o dodecano (C_{12}), tetradecano (C_{14}), hexadecano (C_{16}), octadecano (C_{18}), docosano (C_{22}) e triacontano (C_{30}).

O critério de seleção para as parafinas se deve ao fato de cada um deles eluir em uma faixa das taxas de aquecimento da corrida cromatográfica, além de constituírem a classe de hidrocarbonetos predominante na matriz de óleo diesel.

A **Figura 23** mostra um cromatograma representando a eluição das seis parafinas utilizadas para a validação do método.

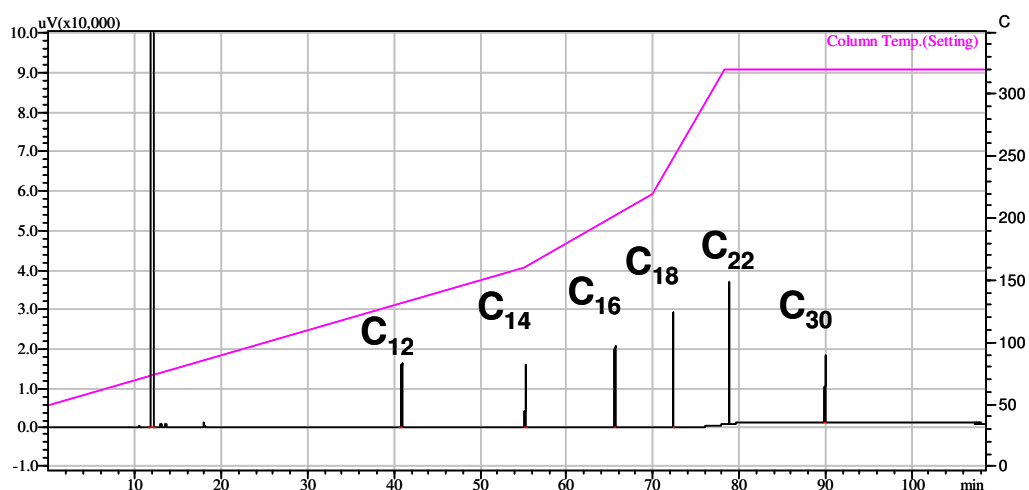


Figura 23. Cromatograma representando e eluição das parafinas.

Foi preparada uma solução com a mistura de todos os padrões em isooctano na concentração de 2 % (m/m) para cada parafina e, por diluições sucessivas, concentrações de 1, 0,5, 0,1 e 0,02 % (m/m).

A seguir, foram realizados experimentos visando determinar as principais figuras de mérito da validação do método desenvolvido como segue:

Linearidade: A linearidade do método foi determinada através da análise de cinco concentrações diferentes da mistura de avaliação do sistema, injetadas em triplicata (**Item 4.10**). Foi estudada a linearidade de todos os padrões presentes na mistura, e as curvas analíticas resultantes com seu coeficiente de correlação encontram-se apresentadas na **Figura 24**. Verifica-se que as linearidades para todos componentes são satisfatórias no intervalo de concentração estudado, já que estas se adequam ao critério mínimo aceitável para o coeficiente de correlação r de 0,99 [40, 41].

Intervalo: Pode-se inferir que através dos valores obtidos para as curvas analíticas de linearidade da **Figura 24** que o método apresenta aplicação para os hidrocarbonetos avaliados no intervalo de 0,02 a 2 % (m/m).

Sensibilidade: Através das curvas analíticas presentes na **Figura 25** e os coeficientes angulares das equações das curvas analíticas da **Figura 24**, foi avaliada a sensibilidade cromatográfica para cada hidrocarboneto, já que quanto maior a sua inclinação mais sensível é o método. Nota-se que a sensibilidade é muito semelhante para todos os alcanos, pois além de o detector FID ser bastante sensível a moléculas orgânicas, os padrões utilizados possuem baixa volatilidade.

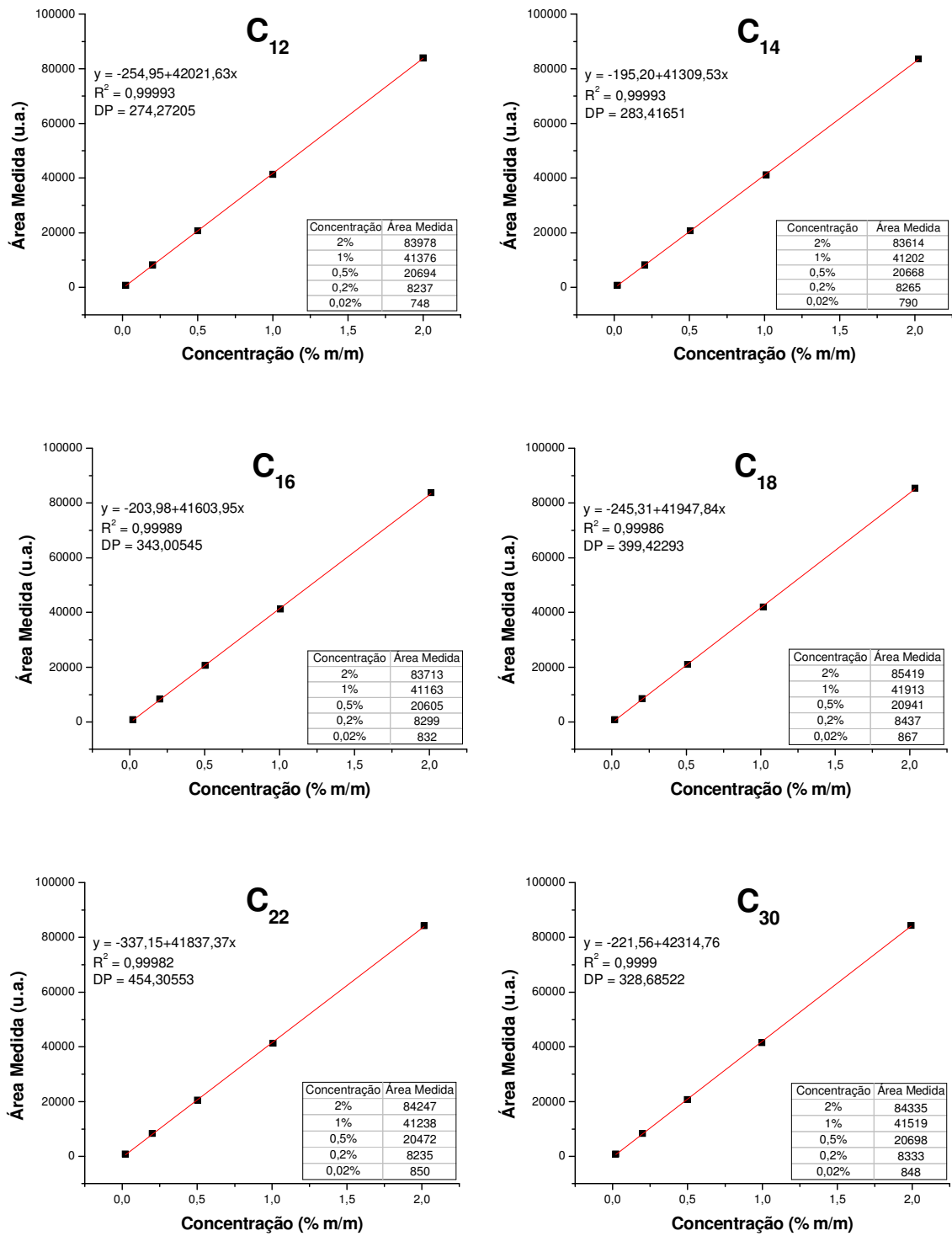


Figura 24. Curvas analíticas para avaliação da linearidade do método desenvolvido utilizando os padrões: C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₂ e C₃₀.

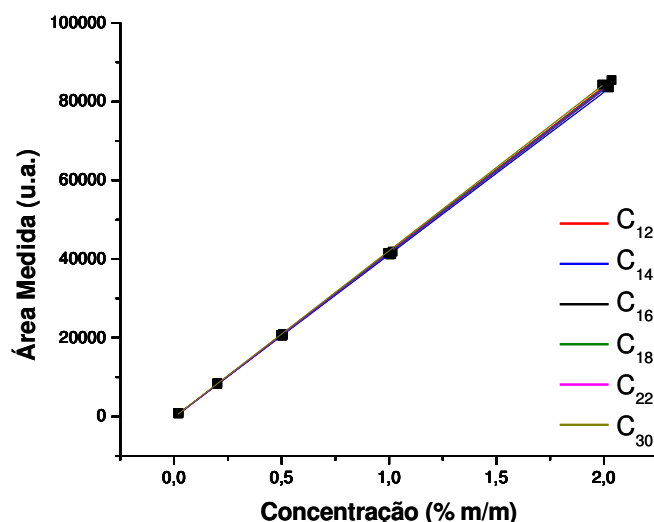


Figura 25. Curvas analíticas para verificação da sensibilidade do método desenvolvido.

Precisão: A precisão instrumental foi determinada em termos de repetitividade, que é expressa pela estimativa do coeficiente de variância (CV) das áreas dos padrões após três injeções em triplicata de três diferentes concentrações abrangendo a faixa de aplicação do método. Os resultados de precisão obtidos (**Tabela 20**) para as concentrações estudadas são considerados bons, uma vez que estão dentro do limite aceito pelo roteiro de validação em métodos cromatográficos, no qual a precisão de $\pm 15\%$. [39-41].

Tabela 20. Valores de precisão obtidos para os hidrocarbonetos.

Hidrocarbonetos	Concentração					Precisão (%)
	CV 2%	CV 1%	CV 0,5%	CV 0,2%	CV 0,02%	
C ₁₂	0,621	1,422	1,282	1,147	3,811	1,904
C ₁₄	0,737	1,548	1,301	1,099	0,311	0,783
C ₁₆	0,857	1,555	1,210	1,365	1,072	1,046
C ₁₈	1,043	1,493	1,240	1,314	1,712	1,331
C ₂₂	1,650	1,451	1,155	1,472	1,779	1,527
C ₃₀	2,943	1,520	0,719	1,449	1,544	1,735

Exatidão: A exatidão não foi determinada no método desenvolvido pois não há padrão de referência certificado para o óleo diesel ou alguma matriz de diesel sem os compostos utilizados como padrões na validação para a realização de ensaios de recuperação.

Limite de Detecção e Quantificação: Na **Tabela 21**, encontram-se os valores de limite de detecção (LD), calculados usando 3 vezes a razão sinal/ruído, e que são menores ou iguais a 0,02 % (m/m), e os de limite de quantificação (LQ), calculados usando 10 vezes a razão sinal/ruído, os quais são menores ou iguais a 0,060 % (m/m) . Observa-se que como os hidrocarbonetos pertencem a mesma classe possuem LD e LQ semelhantes, pois quando são submetidos às mesmas condições de análise eles apresentam o mesmo comportamento, em termos de ionização e fatores de respostas muito próximos.

Tabela 21. Limites de detecção e quantificação obtidos para os hidrocarbonetos.

Hidrocarbonetos	LD [% (m/m)]	LQ [% (m/m)]
C12	0,013	0,039
C14	0,013	0,039
C16	0,016	0,048
C18	0,019	0,057
C22	0,020	0,060
C30	0,015	0,045

5.5. Estabilidade das amostras

Entre a coleta de uma amostra e suas análises havia um intervalo de aproximadamente 15 dias, sendo que neste período elas eram armazenadas em freezer com temperaturas entre 13 e 18 °C negativos até a realização das análises. Com a finalidade de verificar a estabilidade das amostras armazenadas durante esse período foi adquirida uma amostra direto da bomba de um posto revendedor de combustível e realizados todos os ensaios (parâmetros físico-químicos, GC-FID e IROX Diesel) imediatamente após a coleta, 30 e 60 dias após a coleta, todos em triplicata. As **Figuras 26 a 31** apresentam os cromatogramas sobrepostos referentes às três datas de avaliação da estabilidade da amostra e a **Tabela 22** apresenta os erros obtidos para os parâmetros físico-químicos determinados pelos ensaios normalizados e por infravermelho.

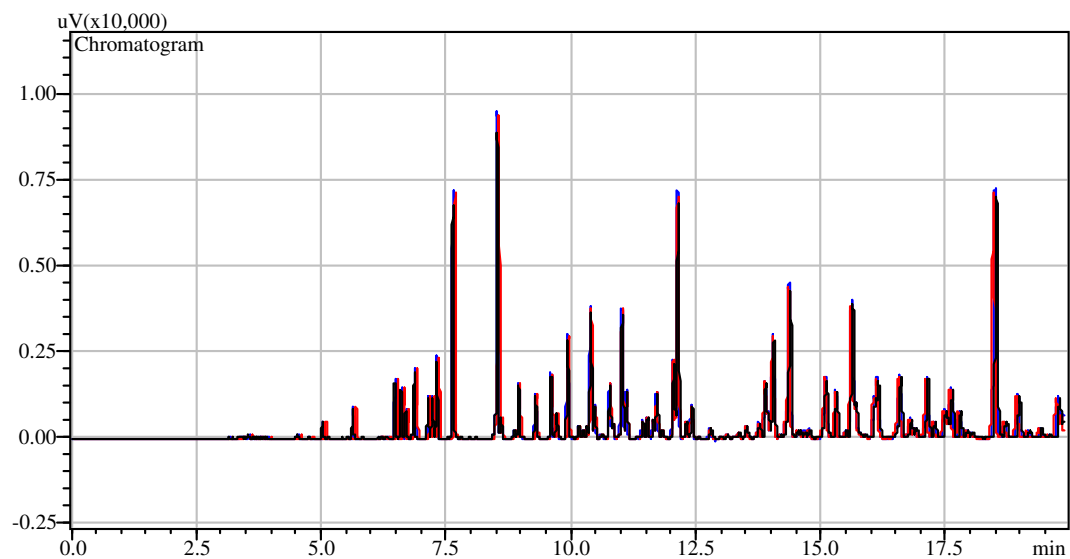


Figura 26. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 0 a 20 minutos.

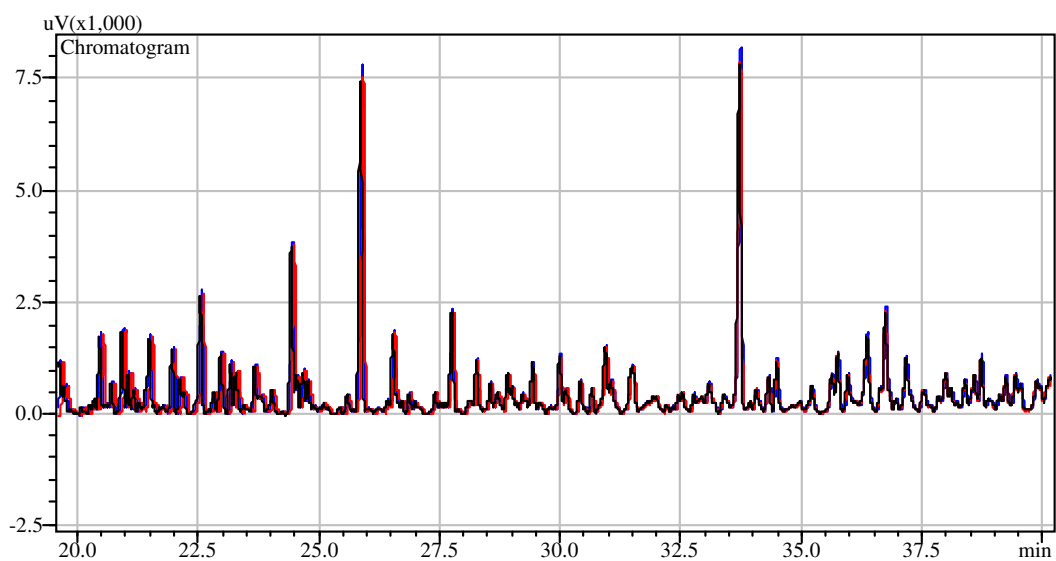


Figura 27. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 20 a 40 minutos.

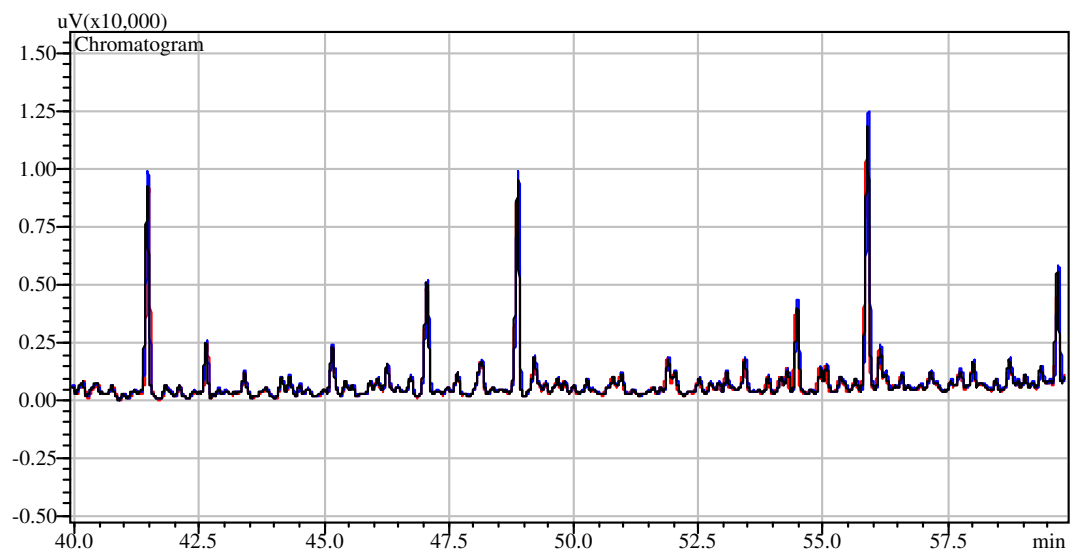


Figura 28. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 40 a 60 minutos.

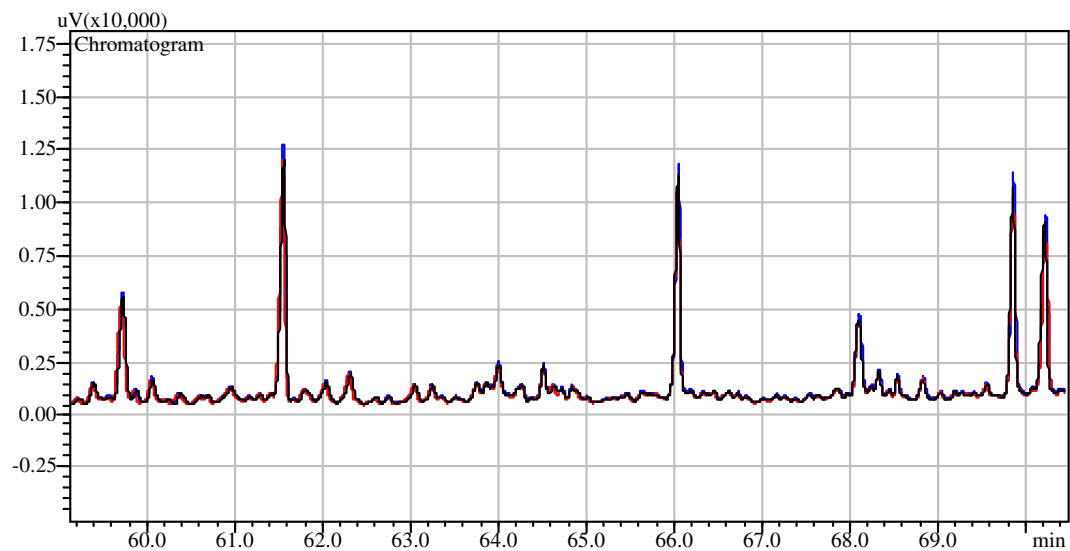


Figura 29. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 60 a 70 minutos.

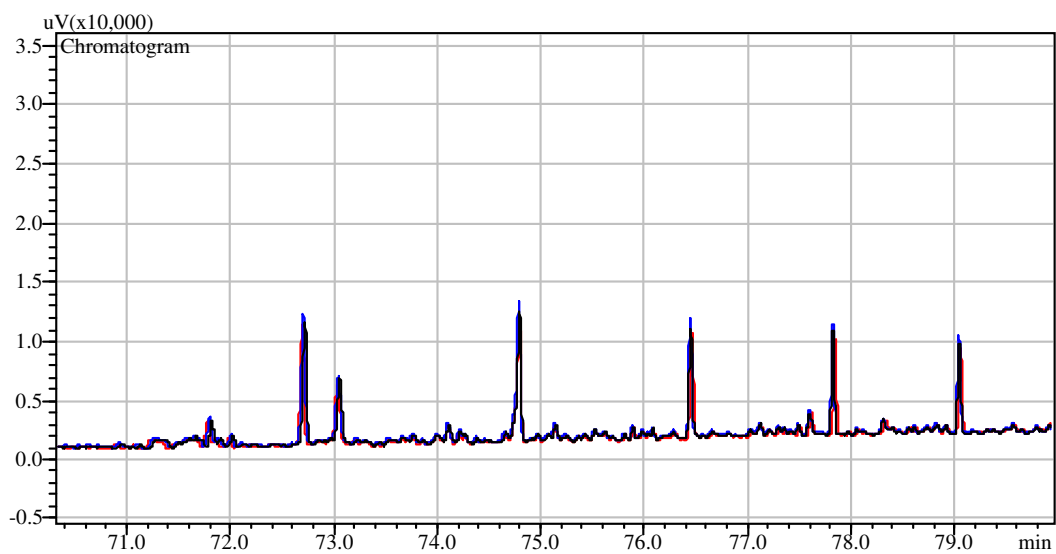


Figura 30. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 70 a 80 minutos.

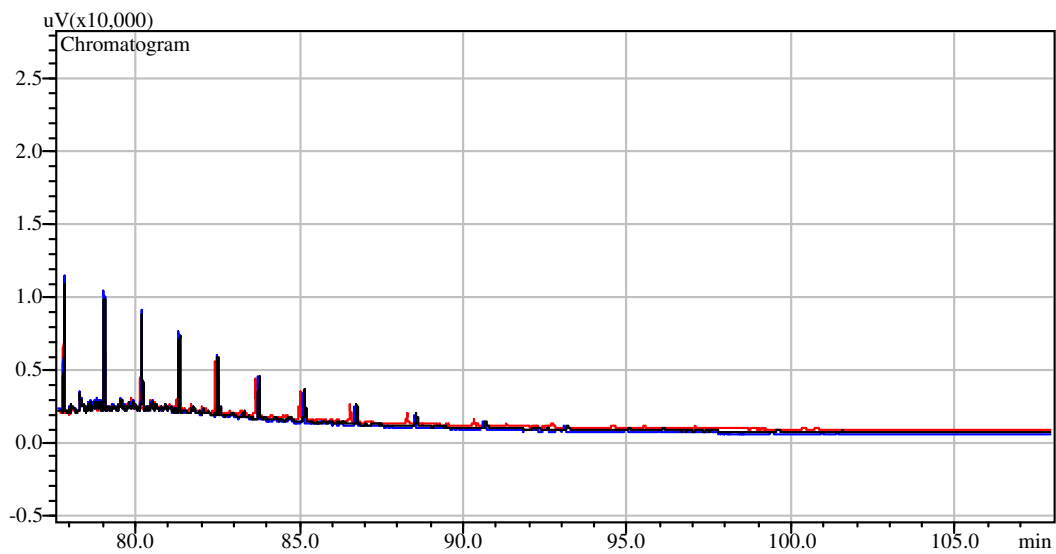


Figura 31. Cromatogramas da mesma amostra imediatamente após a coleta e após 30 e 60 dias de armazenamento em “freezer”, realizados em triplicata, de 75 a 108 minutos.

Tabela 22. Parâmetros físico-químicos da amostra adquirida, realizados em triplicata

	<i>Imediatamente após a coleta</i>	<i>30 dias</i>	<i>60 dias</i>	<i>Erro (%)</i>
<i>Massa Específica</i>	0,8573	0,8573	0,8574	0,007
<i>T10%</i>	183,2	182,9	182,4	0,221
<i>T50%</i>	278,7	277	278,8	0,367
<i>T85%</i>	358,5	356,7	357,2	0,260
<i>Teor de Enxofre</i>	0,18	0,17	0,17	3,331
<i>Pt. de Fulgor</i>	40	39	41	2,500
<i>Aromáticos Totais</i>	28,4	29,9	29,3	2,586
<i>Pol. Arom. Totais</i>	6,2	5,8	5,8	3,892
<i>Nº de Cetano</i>	47,7	48,6	47,6	1,148
<i>Biodiesel</i>	1,9	1,9	1,8	3,092

Através dos cromatogramas e dos parâmetros físico-químicos obtidos, constata-se que não houve consideráveis variações na composição da amostra durante 30 e 60 dias armazenadas no freezer. Pode-se afirmar que no intervalo entre a coleta e as análises das amostras, estas se mantiveram estáveis quanto a sua composição química, fator relevante para execução deste projeto.

Para verificar se havia perda dos compostos mais voláteis, com possíveis alterações na composição da amostra no início da análise, os picos dos compostos eluídos nos primeiros 19 minutos foram monitorados. O resultado da variação das áreas dos compostos para as análises no dia em que foi coletada a amostra e após 10 meses constam na **Tabela 23**.

Tabela 23. Variação das áreas dos picos cromatográficos dos compostos em função do tempo

T _r	Dia da coleta	Após 10 meses	Média dos períodos	DP	DPr	Erro (%)
	Média das áreas	Média das áreas				
4,7	866,7	854,5	860,6	8,6	0,010	1,0
4,9	636,6	635,2	635,9	1,0	0,002	0,2
5,2	2211,6	2084,5	2148,1	89,8	0,042	4,2
5,8	3646,9	3639,4	3643,2	5,3	0,001	0,1
6,4	1056,3	1017,7	1037,0	27,3	0,026	2,6
6,7	5172,2	5178,7	5175,4	4,6	0,001	0,1
6,8	2497,7	2475,4	2486,5	15,8	0,006	0,6
6,9	1386,6	1378,6	1382,6	5,6	0,004	0,4
7,1	4217,9	4222,6	4220,2	3,3	0,001	0,1
7,4	2558,9	2548,9	2553,9	7,1	0,003	0,3
7,5	2775,2	2743,7	2759,4	22,2	0,008	0,8
7,6	4622,5	4622,7	4622,6	0,2	0,000	0,0
7,9	11183,4	11222,6	11203,0	27,7	0,002	0,2
8,8	28785,6	28969,6	28877,6	130,1	0,005	0,5
8,9	1950,6	1994,8	1972,7	31,3	0,016	1,6
9,2	737,5	732,1	734,8	3,8	0,005	0,5
9,3	4037,4	4060,6	4049,0	16,4	0,004	0,4
9,6	3727,8	3743,4	3735,6	11,0	0,003	0,3
9,9	4703,2	4729,7	4716,5	18,8	0,004	0,4
10,0	1474,4	1472,0	1473,2	1,7	0,001	0,1
10,3	13398,8	13409,1	13403,9	7,3	0,001	0,1
10,5	1027,5	1111,0	1069,2	59,1	0,055	5,5
10,7	1233,5	1316,7	1275,1	58,8	0,046	4,6
10,7	9849,5	9926,3	9887,9	54,3	0,005	0,5
10,8	2463,7	2514,4	2489,0	35,9	0,014	1,4
11,0	631,7	637,6	634,6	4,2	0,007	0,7
11,1	5059,4	5181,0	5120,2	86,0	0,017	1,7
11,2	1416,6	1355,1	1385,9	43,5	0,031	3,1
11,4	16102,1	16172,4	16137,2	49,7	0,003	0,3
11,5	6067,7	6194,3	6131,0	89,5	0,015	1,5
11,8	2452,6	2334,6	2393,6	83,5	0,035	3,5
11,9	1913,0	1814,7	1863,8	69,5	0,037	3,7
12,0	1732,9	1710,7	1721,8	15,7	0,009	0,9
12,1	4024,8	4015,2	4020,0	6,8	0,002	0,2
12,2	1112,7	1060,5	1086,6	36,9	0,034	3,4
12,4	9368,6	9495,9	9432,3	90,0	0,010	1,0
12,5	23788,9	23868,3	23828,6	56,2	0,002	0,2
12,7	2057,5	2058,1	2057,8	0,5	0,000	0,0
12,8	4563,7	4586,7	4575,2	16,3	0,004	0,4
13,2	1408,1	1403,8	1405,9	3,0	0,002	0,2
13,5	845,2	859,2	852,2	9,9	0,012	1,2
13,7	602,5	605,7	604,1	2,3	0,004	0,4
13,8	759,9	762,3	761,1	1,7	0,002	0,2

T _r	Dia da coleta	Após 10 meses	Média dos períodos	DP	DPr	Erro (%)
	Média das áreas	Média das áreas				
13,9	1560,1	1612,1	1586,1	36,8	0,023	2,3
14,2	2976,9	3004,0	2990,4	19,2	0,006	0,6
14,3	9723,4	9084,7	9404,1	451,6	0,048	4,8
14,5	14221,0	14356,3	14288,6	95,7	0,007	0,7
14,8	17508,2	20008,1	18758,1	1767,7	0,094	9,4
15,0	987,6	1002,4	995,0	10,5	0,011	1,1
15,5	11241,1	11264,6	11252,9	16,6	0,001	0,1
15,8	6235,7	6257,4	6246,5	15,4	0,002	0,2
16,0	939,1	917,1	928,1	15,6	0,017	1,7
16,1	26813,9	26838,1	26826,0	17,1	0,001	0,1
16,2	5785,1	6542,0	6163,5	535,2	0,087	8,7
16,5	4066,9	4305,7	4186,3	168,8	0,040	4,0
16,6	9427,7	9368,1	9397,9	42,1	0,004	0,4
17,1	9043,1	9350,8	9196,9	217,6	0,024	2,4
17,3	2715,9	2872,4	2794,1	110,7	0,040	4,0
17,4	1670,6	1722,5	1696,5	36,7	0,022	2,2
17,6	10973,1	11009,3	10991,2	25,6	0,002	0,2
17,8	2206,9	2271,8	2239,3	45,9	0,020	2,0
18,0	4261,3	4608,1	4434,7	245,2	0,055	5,5
18,1	8702,9	8504,1	8603,5	140,5	0,016	1,6
18,3	4023,1	4238,3	4130,7	152,2	0,037	3,7
19,0	32968,4	34305,8	33637,1	945,7	0,028	2,8
				Erro Médio		1,7

Há uma variação muito pequena entre as áreas dos picos eluídos no início do cromatograma, referentes aos componentes mais voláteis do óleo diesel. Estes fatores são fortes indícios de que em pelo menos 10 meses de armazenamento nas condições mencionadas, perdas por evaporação são praticamente nulas.

5.6. Seleção das amostras por HCA

As amostras foram coletadas e submetidas às análises para obtenção de seus parâmetros físico-químicos. A cada mês era construída uma matriz com 220 indivíduos e 6 variáveis (amostras x massa específica, temperatura 10 %, 50 %, 85 % do volume do destilado, ponto de fulgor, e teor de enxofre) que posteriormente, ao final de seis meses, resultou na classificação e seleção das 150 amostras (25 por mês) para análise cromatográfica e pelo Analisador IROX Diesel, conforme detalhado nos itens 3.5 e 3.6, respectivamente. As amostras

foram selecionadas de forma proporcional e representativa de todos os agrupamentos. Foram utilizados o pré-processamento *autoescalado*, distância *euclidiana*, e técnica de agrupamento *incremental*. Os dendogramas encontram-se nas **Figuras 32 e 33**.

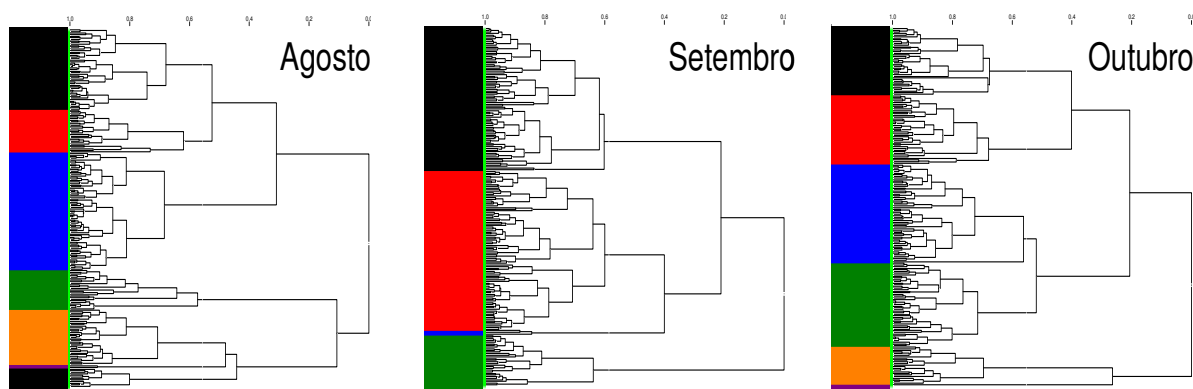


Figura 32. Dendogramas das amostras coletadas entre os meses de agosto a outubro de 2007

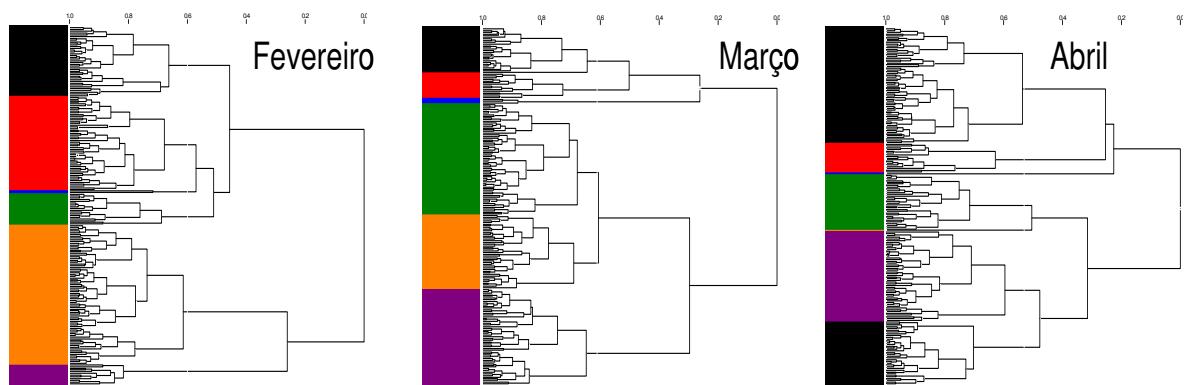


Figura 33. Dendogramas das amostras coletadas entre os meses de fevereiro a abril de 2008.

As variações dos resultados dos parâmetros físico-químicos encontram-se na **Figura 34**.

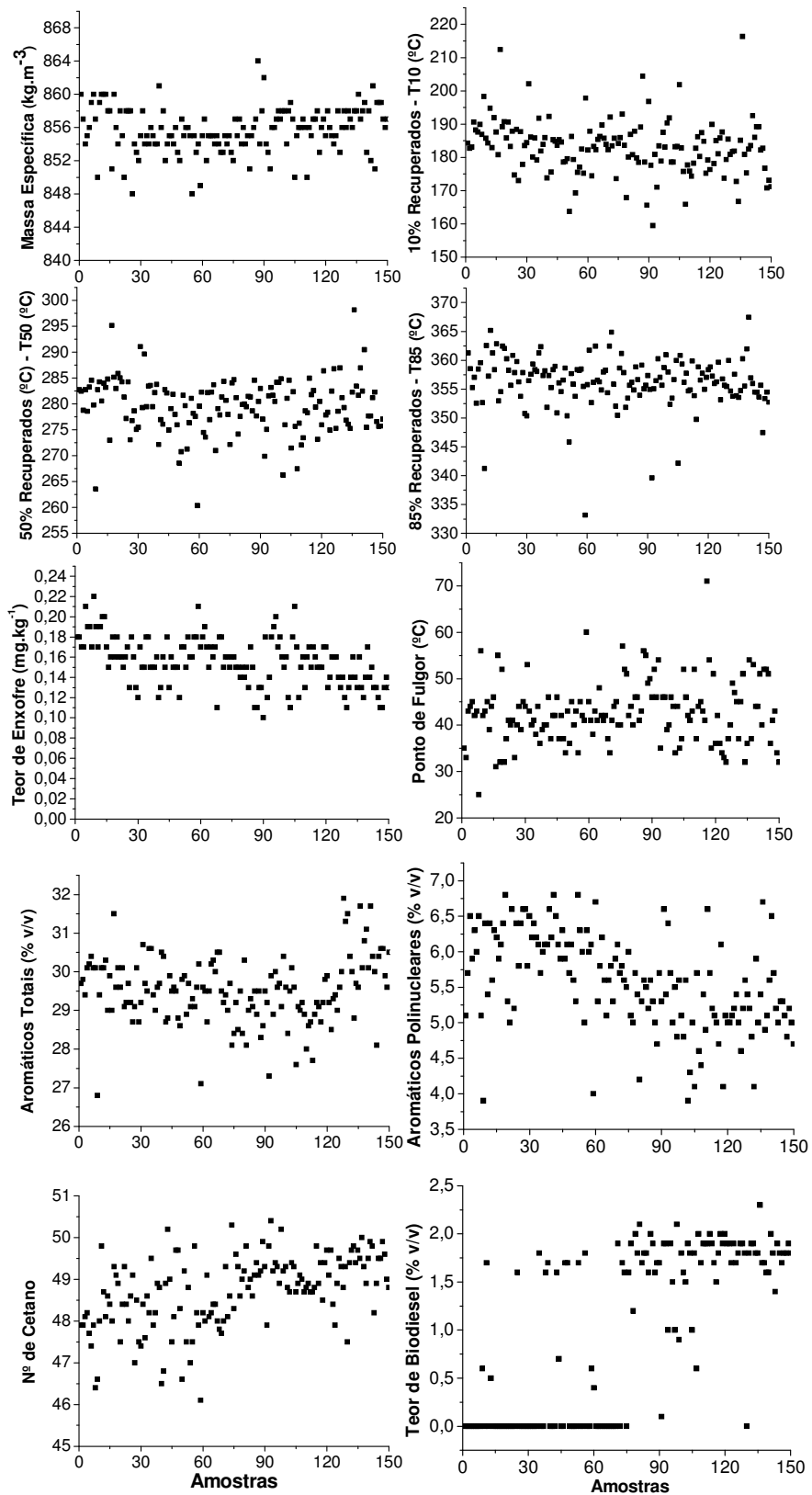


Figura 34. Variação dos resultados de todos os parâmetros físico-químicos das amostras selecionadas.

Através dos gráficos obtidos, observa-se grande variabilidade nos resultados dos parâmetros analisados. Alguns resultados discrepantes são observados nos gráficos, indicando que algumas amostras possam ser atípicas e possivelmente representar “*outliers*” (amostras anômalas), com valores de resíduos maiores. No entanto, nem sempre essas amostras são não conformes, pois existem parâmetros cujos intervalos de conformidade são bem amplos, do mesmo modo que existem não conformidades onde os valores são muito próximos do limite da conformidade.

Para efeitos de representatividade, nenhuma amostra foi excluída da matriz de dados, permitindo que os modelos a serem criados possam prever os parâmetros físico-químicos das amostras em todos os intervalos de variação.

As amostras e os respectivos parâmetros físico-químicos encontram-se apresentadas nos anexos 4 a 9, sendo que as não conformidades estão destacadas em vermelho.

Das 150 amostras, apenas 39 (26 %) apresentam não conformidades, enquanto que as outras 111 (74 %) são conformes de acordo com a Resolução nº 15/2006 da ANP (**Figura 35**). As únicas não conformidades detectadas são valores fora de especificação para os parâmetros *ponto de fulgor* (36 amostras) ou *teor de enxofre* (3 amostras), como mostra a **Figura 36**.

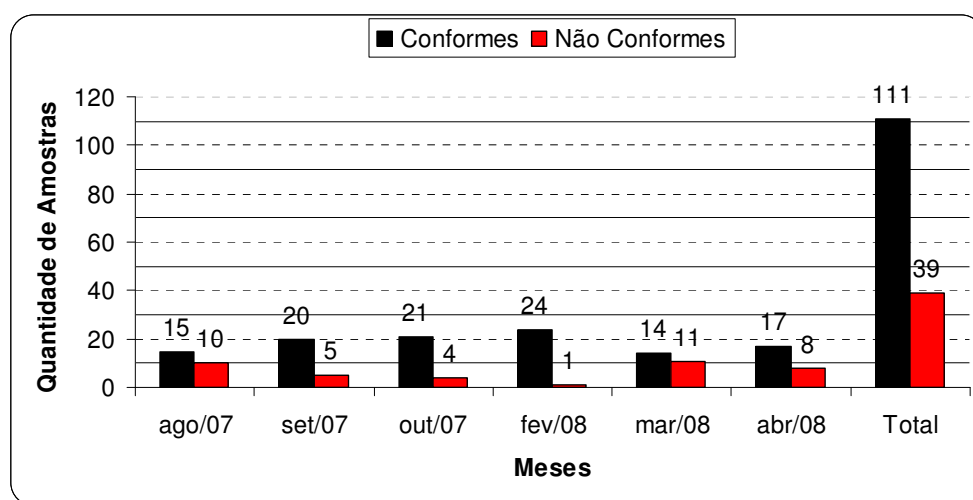


Figura 35. Quantidades mensais de óleo diesel selecionadas, de acordo com conformidade

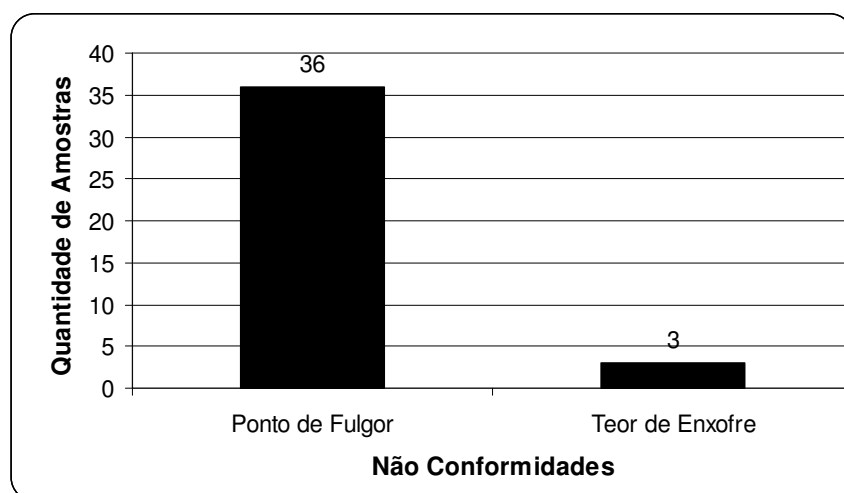


Figura 36. Parâmetros físico-químicos não conformes presentes nas amostras de óleo diesel.

5.7. Análise por GC-FID

Após a seleção por HCA, as 150 amostras foram submetidas à análise por GC-FID através do método desenvolvido e aperfeiçoado. Os cromatogramas se encontram sobrepostos nas **Figuras 37 a 44**, na qual se observa grande semelhança entre os picos, tanto na área quanto no tempo de retenção

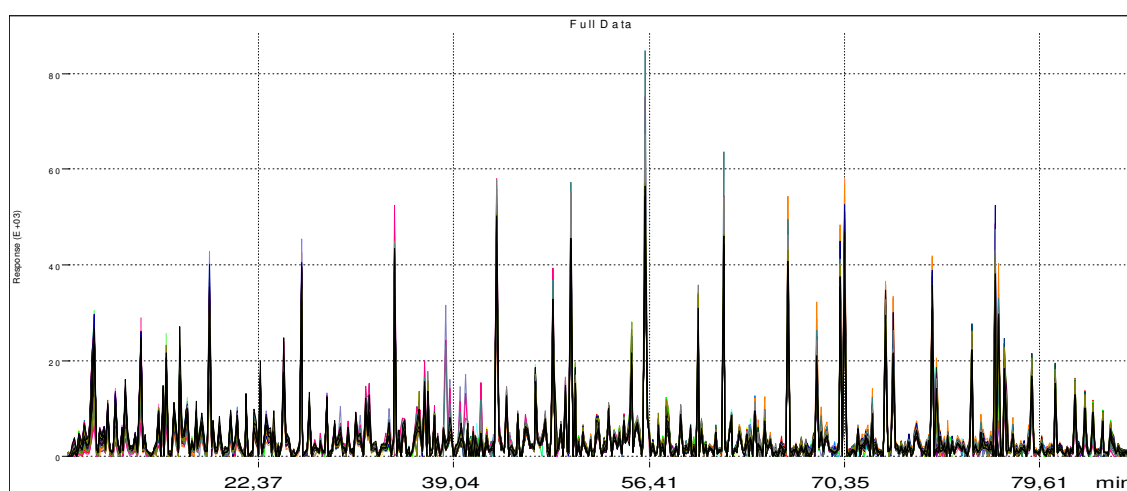


Figura 37. Cromatogramas das 150 amostras selecionadas

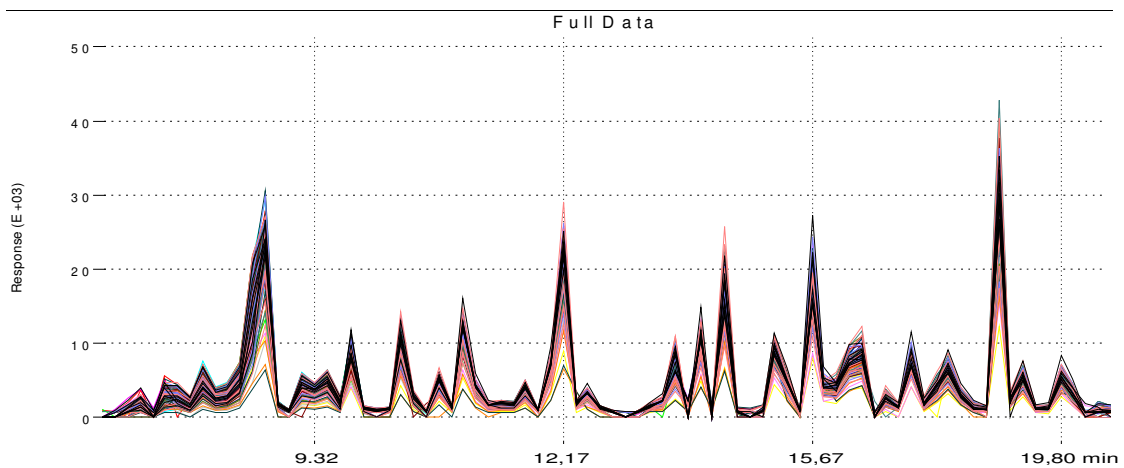


Figura 38. Cromatogramas das 150 amostras entre 0 e 20 minutos

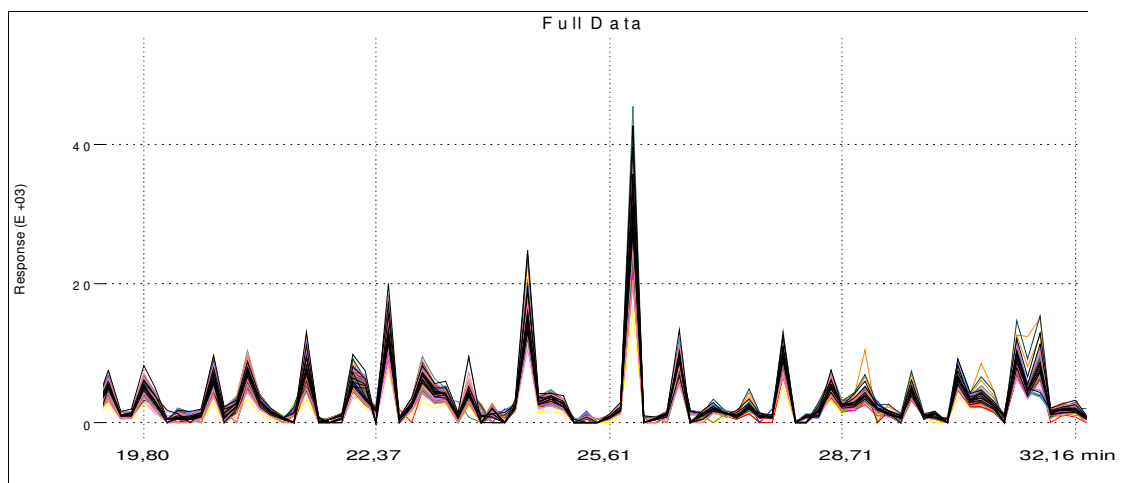


Figura 39. Cromatogramas das 150 amostras entre 20 e 33 minutos

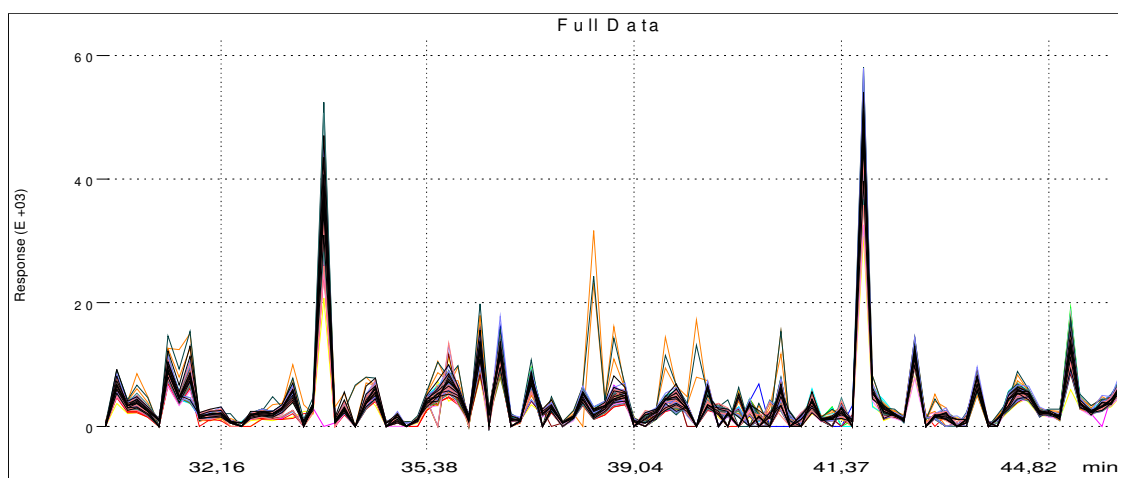


Figura 40. Cromatogramas das 150 amostras entre 33 e 45 minutos

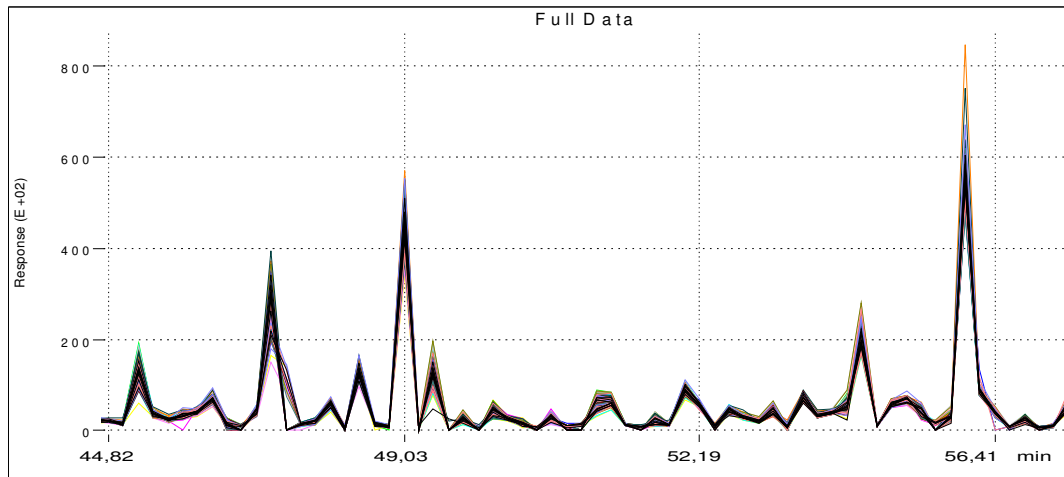


Figura 41. Cromatogramas das 150 amostras entre 45 e 57 minutos

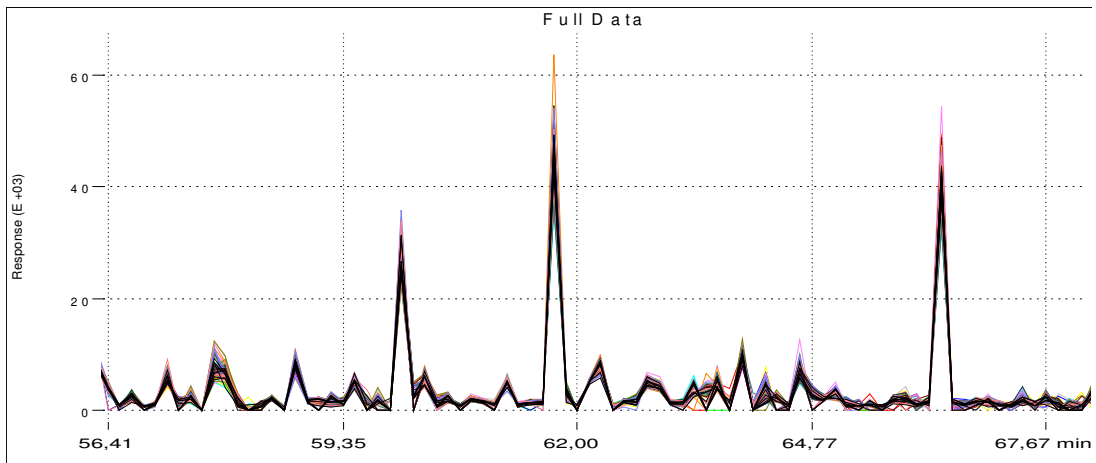


Figura 42. Cromatogramas das 150 amostras entre 57 e 68 minutos

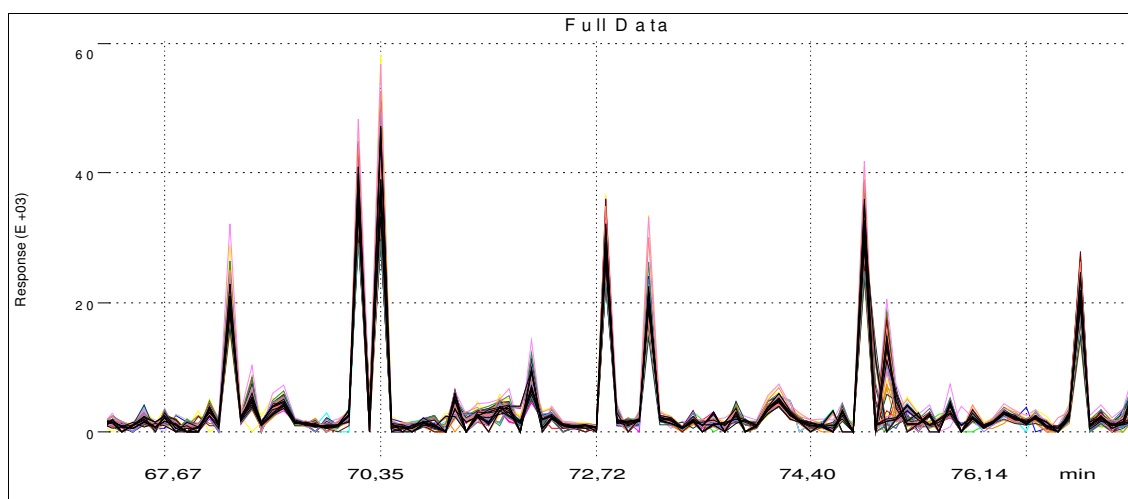


Figura 43. Cromatogramas das 150 amostras entre 68 e 77 minutos

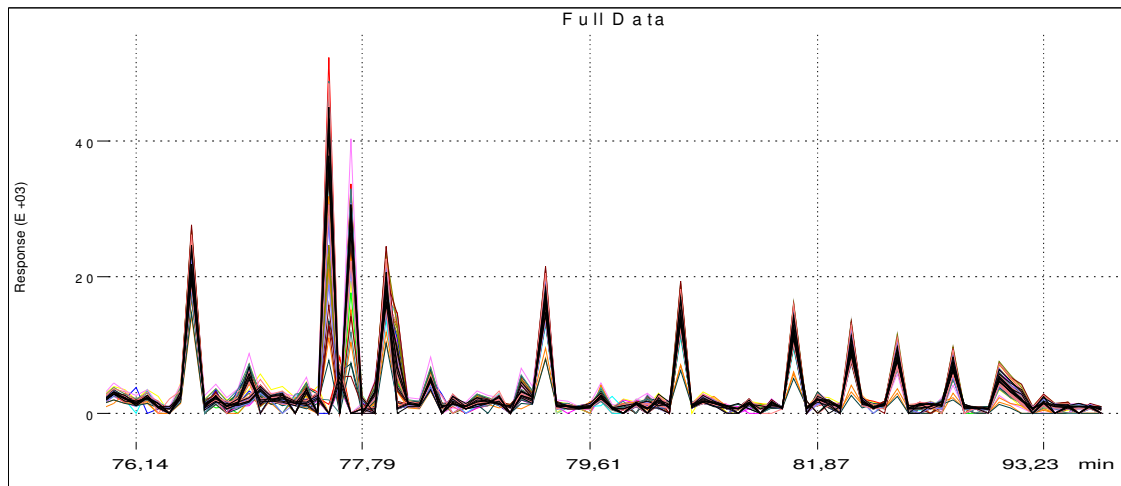


Figura 44. Cromatogramas das 150 amostras entre 77 e 100 minutos

Há uma grande semelhança na composição das amostras, fato que pode ser atribuído ao mesmo tratamento, processamento e refino, provavelmente da mesma refinaria, ou até da mesma procedência do petróleo em que são extraídas as diferentes amostras de óleo diesel.

5.8. Previsão da qualidade de amostras de diesel por PCA e SIMCA

Os dados experimentais foram tabelados em uma matriz de dados de 150 x 590 x 1, representando as 150 amostras selecionadas (111 conformes e 39 não conformes), as 590 variáveis (áreas dos picos obtidos) e 1 classe.

A PCA foi efetuada para avaliar a possibilidade de classificação das amostras de óleo diesel em conformes e não conformes, além de verificar o número de componentes principais necessárias para descrever o conjunto de dados. Os tratamentos utilizados na execução da análise foram: a) pré-processamentos: nenhum, autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e pela variância; b) transformações matemáticas: nenhuma, primeira e segunda derivadas, logarítmica, normalizada e alisamento; c) validação cruzada e d) índice de confiança de 0,95.

A maior variância dos dados da análise exploratória por PCA foi obtido com nenhum pré-processamento e com transformação de alisamento, onde

apenas uma componente principal foi suficiente para descrever 97,12% da variância total dos dados (**Tabela 24**).

Tabela 24. Variância representada pelas três primeiras PC.

Componente Principal	Variância (%)	Variância acumulada (%)
PC1	97,18	97,18
PC2	1,415	98,60
PC3	0,394	98,99

No gráfico dos escores (**Figura 45**) é possível observar o agrupamento das amostras (conformes e não conformes) com base na primeira componente principal. Observa-se que embora a primeira componente represente quase 100% da variância do matriz de dados, ela não possui uma tendência clara em discriminar as amostras de acordo com sua conformidade. Porém, observa-se pelos gráficos de CP1 x CP2 e de CP2 x CP3 que a CP2 consegue discriminar as amostras que contém 2% de biodiesel adicionados ao diesel das que não contém (amostras coletadas em 2007, quando ainda não havia a obrigatoriedade em se adicionar o biocombustível ao diesel). As amostras em destaque que apresentam menor similaridade dentro dos grupos possuem tal comportamento por apresentarem, em sua maioria, ponto de fulgor e/ou parâmetros de destilação com valores acima da média em relação as outras amostras, como mostra a **Tabela 25**.

Tabela 25. Temperaturas de destilação e ponto de fulgor para as amostras em destaque no gráfico de escores.

Amostra	Destilação			Ponto de fulgor / °C
	T10 / °C	T50 / °C	T85 / °C	
17	212,4	295,2	354,6	55
31	202,1	291,1	356,5	53
88	178,6	277,7	355,1	49
92	159,5	269,6	339,7	46
93	180,9	275,1	355,1	54
105	201,8	271,5	342,2	52
107	175,7	275,7	359,4	42
136	216,3	298,2	354,8	54
142	186,0	275,5	356,0	40

De um modo geral, observa-se que as amostras conformes e não conformes encontram-se bem sobrepostas, com ou sem adição de biodiesel, o que indica alta semelhança composicional entre elas e que a variação das não conformidades são muito pequenas em relação aos limites das especificações dos parâmetros físico químicos do óleo diesel.

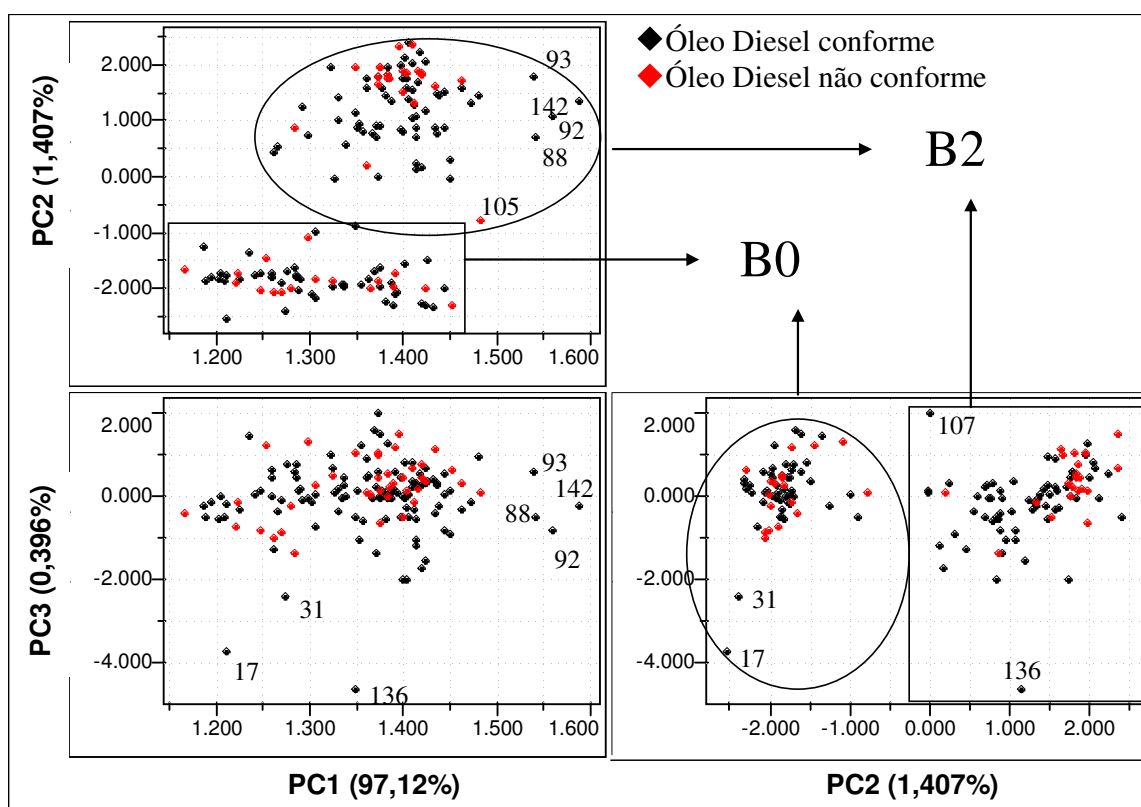


Figura 45. Gráficos dos escores das componentes principais.

As variáveis que permitem a formação de agrupamentos, ou seja, as variáveis que classificam e que estão associadas a estas componentes podem ser observadas no gráfico dos pesos (**Figura 46**).

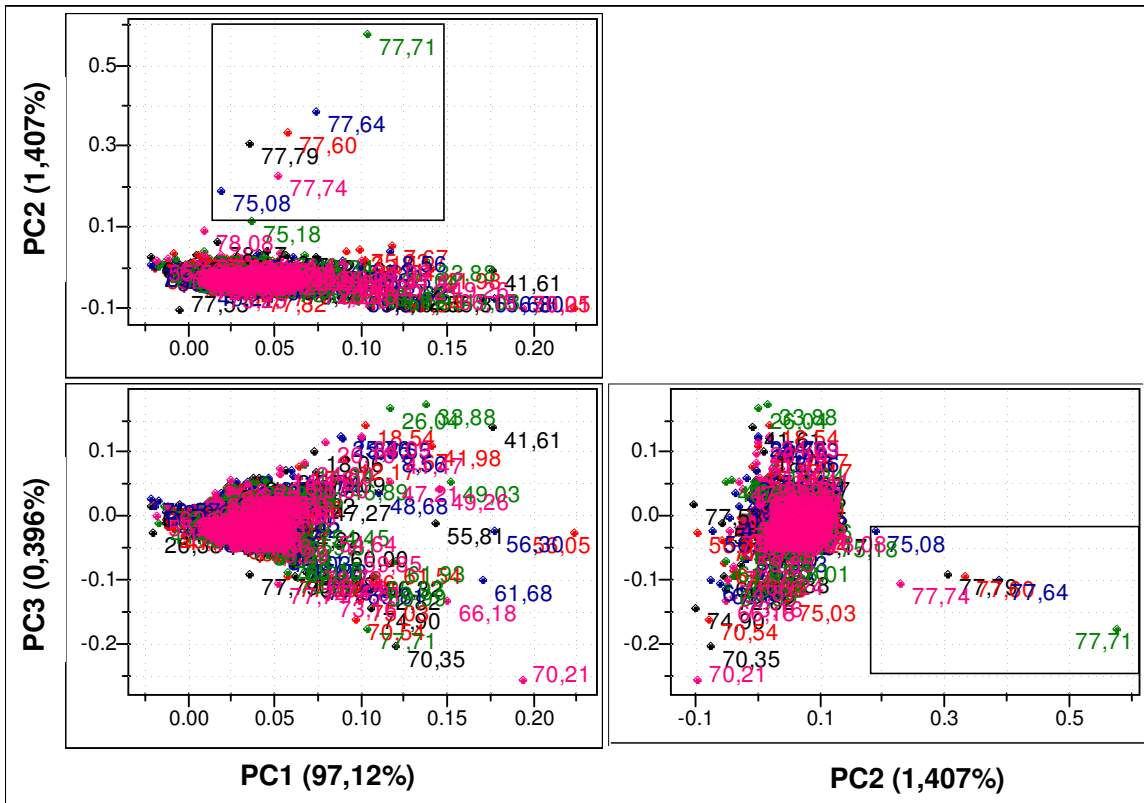


Figura 46. Gráficos dos pesos das componentes principais.

Pode-se constatar nos gráficos de PC1 x PC2 e PC2 x PC3 que a PC2 é fortemente influenciada pelos pesos atribuídos às áreas presentes nos tempos de retenção de 75,08 minutos e entre 77 e 78 minutos. São essas as variáveis responsáveis pela discriminação das amostras de B2 das amostras de B0, contribuindo com pesos positivos em PC2. Todas as outras variáveis são correlacionadas com as amostras que não contém biodiesel adicionado ao diesel.

Para a classificação por SIMCA, o banco de dados foi submetido à análise por HCA para que fossem escolhidas as 100 amostras para o conjunto de calibração e as outras 50 para o conjunto de previsão (**Figura 47**). No conjunto de calibração foram selecionadas 74 amostras conformes e 26 não conformes. No conjunto de previsão foram escolhidas 37 amostras conformes e 13 não conformes.

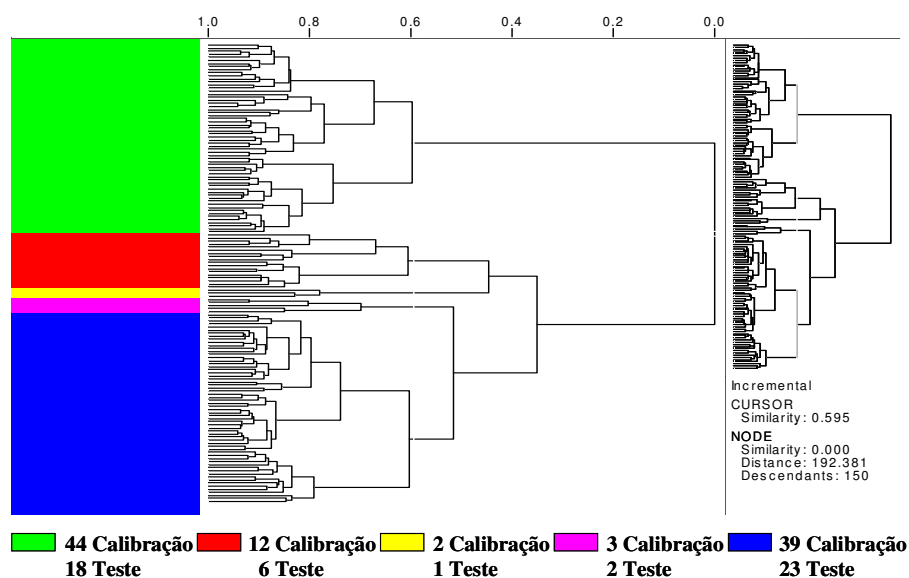


Figura 47. HCA das 150 amostras selecionadas

O SIMCA foi primeiramente realizado no conjunto de calibração (74 amostras conformes e 26 não conformes) para avaliar a possibilidade de classificação das amostras de óleo diesel em conforme e não conforme e posteriormente no conjunto de previsão para avaliar se o modelo classificava novas amostras corretamente. Os tratamentos utilizados na execução desta análise foram: a) pré-processamentos: nenhum, autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e pela variância; b) transformações matemáticas: nenhuma, primeira e segunda derivada, logarítmica, normalizada e alisamento e c) índice de confiança: 0,95.

O maior índice percentual de classificação das amostras presentes nos conjuntos obteve-se sem pré-processamento e transformações logarítmica e de alisamento. A classificação do conjunto de treinamento (**Figura 48**) mostra que 96% das amostras presentes foram classificadas corretamente em comparação com a classificação dos parâmetros físico-químicos.

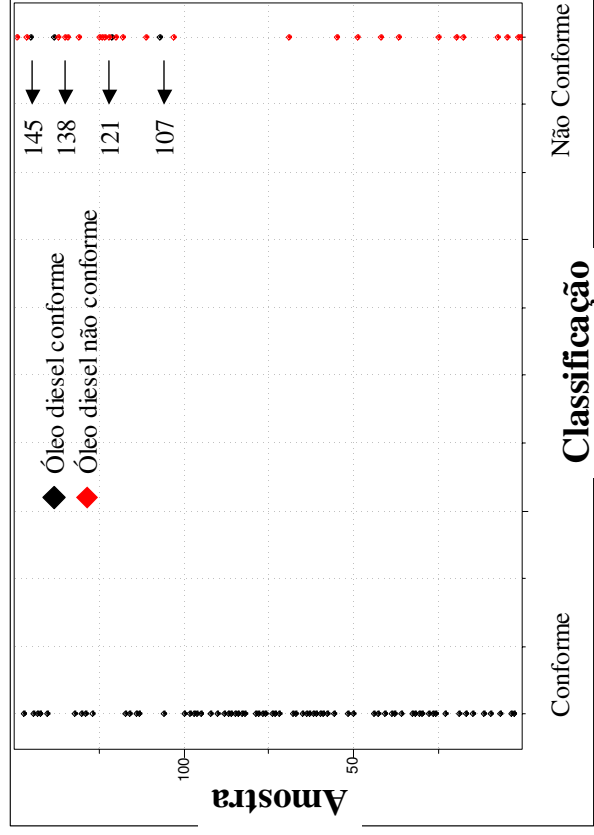


Figura 48. Classificação do conjunto treinamento por SIMCA.

Tabela 26. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de treinamento.

Amostra	M.E. / $kg.m^{-3}$	Destilação			Teor S / % m/m	Pt. Fulgor / °C	Arom. Totais % v/v	Arom. Poli. / % v/v	Nº. Cetano	Biodiesel / % v/v
		T10 / °C	T50 / °C	T85 / °C						
145	859	182,2	281,2	353,7	0,12	51	30,4	5,3	49,5	1,8
138	858	175,3	281,7	355,6	0,12	53	30,8	5,1	49,3	1,7
121	858	189,9	286,4	358,9	0,13	42	29,2	5,0	49,1	1,9
107	856	175,7	275,7	359,4	0,12	42	29,0	4,6	49,1	0,6

Amostras conformes classificadas como não conformes

Após a calibração, foi efetuada a previsão no conjunto teste, composto por 37 amostras conformes e 13 não conformes (**Figura 49**). Foram classificadas 80% das amostras corretamente, enquanto 10 amostras foram classificadas erroneamente. (**Tabela 27**).

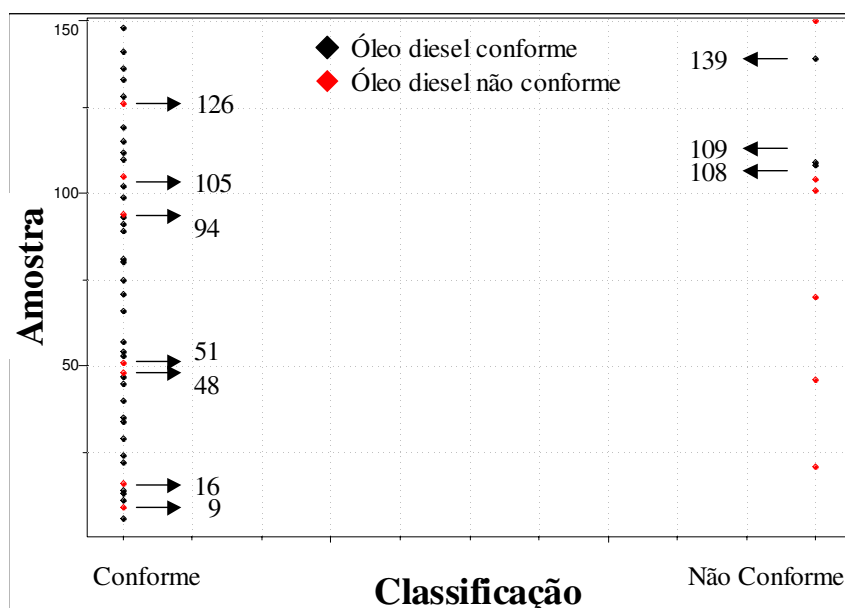


Figura 49. Classificação do conjunto de previsão por SIMCA

Através da **Tabela 27** verifica-se que as amostras 126, 94, 51 e 48 possuem valores de ponto de fulgor muito próximo ao limite estabelecido pela ANP, — mínimo de 38 °C —, enquanto as amostras 106 e 9 possuem valores de teor de enxofre também muito próximos ao limite estabelecido — máximo de 0,22 %. Esta proximidade de valores pode ser responsável pela falha do modelo ao tentar classificar tais amostras como não conformes.

Na tentativa de melhorar e aumentar a robustez do modelo com a finalidade de se aumentar o poder de previsão da qualidade de óleo diesel, fez-se uma seleção das variáveis que mais contribuem para a construção do modelo, eliminando as que não eram importantes e que pudessem interferir negativamente na criação dos algoritmos, como mostra a **Figura 50**.

Tabela 27. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de previsão

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor S / % m/m	Pt. Fulgor / °C	Arom. Totais % v/v	Arom. Poli. / % v/v	Nº. Cetano	Biodiesel / % v/v
		T10 / °C	T50 / °C	T85 / °C						
<i>Amostras não conformes classificadas como conformes</i>										
126	858	187,6	286,8	353,2	0,14	37	29,6	4,6	49,5	1,8
105	850	201,8	271,5	342,2	0,21	52	27,6	4,1	48,7	1,0
94	856	171,0	281,6	356,5	0,18	35	28,9	5,7	49,2	1,0
51	855	163,7	270,8	345,9	0,17	36	29,9	5,3	49,2	0
48	853	178,6	278,0	356,6	0,15	37	28,8	5,7	49,7	1,7
16	851	180,8	273,0	353,0	0,15	31	29,0	5,9	48,0	0
9	850	198,3	263,6	341,3	0,22	56	26,8	3,9	46,6	0
<i>Amostras conformes classificadas como não conformes</i>										
139	859	182,5	287,0	362,0	0,14	44	31,1	5,6	48,9	1,6
109	857	177,7	276,3	357,8	0,16	43	28,9	5,4	48,7	1,7
108	856	165,9	267,5	356,2	0,15	41	29,2	4,4	49,0	2,0

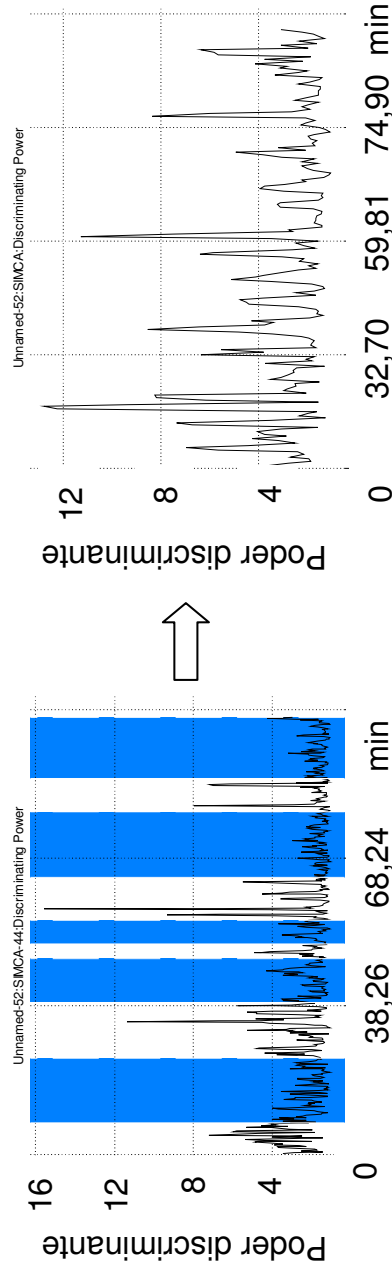


Figura 50. Seleção de variáveis para construção do modelo em SIMCA.

As variáveis seleccionadas em azul foram eliminadas para a construção do modelo por apresentarem baixo poder discriminante. Desta maneira, de 590 variáveis, foram seleccionadas 193, com posterior criação da matriz de dados para o conjunto de treinamento 100 x 193 x 1 e do conjunto de previsão 50 x 193 x 1 (amostras x variáveis x classe para ambos), conforme mostra a **Figura 51**.

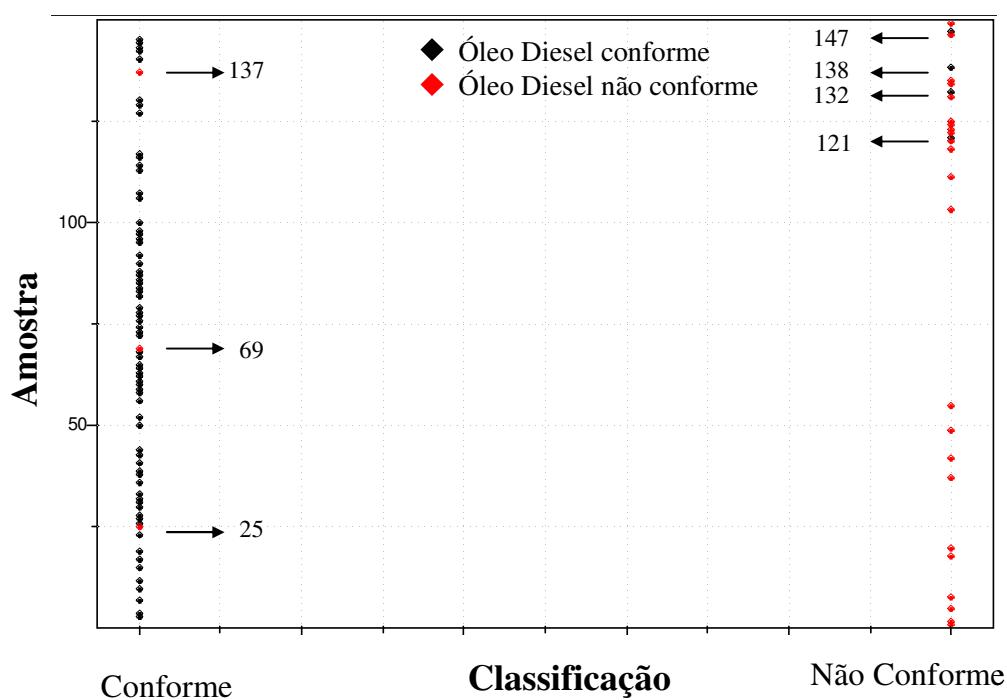


Figura 51. Classificação do conjunto treinamento por SIMCA

Tabela 28. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de treinamento

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor S / % m/m	Pt. Fulgor / °C	Arom. Totais % v/v	Arom. Poli. / % v/v	Nº. Cetano	Biodiesel / % v/v
		T10 / °C	T50 / °C	T85 / °C						
<i>Amostras não conformes classificadas como conformes</i>										
137	857	180,9	283,5	360,3	0,13	37	30,1	4,9	50,0	1,7
69	853	183,9	279,1	359,3	0,18	37	29,5	5,9	47,7	0
25	858	188,4	284,3	359,8	0,17	33	29,2	5,8	48,6	1,6
<i>Amostras conformes classificadas como não conformes</i>										
147	859	176,7	276,6	347,5	0,11	41	30,6	4,8	49,9	1,8
138	858	175,3	281,7	355,6	0,12	53	30,8	5,1	49,3	1,7
132	857	181,9	276,9	353,8	0,14	45	30,0	4,1	49,7	1,9
121	858	189,9	286,4	358,9	0,13	42	29,2	5,0	49,1	1,9

Todas as amostras não conformes classificadas como conformes possuem valores para ponto de fulgor que se encontram próximas ao limite mínimo estabelecidos pela ANP, explicando o erro de classificação obtido pelo modelo. dentro do limite de repetibilidade para o ensaio. Foram classificadas 93% das amostras corretamente no modelo desenvolvido a partir da seleção das amostras com maior poder discriminante.

Após a calibração foi efetuada a previsão no conjunto teste, composto pelas mesmas amostras (37 amostras conformes e 13 não conformes) como mostra a **Figura 52**. Foram classificadas 84 % das amostras corretamente, enquanto 8 amostras foram classificadas erroneamente. (**Tabela 29**).

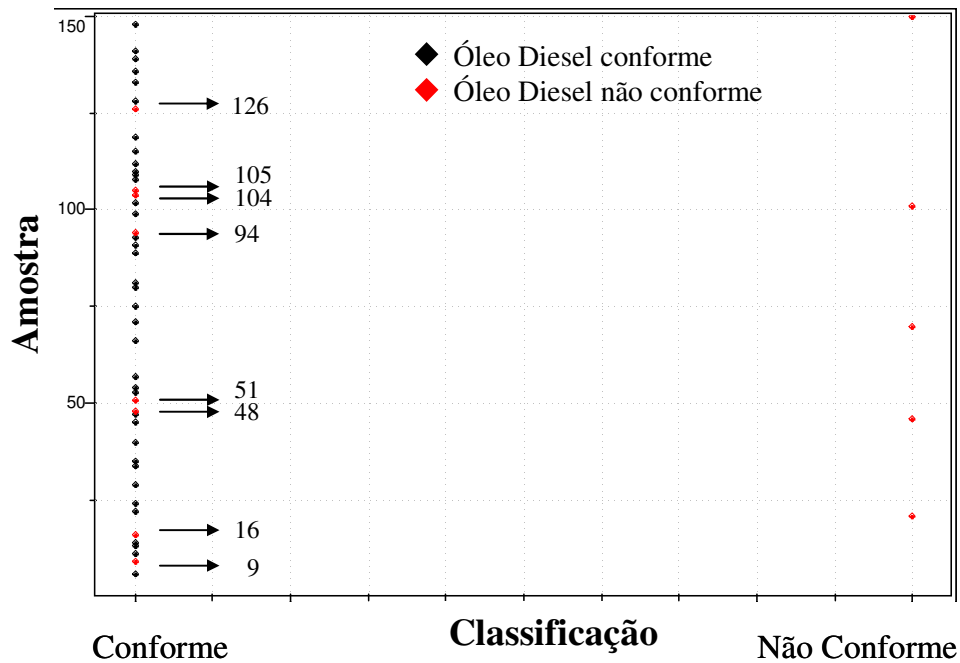


Figura 52. Previsão das amostras do conjunto de previsão em SIMCA.

Tabela 29. Parâmetros físico-químicos das amostras classificadas erroneamente no conjunto de previsão

Amostra	M.E. / kg.m ⁻³	Destilação			Teor S / % m/m	Pt. Fulgor / °C	Arom. Totais % v/v	Arom. Poli. / % v/v	Nº. Cetano	Biodiesel / % v/v
		T10 / °C	T50 / °C	T85 / °C						
<i>Amostras não conformes classificadas como conformes</i>										
126	858	187,6	286,8	353,2	0,14	37	29,6	4,6	49,5	1,8
105	850	201,8	271,5	342,2	0,21	52	27,6	4,1	48,7	1,0
104	857	183,3	284,6	360,0	0,18	37	29,6	5,0	49,3	1,8
94	856	171,0	281,6	356,5	0,18	35	28,9	5,7	49,2	1,0
51	855	163,7	270,8	345,9	0,17	36	29,9	5,3	49,2	0
48	853	178,6	278,0	356,6	0,15	37	28,8	5,7	49,7	1,7
16	851	180,8	273,0	353,0	0,15	31	29,0	5,9	48,0	0
9	850	198,3	263,6	341,3	0,22	56	26,8	3,9	46,6	0

Como nos casos anteriores, o modelo criado classificou erroneamente todas as amostras não conformes da **Tabela 29** como conformes, possivelmente devido a proximidade dos valores obtidos com os valores estabelecidos pela ANP para os parâmetros ponto de fulgor e teor de enxofre. Porém, observa-se que embora a porcentagem de classificação do conjunto de calibração tenha diminuído de 96 % para 93 % após a seleção de variáveis, houve um aumento na capacidade de previsão do modelo, de 80 % para 84 %. Isso foi possível devido à construção de um conjunto de calibração mais flexível, que permitiu o aumento do intervalo de tolerância do método, aumentando seu poder de previsão. A seleção de variáveis mostrou-se importante na eliminação das que não contribuíam e/ou até influenciavam o modelo de maneira negativa.

5.9. Previsão das propriedades físico-químicas de amostras de diesel por PLS

Os dados experimentais do conjunto de calibração (100 x 590 x 11 x 1 – amostras x variáveis independentes x variáveis dependentes x classe) e do conjunto teste, ou previsão, (50 x 590 x 11 x 1) foram submetidos ao PLS.

O PLS foi conduzido nos conjuntos para avaliar a possibilidade de elaboração de um modelo de regressão que correlacione as variáveis independentes (dados cromatográficos) com as variáveis dependentes (parâmetros físico-químicos). Os parâmetros utilizados foram: a) pré-processamentos: nenhum, autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e pela variância; b) transformações matemáticas: nenhuma, primeira e segunda derivada, logarítmica, normalizada e alisamento; e c) validação cruzada.

Os pré-processamentos e transformações matemáticas que resultaram nos melhores modelos de regressão multivariada para os parâmetros físico-químicos constam na **Tabela 30**.

Tabela 30. Pré-processamento e transformações dos dados para os modelos de calibração.

Parâmetros Físico-Químicos	Pré-processamento	Transformações
Massa específica	Centrado na média	1ª derivada
Ponto de fulgor		
Teor de enxofre		
<i>Destilação</i>		
T10%	Escalado na faixa	2ª derivada
T50%		
T85%		
<i>Composição</i>		
Aromáticos totais	Escalado na faixa	2ª derivada
Aromáticos polinucleares		
<i>Combustão</i>		
Número de cetano	Escalado na faixa	2ª derivada
Teor de biodiesel	Escalado na faixa	2ª derivada

Observa-se que para todos os parâmetros físico-químicos, transformações utilizando derivadas (1ª ou 2ª) forneceram os melhores resultados para os modelos de regressão gerados. Tais transformações são utilizadas com a finalidade de se eliminar variações aleatórias (ruído experimental), aumentando a razão sinal/ruído e melhorando a resolução cromatográfica, resolvendo picos complexos. Também elimina variações sistemáticas, como problemas associados com oscilações da linha base [42, 85].

Foram realizados diferentes pré-processamentos para as propriedades em questão porque os algoritmos multivariados criados em cada caso fornecem resultados ótimos de acordo com os padrões de variância nas variáveis independentes (áreas dos picos). Escalas e/ou magnitudes de medidas arbitrárias podem produzir resultados errôneos se pré-processamentos inapropriados forem efetuados. [42, 85].

A seguir, foram determinados os números de variáveis latentes ótimos na construção de cada modelo. A capacidade preditiva do modelo é estabelecida nos conjuntos de calibração e de previsão através de seus respectivos erros padrão (SEC e SEV) e também pelos seus coeficientes de correlação (r_{cal} e r_{val}). Tanto o SEV quanto o r_{val} são valores obtidos através da validação cruzada “*leave-one-out*”, onde uma amostra do conjunto de calibração é excluída e o modelo construído é utilizado para prever suas propriedades.

Por fim, o conjunto de previsão foi utilizado para avaliar o modelo desenvolvido. Os parâmetros SEP (erro padrão de previsão) e ARE (erro relativo médio) são utilizados para medir a capacidade de predição para o modelo criado.

A **Tabela 31** mostra o número de variáveis latentes (VL), erros padrões de previsão (SEP), calibração (SEC) e validação (SEV), coeficientes de correlação de calibração (r_{cal}) e validação (r_{val}) além do erro médio relativo para cada modelo criado.

Tabela 31. VL, SEP, SEC, r_{cal} , SEV, r_{val} e ARE para cada parâmetro físico-químico.

Parâmetros Físico-Químicos	VL	SEP	SEC	r_{cal}	SEV	r_{val}	ARE (%)
Massa específica	4	1,3241	1,1906	0,9104	1,4462	0,8574	0,1107
Ponto de fulgor	2	4,7751	5,5061	0,6338	5,8215	0,5590	9,0117
Teor de enxofre	4	0,0112	0,0127	0,8593	0,0160	0,7543	5,9027
Destilação							
T10%	3	6,6085	4,8090	0,7688	5,7857	0,6271	2,7108
T50%	3	3,6503	2,8534	0,8050	3,5686	0,6601	0,9406
T85%	4	3,3602	2,9268	0,7663	3,8351	0,5128	0,6714
Composição de hidrocarbonetos							
Aromáticos totais	7	0,6376	0,2728	0,9410	0,5522	0,7157	1,6424
Aromáticos polinucleares	4	0,4697	0,3502	0,8541	0,4609	0,7188	7,0305
Combustão							
Número de cetano	3	0,5555	0,5192	0,7957	0,6294	0,6675	0,9239
Teor de biodiesel	8	0,0882	0,0708	0,9969	0,1331	0,9885	6,5721

Com exceção dos parâmetros *ponto de fulgor*, *teor de enxofre*, *aromáticos polinucleares* e *teor de biodiesel*, observam-se pelos AREs que os modelos criados mostram boa capacidade de previsão (AREs abaixo de 5 %). Isto pode ter ocorrido devido aos seguintes aspectos:

1. Massa específica e Destilação (T10, T50, e T85) → baixos ARE, pois estes parâmetros dependem de todos os componentes presentes na amostra, ou seja, todos os componentes apresentam diferentes valores de massa específica e de pontos de ebulição, além dos resultados terem sido obtidos através dos métodos normalizados ASTM D4052 e ASTM D83, e de aparelhos periodicamente calibrados e/ou aferidos;

2. Composição (aromáticos totais e aromáticos polinucleares) → baixo ARE para aromáticos totais e alto ARE para aromáticos polinucleares. Isto ocorre porque além de o método utilizado para obtenção dos parâmetros físico-químicos não é normalizado; a norma ASTM D5186 para a análise destes parâmetros exige a utilização de cromatografia com fluido supercrítico [98]. Além disso, o intervalo

de resultados para os aromáticos polinucleares é bem menor que o dos aromáticos totais, ocasionando maiores erros.

3. Combustão (número de cetano) → baixo ARE, pois também é um parâmetro que depende de todos os componentes da amostra, ou seja, todos os componentes apresentam diferentes valores de número de cetano;

4. Teor de enxofre → o detector FID não é seletivo na detecção de substâncias contendo enxofre, que devem apresentar picos em regiões específicas ao longo do cromatograma, não determinadas neste trabalho. Além disso, os compostos contendo enxofre estão presentes em baixas concentrações, podendo fornecer picos muito próximos ao ruído cromatográfico, nas condições experimentais. Mesmo assim, o modelo foi capaz de prever o parâmetro com um erro relativo médio pouco acima dos 5%.

5. Teor de biodiesel → apresentou ARE em torno de 6,5 %. Quando comparado com os ARE obtidos da análise de amostras de B2 com outros equipamentos (**Anexo 5**), são observados valores muito próximos àquele que forneceu menor ARE, mesmo não tendo sido utilizadas as mesmas amostras.

6. Ponto de fulgor → apresenta baixa correlação e um ARE alto, próximo aos 10 %. Isto ocorre pelo fato de o parâmetro depender principalmente dos compostos mais voláteis.

Visando refinar o modelo criado para a previsão do ponto de fulgor, esta foi realizada com os dados cromatográficos obtidos até 29 minutos de análise. A **Tabela 32** mostra os resultados obtidos.

Tabela 32. LV, SEP, SEC, r_{cal} , r_{val} e ARE para o ponto de fulgor com os dados cromatográficos obtidos até 29 minutos de análise

Parâmetro Físico-Químico	VL	SEP	SEC	r_{cal}	SEV	r_{val}	Erro Relativo Médio (%)
Ponto de Fulgor	3	3,2539	4,9614	0,7206	5,4300	0,6345	5,7526

Observa-se uma significativa melhora na previsão deste parâmetro, diminuindo o ARE em 36 %, confirmando a relação entre os compostos mais voláteis com o ponto de fulgor das amostras.

As **Figuras 53-57** ilustram as regressões lineares obtidas a partir dos dados cromatográficos das amostras presentes na etapa de calibração para cada característica físico-química com a aplicação dos pré-processamentos e transformações definidos.

As **Figuras 58-62** ilustram as regressões lineares obtidas a partir dos dados cromatográficos das amostras presentes na etapa de previsão para cada característica físico-química com a aplicação dos pré-processamentos e transformações definidos.

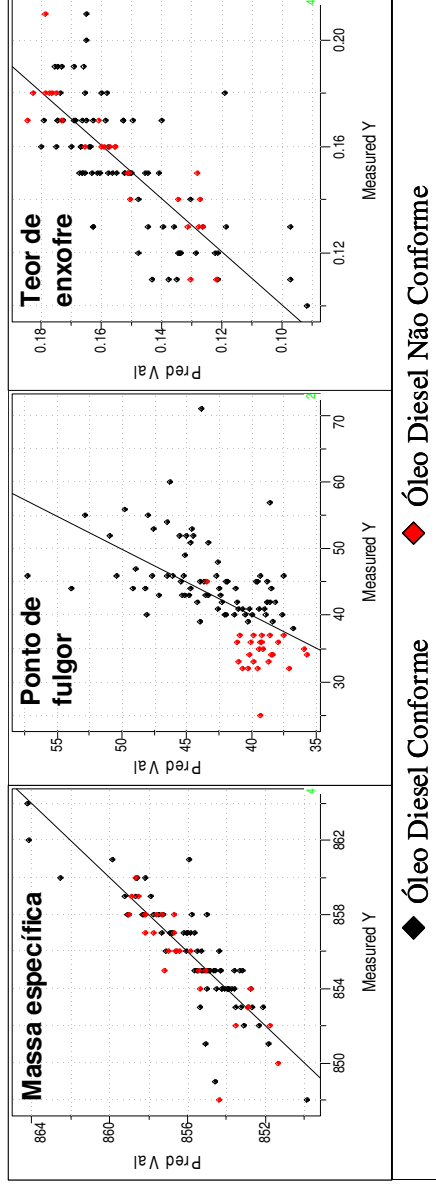


Figura 53. Regressões lineares dos modelos de calibração para os parâmetros físico-químicos de massa específica, ponto de fulgor e teor de enxofre através de PLS.

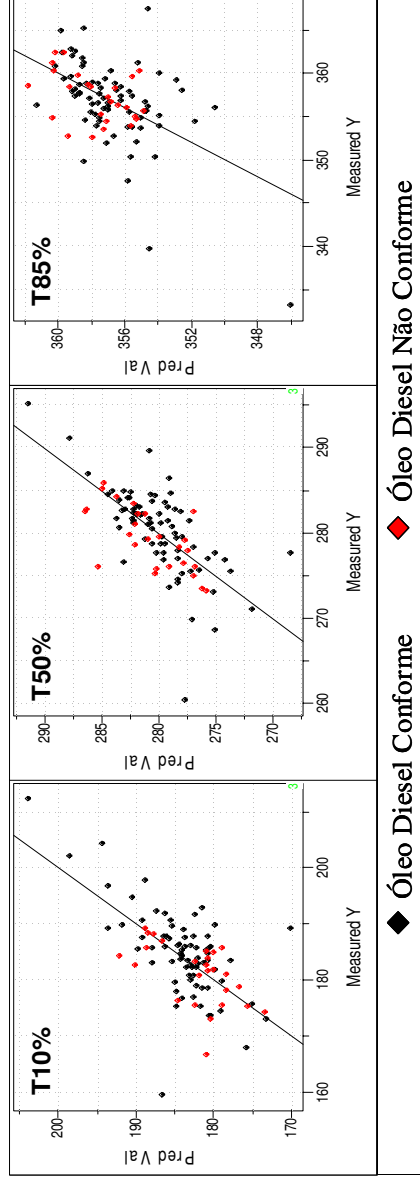


Figura 54. Regressões lineares dos modelos de calibração para os parâmetros físico-químicos de destilação (T10%, T50% e T85%) através de PLS.

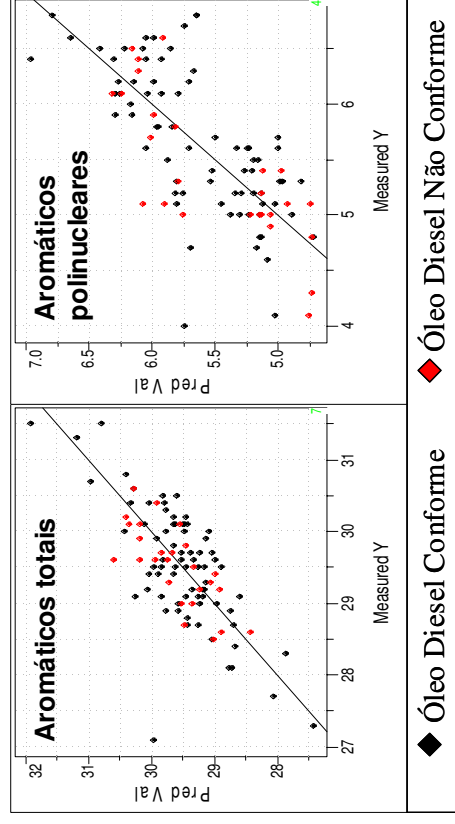


Figura 55. Regressões lineares dos modelos de calibração para os parâmetros físico-químicos de composição (aromáticos totais e aromáticos polinucleares) através de PLS.

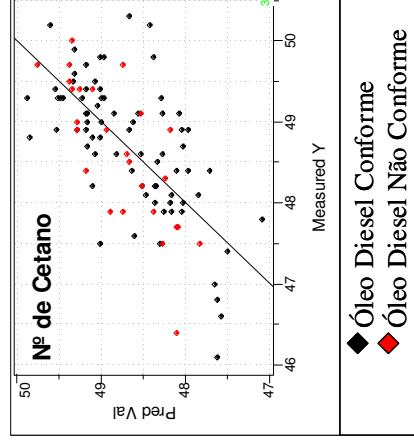


Figura 56. Regressões lineares dos modelos de calibração para o parâmetros físico-químico de combustão número de cetano através de PLS.

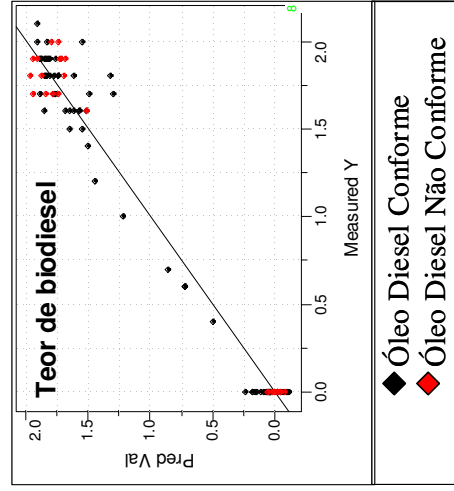


Figura 57. Regressões lineares dos modelos de calibração para teor de biodiesel através de PLS.

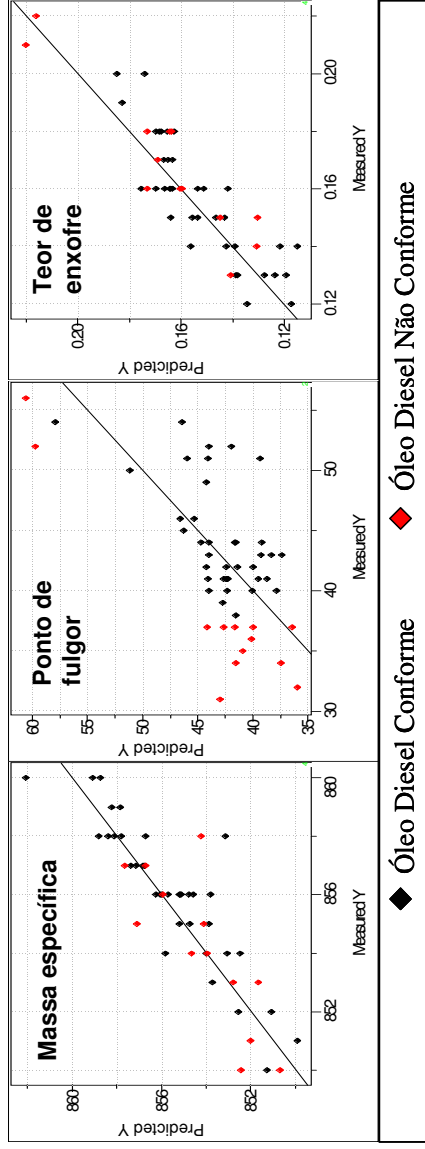


Figura 58. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de massa específica, ponto de fulgor e teor de enxofre através de PLS.

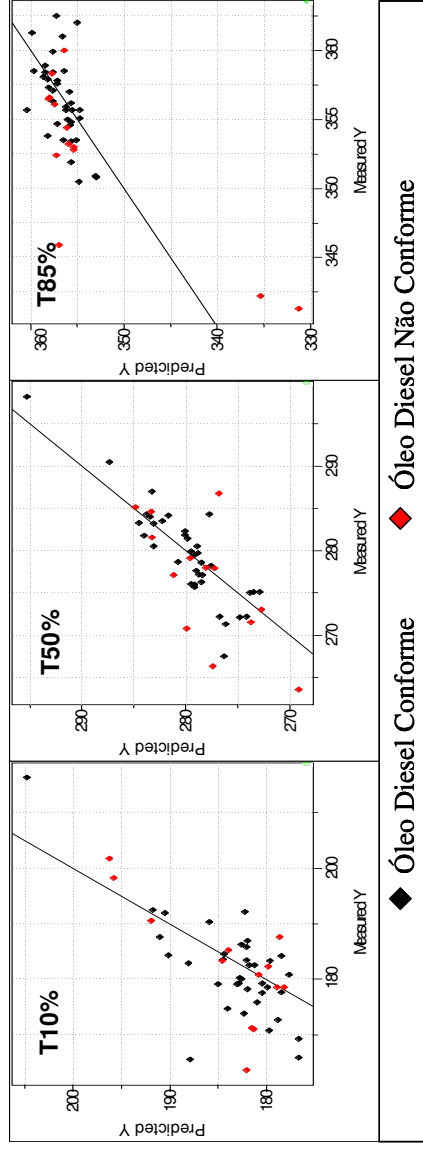


Figura 59. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de destilação (T10%, T50% e T85%) através de PLS.

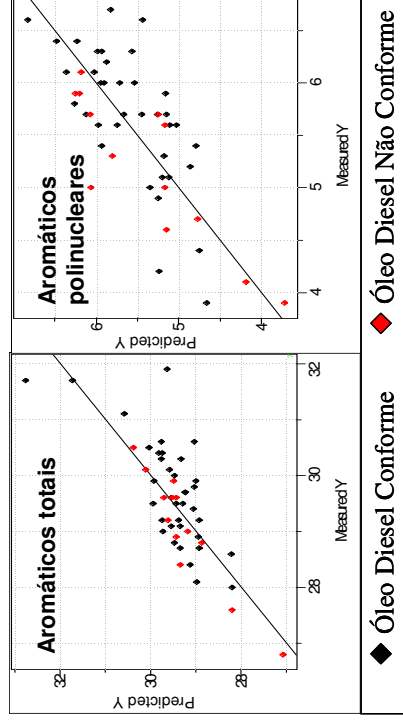


Figura 60. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de composição (aromáticos totais e aromáticos polinucleares) através de PLS.

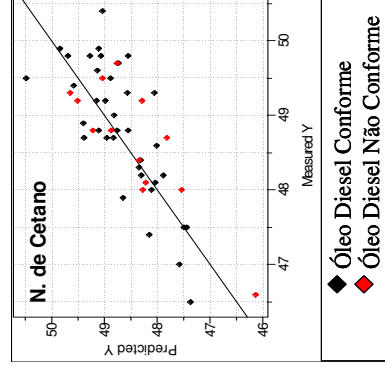


Figura 61. Regressões lineares dos modelos de previsão para os parâmetros físico-químicos de combustão número de cetano através de PLS.

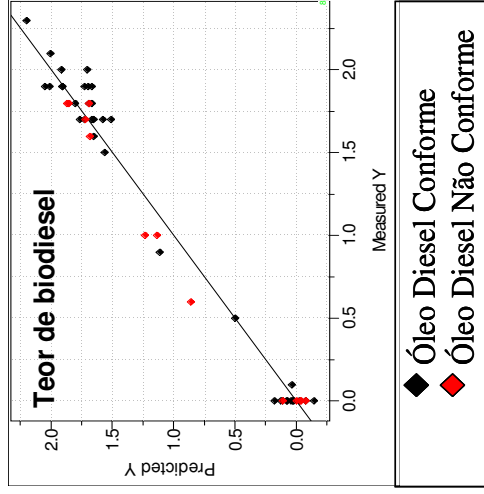


Figura 62. Regressões lineares dos modelos de previsão para teor de biodiesel através de PLS.

No **Anexo 3** podem ser verificados os valores previstos e os resíduos de calibração e validação. Os modelos apresentaram baixos valores de resíduo, comprovando a validade o modelo. O **Anexo 4** compara os valores obtidos das características de qualidade para os melhores modelos construídos usando as áreas cromatográficas e os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos.

Foi possível empregar a metodologia desenvolvida como ferramenta para classificação de amostras de diesel, obtendo indícios quanto à conformidade do combustível com relação às especificações estabelecidas na Resolução nº 15/2006 da ANP.

Os modelos de regressão construídos, provenientes do banco de dados representativo do diesel comercializado por aproximadamente 1400 postos revendedores em 240 municípios da região centro-oeste do Estado de São Paulo, forneceram resultados com boa capacidade de previsão para os parâmetros físico-químicos estabelecidos pelo órgão regulador (ANP), com um erro relativo médio máximo inferior a 7%.

6. CONCLUSÕES

O método de seleção utilizado (HCA) mostrou-se satisfatório para diferentes amostras: 74 % de óleo diesel conformes e 26 % de óleo diesel não conformes, permitindo a construção de um banco de dados das amostras de óleo diesel comercializadas na região Centro-Oeste do Estado de São Paulo.

Através de planejamento fatorial e análise por superfície de respostas juntamente com os cálculos de resoluções globais e parciais, foi possível estabelecer e validar condições aperfeiçoadas para a análise cromatográfica de óleo diesel. O método cromatográfico desenvolvido apresentou resoluções e tempo de análise adequada para análises de rotina e para tratamentos quimiométricos por SIMCA e PLS.

O método quimiométrico SIMCA criou um modelo matemático multivariado que possibilitou a classificação correta de 84 % dos perfis cromatográficos obtidos das amostras de acordo com classes definidas – conforme ou não conforme com as especificações da Resolução ANP nº 15/2006.

Os modelos de regressão construídos e gerados por PLS a partir do banco de dados elaborado a partir dos cromatogramas e parâmetros físico-químicos forneceram resultados com boa capacidade de previsão para os últimos com erros relativos médios abaixo de 7 %.

A metodologia criada quando disponibilizada para a comunidade técnico-científica poderá ser empregada como ferramenta classificatória na detecção de amostras possivelmente não conformes de óleo diesel; também permitirá que laboratórios equipados com cromatógrafo a gás-FID, inclusive os não dedicados a ensaios em amostras de óleo diesel, possam prever suas propriedades físico-químicas com uma razoável aproximação dos valores reais, principalmente os que dependem de todos os componentes das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 CHEVRON CORPORATION. **Diesel fuels technical review**. Disponível em: <www.chevron.com/products/ourfuels/prodserv/fuels/documents/Diesel_Fuel_Tech_Review.pdf>. Acesso em: 11 out. 2008.
- 2 GARY, J. H. **Petroleum refining: technology and economics**. 4th ed. Golden: Marcel Dekker, 2001.
- 3 PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Atua na comercialização e distribuição de derivados do petróleo para todo o Brasil**. Disponível em: <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVview_postospetro/05?OpenDocument>. Acesso em: 19 set. 2008.
- 4 MARK, H. L.; TUNNEL, D. Qualitative near-infrared reflectance analysis using Mahalanobis distances. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 7, p. 1449-1456, 1985.
- 5 NORRIS, T.; ALDRIDGE, P. K.; SEKULIK, S. S. Determination of end-points for polymorph conversions of crystalline organic compounds using online near-infrared spectroscopy. **Analyst**, v. 122, n. 6 p. 549-522, 1997.
- 6 ARTOMNOV, M. D.; ILARONOV, V. A.; MORIN, M. M. **Motor vehicles**. Moscou: MIR, 1976.
- 7 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução nº 15, estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 jul. 2006.
- 8 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Vendas, pelas distribuidoras, dos derivados combustíveis de petróleo (metros cúbicos)**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Vendas_de_Combustiveis_m3.xls>. Acesso em: 19 out.2008.
- 9 CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. **Petróleo e derivados**. Rio de Janeiro: Técnica, 1989.
- 10 PERRONE, R. C. **Introdução à refinação do petróleo**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1965.
- 11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4294**: standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry. West Conshohocken, 2003. 5 p.

12 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1552**: standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method). West Conshohocken, 2008. 7 p.

13 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2622**: standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry. West Conshohocken, 2008. 12 p.

14 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5453**: standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence. West Conshohocken, 2008. 10 p.

15 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D86**: standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. West Conshohocken, 2007. 28 p.

16 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4052**: standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter. West Conshohocken, 2002. 5 p.

17 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1298**: standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. West Conshohocken, 1999. 6 p.

18 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D93**: standard test method for flash point by pensky-martens closed cup tester. West Conshohocken, 2007. 16 p.

19 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D56**: standard test method for flash point by tag closed cup tester. West Conshohocken, 2005. 12 p.

20 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D445**: standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). West Conshohocken, 2006. 10 p.

21 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6371**: standard test method for cold filter plugging point of diesel and heating fuels. West Conshohocken, 2005. 7 p.

22 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D613**: standard test method for cetane number of diesel fuel oil. West Conshohocken, 2005. 31 p.

- 23 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6890**: standard test method for determination of ignition delay and derived cetane number (DCN) of diesel fuels oils by combustion in a constant volume chamber. West Conshohocken, 200. 15 p.
- 24 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4737**: standard test method for calculated cetane index by four variable equation. West Conshohocken, 2004. 4 p.
- 25 SOUZA, T. B. **Revisão da equação de cálculo de índice de cetano para as características do diesel comercializado no Paraná**. 2008. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- 26 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D524**: standard test method for ramsbottom carbon residue of petroleum products. West Conshohocken, 2004. 8 p.
- 27 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D482**: Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. West Conshohocken, 2007. 4 p.
- 28 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D130**: standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test. West Conshohocken, 2004. 9 p.
- 29 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1796**: standard test method for water and sediment in fuel oils by the centrifuge method (laboratory procedure). West Conshohocken, 2002. 6 p.
- 30 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6079**: standard test method for evaluating lubricity of diesel fuels by the high-frequency reciprocating rig (HFRR). West Conshohocken, 2004. 5 p.
- 31 AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia**: princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- 32 LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993.
- 33 COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7.ed. Campinas: Ed. Unicamp, 1997.
- 34 CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blucher, 1985.

- 35 TSWETT, M. Cromatografia: histórico. In: SILVA, F. S. **Análise de vinhos por cromatografia gasosa**. Disponível em:
<<http://www.iq.unesp.br/pet/analisevinhoscg.pps#2>>. Acesso em: 16 dez. 2008.
- 36 BARTLE, K. D.; MYERS, P. History of gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 9/10, 2002.
- 37 HONORIA, C.; CASTRO, R.; CRUZ, T.; RICARDO, J. **Cromatografia gasosa**. Slide 9. Disponível em:
<<http://www.fes.br/disciplinas/far/An%20lise%20Instrumental/Cromatografia%20Gasosa.ppt#5>>. Acesso em: 25 nov. 2007.
- 38 SILVA, F. S. Instrumentação: colunas definição básica. In: _____. **Análise de vinhos por cromatografia gasosa**. Disponível em:
Disponível em: <<http://www.iq.unesp.br/pet/analisevinhoscg.pps#12>>. Acesso em: 16 dez. 2008.
- 39 RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- 40 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução n. 899 de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 maio 2003.
- 41 INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003. Disponível em:
<http://www.farmacia.ufmg.br/lato/downloads/validacao_inmetro.pdf>. Acesso em: 21 out. 2008.
- 42 FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- 43 MELLINGER, M. Multivariate data analysis: its methods. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1-3, p. 29-36, 1987.
- 44 BURTON, K. W. C.; NICKLESS, G. Optimization Via Simplex. Part I. Background, definitions and a simple application. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 1, n. 2, p. 135-149, 1987.
- 45 BEVERIDGE, G. S. G.; SCHECHTER, R. S. **Optimization: theory and practice**. New York: McGraw-Hill, 1970.
- 46 BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model building and response surfaces**. New York: John Willey, 1987. 669 p.

- 47 BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Ed. Unicamp, 2001.
- 48 FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; ANDRADE, J. B.; BREITKREITZ, M. C.; JARDIM, I. C. S. F.; BARROS NETO, B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography**, v. 1158, n. 1/2, p. 2-14, 2007.
- 49 SANTOS, L. M. G.; GONÇALVES, J. M.; JACOB, S. C. Determinação simultânea de As, Cd e Pb em amostras de água purificada para hemodiálise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, após otimização multivariada baseada no uso de planejamento experimental. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 975-979, 2008.
- 50 TRINDADE, J. M.; MARQUES, A. L.; LOPES, G. S.; MARQUES, E. P.; ZHANG, J. Arsenic determination in gasoline by hybride generation atomic absorption spectroscopy combined with a factioal experimental design approach. **Fuel**, v. 85, n. 14/15, p. 2155-2161, 2006.
- 51 ALMEIDA, F. Q. A. **Ação antioxidante da vitamina E sobre a oxidação lipídica sérica e hepática de ratos Wistar suplementados com ácidos graxos poliinsaturados ômega-3**. 2003. 137 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 52 CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.
- 53 LAVINE, B. K. Pattern Recognition. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 3/4, p. 153-161, 2006.
- 54 WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.
- 55 MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.
- 56 PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

- 57 FLUMIGNAN, D. L. **Caracterização da qualidade e interpretação das propriedades físico-químicas de gasolinas C brasileiras através de cromatografia gasosa e métodos quimiométricos**. 2005. 179 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 58 BROAD, N. W.; JEE, R. D.; MOFFAT, A. C.; SMITH, M. R. Application of transmission near-infrared spectroscopy to uniformity of content testing of intact steroid tablets. **The Analyst**, v. 126, n. 12, p. 2207-2211, 2001.
- 59 Otto, M. **Chemometrics**: statistics and computer application in analytical chemistry. New York: John Wiley, 1999.
- 60 WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1/3, p. 37-52, 1987.
- 61 RIBEIRO, F. A. L. **Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2001. 196 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 62 BORIN, A. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de lubrificantes**. 2003. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 63 FLUMIGNAN, D. L.; TININIS, A. G.; FERREIRA, F. de O.; OLIVEIRA, J. E. Screening brazilian C gasoline quality: application of the SIMCA chemometric method to gas chromatographic data. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, n. 1/2, p. 128-135, 2007.
- 64 LAVINE, B. K.; VESANEN, A.; BRZOZOWSKI, D. M.; MAYFIELD, H. T. Authentication of fuel spill standards using gas chromatography/pattern recognition techniques. **Analytical Letters**, v. 34 n. 2, p. 281-293, 2001.
- 65 WANG, Z.; FINGAS, M.; LANDRIAULT, M.; SIGOUIN, L. Source identification of an unknown spilled oil from Quebec (1998) by hydrocarbon distribution pattern recognition and diagnostic ratios of "source-specific marker" compounds. **Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 369-374, 1999.
- 66 TAN, B.; HARDY, J. K.; SNAVELY, R. E. Accelerant classification by gas chromatography/mass spectrometry and multivariate pattern recognition. **Analytica Chimica Acta**, v. 422, n. 1, p. 37-46, 2000.

67 BODLE, E. S.; HARDY, J. K. Multivariate pattern recognition of petroleum-based accelerants by solid-phase microextraction gas chromatography with flame ionization detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 589, n. 2, p. 247-254, 2007.

68 PAVÓN, J. L. P.; SÁNCHEZ, M. N. del; PINTO, C. G.; LAESPADA, M. E. F.; CORDERO, B. M.; PEÑA, A. G. A method for the detection of hydrocarbon pollution in soils by headspace mass spectrometry and pattern recognition techniques. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 9, p. 2034-2041, 2003.

69 HUPP, A. M.; MARSHALL, L. J.; CAMPBELL, D. I.; SMITH, R. W.; MCGUFFIN, V.L. Chemometric analysis of diesel fuel for forensic and environmental applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 2, p. 159-171, 2008.

70 JOHNSON, K. J.; WRIGHT, B. W.; JARMAN, K. H.; SYNOVEC, R. E. High-speed peak matching algorithm for retention time alignment of gas chromatographic data for chemometric analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 996, n. 1/2, p. 141-155, 2003.

71 PIERCE, K. M.; HOPE, J. L.; JOHNSON, K. J.; WRIGHT, B. W.; SYNOVEC, R. E. Classification of gasoline data obtained by gas chromatography using a piecewise alignment algorithm combined with feature selection and principal component analysis. **Journal of Chromatography, A**, v. 1096, n. 1/2, p. 101-110, 2005.

72 SHARMA, H.; JAIN, V. K.; KHAN, Z. H. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. **Chemosphere**, v. 66, n. 2, p. 302-310, 2007.

73 SJÖGREN, M.; LI, H.; RANNUG, U.; WESTERHOLM, R. Multivariate analysis of exhaust emissions from heavy-duty diesel fuels. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 38-49, 1996.

74 WESTERHOLM, R.; LI, H. A multivariate statistical analysis of fuel-related polycyclic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 5, p. 965-972, 1994.

75 SJÖGREN, M.; LI, H.; BANNER, C.; RAFTER, J.; WESTERHOLM, R.; RANNUG, U. Influence of physical and chemical characteristics of diesel fuels and exhaust emissions on biological effects of particle extracts: a multivariate statistical analysis of ten diesel fuels. **Chemical Research in Toxicology**, v. 9, n. 1, p. 197-207, 1996.

76 JOHNSON, K. J.; SYNOVEC, R. E. Pattern recognition of jet fuels: comprehensive GC x GC with ANOVA-based feature selection and principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 60, n. 1/2, p. 225-237, 2002.

77 JOHNSON, K. J.; ROSE-PEHRSSON, S. L.; MORRIS, R. E. Monitoring diesel fuel degradation by gas chromatography-mass spectroscopy and chemometric analysis. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 3, p. 844-850, 2004.

78 JOHNSON, K. J.; ROSE-PEHRSSON, S. L.; MORRIS, R. E. Characterization of fuel blends by GC-MS and multi-way chemometric tools. **Petroleum Science and Technology**, v. 24, n. 10, p. 1175-1186, 2006.

79 JOHNSON, K. J.; MORRIS, R. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L. Evaluating the predictive powers of spectroscopy and chromatography for fuel quality assessment. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 2, p. 727-733, 2006.

80 MORRIS, R. E.; HAMMOND, M. H.; SHAFFER, R. E.; GARDNER, W. P.; ROSE-PEHRSSON, S. L. The application of chemometric methods to correlate fuel performance with composition from gas chromatography. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 485-489, 2004.

81 SCHADE, T.; ANDERSSON, J. T. Speciation of alkylated dibenzothiophenes through correlation of structure and gas chromatographic retention indexes. **Journal of Chromatography, A**, v. 1117, n. 2, p. 206-213, 2006.

82 KAVOURAS, I. G.; KOUTRAKIS, P.; TSAPAKIS, M.; LAGOUDAKI E.; STEPHANOU, E. G.; VON BAER, D.; OYOLA, P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 11, p. 2288-2294, 2001.

83 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Portaria n. 309, de 28 de dezembro de 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 dez. 2001.

84 FLUMIGNAN, D. L.; ANAIA, G. C.; FERREIRA, F. de O.; TININIS, A. G.; OLIVEIRA, J. E. Screening brazilian automotive gasoline quality through quantification of saturated hydrocarbons and anhydrous ethanol by gas chromatography and exploratory data analysis. **Chromatographia**, v. 65, n. 9/10, p. 617-623, 2007.

85 FLUMIGNAN, D. L.; FERREIRA, F. de O.; TININIS, A. G.; OLIVEIRA, J. E. Multivariate calibrations in gas chromatographic profiles for prediction of several physicochemical parameters of brazilian commercial gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 92, n. 1, p. 53-60, 2008.

86 FLUMIGNAN, D. L. ; FERREIRA, F. de O. ; TININIS, A. G. ; LOPES, M. N. ; OLIVEIRA, J. E. de. Development, optimization and validation of gas chromatographic fingerprinting of brazilian commercial gasoline for quality control. **Journal of Chromatography**, v. 1202, n. 2 p. 181-188, 2008.

87 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D7213**: standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in the boiling range from 100 to 615°C by gas chromatography. West Conshohocken, 2005. 12 p.

88 CHEREPITSA, S. V.; BYCHKOV, S. M.; KOVALENKO, A. N.; MAZANIK, A. L.; MOKOED, N. M.; GREMYAKO, N. N.; KUZMENKOV, D. E.; LUCHININA, Y. L. Determination of inspection parameters of diesel fuels. **Chemistry and Technology of fuels and oils**, v. 39, n. 6, p. 364-370, 2003.

89 PEREIRA, R. C. C.; SKROBOT, V. L.; CASTRO, E. V. R.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Determination of gasoline adulteration by principal components analysis-linear discriminant analysis applied to FTIR Spectra. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 1097-1102, 2006.

90 TEIXEIRA, L. S. G.; OLIVEIRA, F. S.; SANTOS, H. C. dos; CORDEIRO, P. W. L.; ALMEIDA, S. Q. Multivariate calibration in Fourier transform infrared spectrometry as a tool to detect adulterations in Brazilian gasoline. **Fuel**, v. 87, n. 3, p. 346-352, 2008.

91 BANSAL, V.; KAPUR, G. S.; SARPAL, A. S.; KAGDIYAL, V.; JAIN, S. K.; SRIVASTAVA, S. P.; BHATNAGAR, A. K. Estimation of total aromatics and their distribution as mono and global di-plus aromatics in diesel-range products by NMR spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 6, p. 1223-1227, 1998.

92 BREITKREITZ, M. C.; RAIMUNDO, JUNIOR, I. M. ; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; DANTAS FILHO, H. A.; JOSÉ, G. E.; ARAÚJO, M. C. U. Determination of total sulfur in diesel fuel employing NIR spectroscopy and multivariate calibration. **Analyst**, v. 128, n. 9, p. 1204-1207, 2003.

93 COOKSON, D. J.; SMITH, B. E. Calculation of jet and diesel fuel properties using ¹³C NMR spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 4, n. 2, p. 152-156, 1990.

94 BASU, B.; KAPUR, G. S.; SARPAL, A. S.; MEUSINGER, R. A neural network approach to the prediction of cetane number of diesel fuels using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 6, p. 1570-1575, 2003.

95 MUKHERJEE, G. S.; KAPUR, G. S.; CHOPRA, A.; SARPAL, A. S. ¹H NMR Spectroscopic-based method for the estimation of total aromatic content of aviation turbine fuels (ATF): comparison with liquid chromatographic methods. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 1, p. 30-36, 2004.

96 BANSAL, V.; SARPAL, A. S.; KAPUR, G. S.; SHARMA, V. K. Estimation of bromine number of petroleum distillates by NMR spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 5, p. 1028-1031, 2000.

97 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Superintendência de Qualidade de Produtos. **Procedimentos de monitoramento**. Rio de Janeiro, 2007.

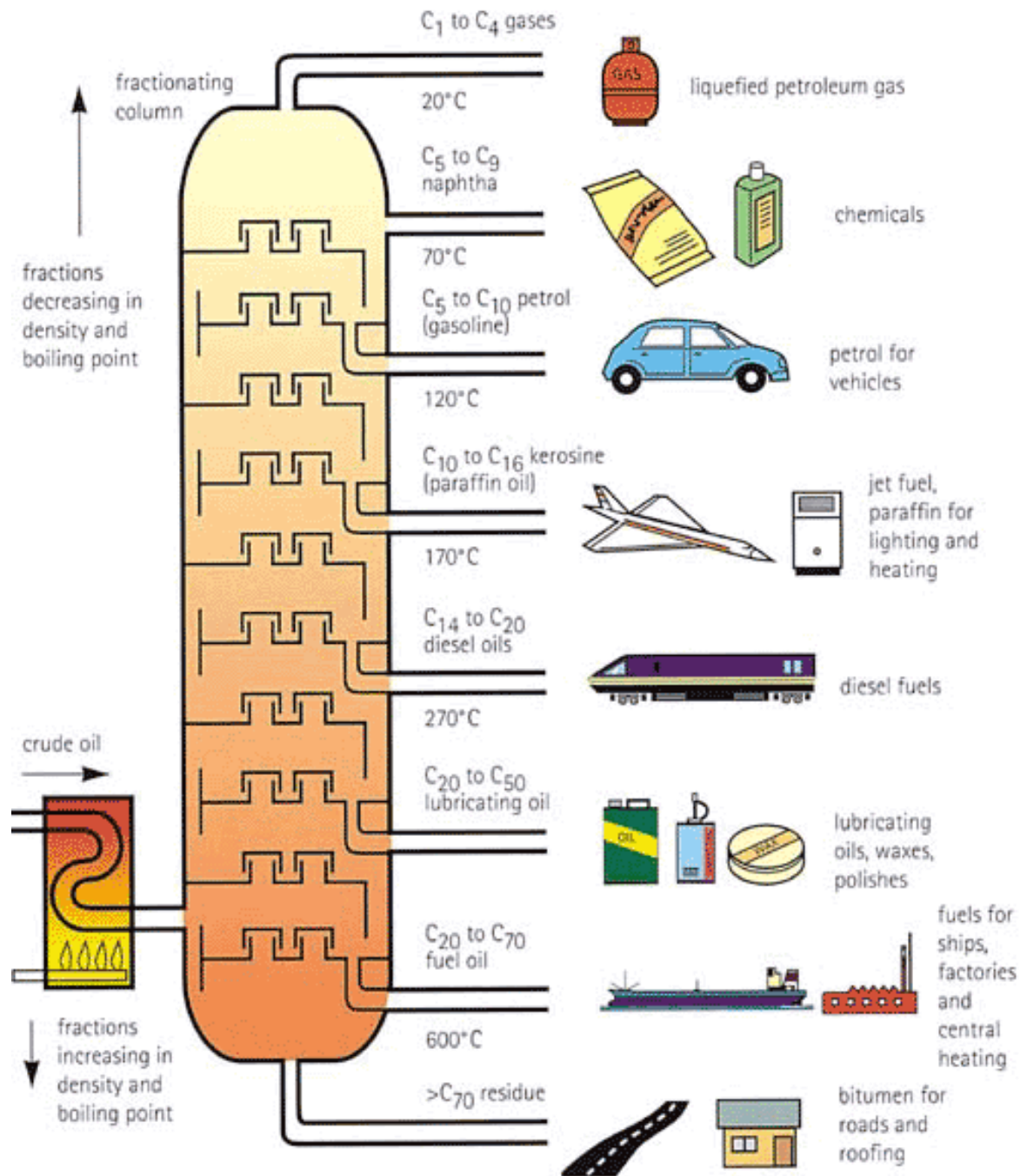
98 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5186**: standard test method for determination of aromatic content and polynuclear aromatic content of diesel fuels and aviation turbine fuels by supercritical fluid chromatography. West Conshohocken, 2003. 6 p.

99 INFOMETRIX INCORPORATION. **Pirouette**: 3.11. Woodinville, 2003. Disponível em : <<http://www.infometrix.com>>. Acesso em : 20 out. 2008.

100 STATSOFT INCORPORATION. **Statistica**: 5.1. Statistica for Windows. Tulsa, 1997. Disponível em: <<http://www.statsoft.com>>. Acesso em: 18 out. 2008.

ANEXOS

Anexo 1. Destilação do petróleo



Anexo 2. Matriz de dados 590 x 150 x 10 x 1 dos perfis cromatográficos, dos parâmetros físico-químicos e da qualidade obtidos das amostras selecionadas.

CD-ROM

Anexo 3. Resultados obtidos para os valores de calibração, validação e resíduos para cada modelo de acordo com a aplicação dos pré-processamentos e transformações definidos.

(a) Característica de qualidade: Massa Específica – Parâmetros: Centrado na média e Primeira Derivada

Amostras	Densidade (kg,m ³)				Amostras	Densidade (kg,m ³)					
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração	Resíduo de calibração
1	860,000	858,659	1,34143	858,834	1,16596	76	857,000	856,869	0,13135	856,878	0,12250
2	857,000	857,737	-0,73669	857,629	-0,62903	77	855,000	854,601	0,39893	854,603	0,39728
3	854,000	854,496	-0,49640	854,423	-0,42310	78	857,000	856,094	0,90613	856,190	0,81036
4	855,000	855,666	-0,66632	855,611	-0,61139	79	854,000	854,200	-0,20032	854,118	-0,11835
5	856,000	856,589	-0,58881	856,545	-0,54523	82	855,000	855,476	-0,47626	855,456	-0,45563
7	860,000	858,610	1,39014	858,835	1,16528	83	851,000	855,103	-4,10321	854,720	-3,71991
8	857,000	856,732	0,26770	856,809	0,19067	84	855,000	855,037	-0,03687	854,994	0,00574
10	859,000	857,900	1,10022	858,029	0,97144	85	856,000	855,522	0,47760	855,558	0,44232
12	860,000	858,170	1,83020	858,376	1,62427	86	857,000	856,743	0,25708	857,006	-0,00604
15	858,000	857,773	0,22669	857,833	0,16687	87	864,000	864,225	-0,22455	864,468	-0,46832
17	860,000	862,581	-2,58081	861,453	-1,45258	88	854,000	852,745	1,25482	852,955	1,04474
18	856,000	857,008	-1,00836	856,882	-0,88171	90	862,000	864,149	-2,14935	863,823	-1,82336
19	854,000	853,633	0,36658	853,649	0,35120	92	853,000	852,865	0,13538	852,850	0,14966
20	858,000	859,026	-1,02594	858,909	-0,90900	95	856,000	856,053	-0,05280	856,018	-0,01843
23	858,000	858,349	-0,34894	858,356	-0,35638	96	857,000	856,176	0,82446	856,229	0,77106
25	858,000	857,596	0,40448	857,575	0,42481	97	858,000	855,789	2,21112	856,072	1,92822
26	848,000	849,880	-1,88013	849,446	-1,44611	98	857,000	856,018	0,98218	856,083	0,91718
27	854,000	854,978	-0,97846	854,892	-0,89197	100	858,000	857,481	0,51886	857,545	0,45459
28	853,000	852,688	0,31220	852,660	0,33978	103	859,000	858,854	0,14551	858,908	0,09186
30	855,000	853,203	1,79669	853,540	1,45984	106	855,000	855,312	-0,31213	855,251	-0,25055
31	858,000	859,097	-1,09747	858,808	-0,80829	107	856,000	855,257	0,74341	855,462	0,53766
32	854,000	853,984	0,01575	853,958	0,04211	111	850,000	851,373	-1,37305	850,941	-0,94092
33	855,000	854,282	0,71820	854,307	0,69257	113	855,000	853,302	1,69806	853,590	1,41040
36	855,000	853,621	1,37891	853,687	1,31287	114	857,000	857,301	-0,30133	857,305	-0,30469
37	854,000	852,783	1,21722	852,861	1,13855	116	858,000	858,160	-0,16022	858,228	-0,22827
38	854,000	854,257	-0,25684	854,069	-0,06940	117	853,000	853,248	-0,24817	853,155	-0,15497
39	861,000	855,925	5,07452	856,534	4,46552	118	856,000	856,410	-0,41040	856,411	-0,41095
41	858,000	857,248	0,75220	857,454	0,54553	120	855,000	857,168	-2,16834	856,842	-1,84241
42	852,000	853,522	-1,52167	853,366	-1,36627	121	858,000	854,995	3,00458	855,287	2,71332
43	854,000	854,099	-0,09857	853,924	0,07605	122	856,000	856,609	-0,60883	856,586	-0,58618

(a) continuação - Característica de qualidade: Massa Específica – Parâmetros: Centrado na média e Primeira Derivada

44	855,000	854,883	0,11707	854,852	0,14783	123	855,000	855,463	-0,46295	855,414	-0,41425
49	852,000	851,785	0,21533	851,769	0,23071	124	854,000	855,387	-1,38684	855,255	-1,25464
50	857,000	855,848	1,15228	856,100	0,90015	125	855,000	855,060	-0,06036	855,051	-0,05060
52	856,000	857,111	-1,11127	856,402	-0,40216	127	853,000	855,327	-2,32666	855,064	-2,06360
55	848,000	854,378	-6,37775	853,820	-5,81976	129	858,000	858,255	-0,25549	858,156	-0,15595
56	855,000	854,943	0,05652	854,799	0,20081	130	856,000	854,363	1,63690	854,732	1,26788
58	854,000	853,955	0,04511	853,949	0,05084	131	858,000	858,190	-0,18951	858,212	-0,21191
59	849,000	854,557	-5,55701	849,973	-0,97315	132	857,000	856,907	0,09259	856,936	0,06366
60	855,000	854,288	0,71240	854,302	0,69757	134	858,000	856,683	1,31690	856,766	1,23431
61	857,000	855,668	1,33246	855,780	1,22028	135	858,000	857,313	0,68701	857,373	0,62708
62	852,000	852,335	-0,33514	852,220	-0,22034	137	857,000	858,197	-1,19739	858,121	-1,12128
63	855,000	855,153	-0,15344	855,148	-0,14752	138	858,000	859,047	-1,04694	858,995	-0,99457
64	855,000	854,869	0,13086	854,857	0,14264	140	853,000	852,101	0,89923	852,292	0,70831
65	855,000	854,628	0,37183	854,660	0,34033	142	852,000	853,117	-1,11707	852,568	-0,56781
67	855,000	855,188	-0,18805	855,168	-0,16773	143	861,000	859,851	1,14911	860,484	0,51642
68	854,000	853,719	0,28107	853,823	0,17700	144	851,000	851,812	-0,81158	851,143	-0,14349
69	853,000	852,885	0,11505	852,846	0,15436	145	859,000	858,668	0,33173	858,762	0,23834
72	854,000	853,913	0,08740	853,891	0,10944	146	859,000	858,522	0,47766	858,602	0,39758
73	855,000	855,535	-0,53467	855,422	-0,42169	147	859,000	859,230	-0,23016	859,259	-0,25946
74	853,000	853,562	-0,56201	853,345	-0,34473	149	856,000	855,885	0,11456	855,902	0,09845

(b) Característica de qualidade: Ponto de fulgor – Parâmetros: Centrado na média e Primeira Derivada

Amostras	Ponto de fulgor (°C)				Amostras	Ponto de fulgor (°C)				
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração	Resíduo de calibração
1	35,0000	40,7097	-5,70972	40,1898	76	57,0000	42,3859	14,61409	43,3006	13,69943
2	33,0000	39,2145	-6,21451	38,4896	77	52,0000	45,8368	6,16318	46,1083	5,89169
3	43,0000	44,9821	-1,98213	44,8730	78	51,0000	45,2180	5,78202	45,5193	5,48069
4	44,0000	43,0477	0,95228	43,0787	79	42,0000	45,9450	-3,94503	45,7367	-3,73666
5	45,0000	41,8049	3,19513	41,9478	82	46,0000	49,6134	-3,61342	49,4939	-3,49387
7	43,0000	46,2911	-3,29114	46,0930	83	46,0000	49,3613	-3,36133	49,2451	-3,24505
8	25,0000	34,2114	-9,21143	28,7931	84	41,0000	34,5077	6,49234	34,8732	6,12679
10	42,0000	40,8221	1,17790	40,8403	85	43,0000	49,0743	-6,07428	48,8004	-5,80043
12	45,0000	44,6077	0,39235	44,6272	86	56,0000	48,8889	7,11112	49,7400	6,25996
15	46,0000	44,1580	1,84196	44,2567	87	55,0000	56,9639	-1,96389	56,9862	-1,98616
17	55,0000	54,1383	0,86168	54,5041	88	49,0000	43,9553	5,04468	44,6069	4,39306
18	32,0000	43,3916	-11,39156	41,8929	90	46,0000	54,6249	-8,62488	53,9207	-7,92066
19	52,0000	47,5043	4,49565	48,1287	92	46,0000	46,1042	-0,10418	46,1619	-0,16186
20	32,0000	34,4760	-2,47597	33,6214	95	46,0000	39,8357	6,16432	40,2563	5,74368
23	40,0000	40,0401	-0,04014	40,0076	96	46,0000	40,9606	5,03940	41,3115	4,68846
25	33,0000	36,9003	-3,90031	36,5666	97	39,0000	47,1997	-8,19968	46,8864	-7,88641
26	40,0000	41,9515	-1,95153	41,4502	98	40,0000	44,0703	-4,07034	43,8705	-3,87051
27	44,0000	44,6038	-0,60381	44,3033	100	44,0000	38,0726	5,92743	38,5428	5,45723
28	39,0000	37,2274	1,77263	37,1679	103	35,0000	37,8418	-2,84177	37,5945	-2,59446
30	44,0000	43,4023	0,59770	43,2673	106	46,0000	46,9231	-0,92311	46,9690	-0,96901
31	53,0000	48,4905	4,50948	48,9280	107	42,0000	42,3110	-0,31100	42,3400	-0,34000
32	43,0000	41,3879	1,61214	41,4531	111	37,0000	46,2813	-9,28128	45,0686	-8,06863
33	40,0000	41,9735	-1,97345	41,9151	113	45,0000	47,6089	-2,60890	47,4042	-2,40421
36	44,0000	42,3959	1,60414	42,4437	114	43,0000	46,4527	-3,45266	46,3195	-3,31952
37	36,0000	37,0029	-1,00292	36,8389	116	71,0000	47,2859	23,71407	48,9950	22,00505
38	39,0000	40,2625	-1,26251	40,1570	117	54,0000	47,9545	6,04549	48,7189	5,28112
39	40,0000	39,2521	0,74794	39,2489	118	35,0000	34,4451	0,55485	34,1909	0,80912
41	46,0000	45,5948	0,40522	45,5811	120	36,0000	45,4425	-9,44249	44,8411	-8,84107
42	37,0000	37,7641	-0,76406	37,6293	121	42,0000	40,3183	1,68172	40,3788	1,62116
43	42,0000	39,1047	2,89528	39,1644	122	36,0000	40,6217	-4,62172	40,2903	-4,29034
44	42,0000	39,3571	2,64289	39,4221	123	34,0000	36,0329	-2,03289	35,5178	-1,51783
49	34,0000	35,8350	-1,83498	35,5055	124	33,0000	36,8021	-3,80209	36,2103	-3,21027

(b) continuação - Característica de qualidade: Ponto de fulgor – Parâmetros: Centrado na média e Primeira Derivada

50	43,0000	44,3088	-1,30883	44,0227	-1,02271	125	32,0000	34,6684	-2,66843	33,9579	-1,95794
52	45,0000	44,6807	0,31928	44,6983	0,30170	127	40,0000	43,1831	-3,18313	43,0129	-3,01294
55	34,0000	38,2639	-4,26386	37,9873	-3,98727	129	47,0000	48,4814	-1,48141	48,4818	-1,48184
56	45,0000	42,6185	2,38147	42,6907	2,30925	130	45,0000	44,8722	0,12785	44,9804	0,01965
58	41,0000	42,6050	-1,60495	42,5569	-1,55691	131	37,0000	34,4594	2,54065	34,4905	2,50954
59	60,0000	50,3687	9,63133	54,6724	5,32758	132	45,0000	42,7471	2,25289	42,8806	2,11943
60	45,0000	36,6319	8,36805	36,9635	8,03651	134	32,0000	41,7202	-9,72023	41,2718	-9,27183
61	41,0000	39,6836	1,31643	39,7079	1,29208	135	36,0000	43,8991	-7,89907	43,5536	-7,55362
62	38,0000	35,9613	2,03873	35,9944	2,00556	137	37,0000	41,9620	-4,96203	41,7096	-4,70957
63	43,0000	42,9753	0,02469	42,9490	0,05100	138	53,0000	42,8827	10,11727	43,5427	9,45729
64	41,0000	43,4657	-2,46572	43,3868	-2,38682	140	44,0000	52,5222	-8,52218	51,5902	-7,59018
65	48,0000	44,1870	3,81297	44,3876	3,61240	142	40,0000	44,4712	-4,47123	44,3285	-4,32853
67	41,0000	41,7053	-0,70525	41,6438	-0,64380	143	52,0000	54,5442	-2,54419	54,4514	-2,45136
68	42,0000	41,9704	0,02956	41,6730	0,32697	144	52,0000	39,1748	12,82520	42,5893	9,41073
69	37,0000	38,1136	-1,11357	37,9614	-0,96143	145	51,0000	41,5761	9,42390	42,2866	8,71336
72	44,0000	39,9448	4,05518	40,1612	3,83876	146	36,0000	41,5570	-5,55699	41,2508	-5,25079
73	45,0000	44,0146	0,98545	44,0552	0,94476	147	41,0000	42,7763	-1,77625	42,7399	-1,73991
74	40,0000	38,2756	1,72440	38,2855	1,71447	149	34,0000	35,8196	-1,81958	35,4976	-1,49760

(c) Característica de qualidade: Teor de enxofre – Parâmetros: Centrado na média e Primeira Derivada

Amostras	Teor de enxofre (% m/m)				Amostras	Teor de enxofre (% m/m)			
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração
1	0,18000	0,17747	0,00254	0,17845	0,00155	0,17001	-0,01001	0,16939	-0,00939
2	0,18000	0,17845	0,00156	0,17999	0,00001	0,15232	-0,00232	0,15240	-0,00240
3	0,17000	0,17469	-0,00469	0,17467	-0,00467	0,16146	-0,01146	0,16073	-0,01073
4	0,17000	0,17441	-0,00441	0,17411	-0,00411	0,14761	-0,00761	0,14662	-0,00662
5	0,21000	0,17871	0,03129	0,18554	0,02446	0,14470	0,00530	0,14697	0,00303
7	0,19000	0,17476	0,01524	0,17746	0,01254	0,14437	-0,01437	0,14247	-0,01247
8	0,17000	0,18450	-0,01450	0,18203	-0,01203	0,15267	0,01733	0,15628	0,01373
10	0,19000	0,17338	0,01663	0,17538	0,01463	0,14069	0,00931	0,14170	0,00830
12	0,19000	0,17561	0,01439	0,17753	0,01247	0,14319	-0,03319	0,13579	-0,02579
15	0,17000	0,17894	-0,00894	0,17819	-0,00819	0,09734	0,01266	0,09717	0,01283
17	0,16000	0,17987	-0,01987	0,16788	-0,00788	0,12647	0,00353	0,12600	0,00400
18	0,18000	0,17522	0,00478	0,17635	0,00365	0,09187	0,00813	0,09209	0,00792
19	0,16000	0,17512	-0,01512	0,17316	-0,01316	0,13397	-0,01397	0,12749	-0,00749
20	0,18000	0,18284	-0,00284	0,18315	-0,00315	0,16574	0,02427	0,16957	0,02043
23	0,15000	0,16630	-0,01630	0,16416	-0,01416	0,16513	0,03487	0,16982	0,03018
25	0,17000	0,17332	-0,00332	0,17165	-0,00165	0,15290	0,01710	0,15643	0,01357
26	0,13000	0,16258	-0,03258	0,15633	-0,02633	0,16025	0,01976	0,16317	0,01683
27	0,18000	0,11929	0,06071	0,13145	0,04856	0,16029	-0,01029	0,15950	-0,00950
28	0,16000	0,16375	-0,00375	0,16333	-0,00333	0,13035	-0,02035	0,12752	-0,01752
30	0,12000	0,14764	-0,02764	0,14097	-0,02097	0,16896	0,00104	0,17131	-0,00131
31	0,17000	0,16281	0,00719	0,16299	0,00701	0,12873	-0,00873	0,13022	-0,01022
32	0,15000	0,15235	-0,00235	0,15172	-0,00172	0,15981	0,00020	0,16247	-0,00247
33	0,15000	0,15619	-0,00619	0,15553	-0,00553	0,15021	-0,00021	0,14822	0,00178
36	0,15000	0,15515	-0,00515	0,15449	-0,00449	0,14950	0,02050	0,15563	0,01437
37	0,15000	0,15079	-0,00079	0,15033	-0,00033	0,15054	-0,00054	0,15110	-0,00110
38	0,15000	0,16658	-0,01658	0,16239	-0,01239	0,16541	-0,01541	0,16495	-0,01495
39	0,16000	0,16687	-0,00687	0,16503	-0,00503	0,12799	0,02201	0,13199	0,01801
41	0,13000	0,11862	0,01138	0,11955	0,01045	0,16104	0,00896	0,16319	0,00681
42	0,16000	0,15729	0,00271	0,15735	0,00265	0,16255	-0,03255	0,15881	-0,02881
43	0,15000	0,14564	0,00436	0,14537	0,00463	0,15032	-0,01032	0,14962	-0,00962
44	0,18000	0,15827	0,02174	0,16031	0,01969	0,15564	0,00436	0,15693	0,00307
49	0,15000	0,15138	-0,00138	0,15083	-0,00083	0,15903	0,00097	0,15976	0,00024

(c) continuação - Característica de qualidade: Teor de enxofre – Parâmetros: Centrado na média e Primeira Derivada

50	0,12000	0,13360	-0,01360	0,13084	-0,01084	125	0,16000	0,15539	0,00461	0,15659	0,00341
52	0,17000	0,15882	0,01118	0,16303	0,00697	127	0,13000	0,13579	-0,00579	0,13494	-0,00494
55	0,16000	0,16570	-0,00570	0,16596	-0,00596	129	0,12000	0,13474	-0,01474	0,13121	-0,01121
56	0,16000	0,16689	-0,00689	0,16381	-0,00381	130	0,11000	0,13480	-0,02480	0,12681	-0,01681
58	0,18000	0,16566	0,01434	0,16653	0,01347	131	0,13000	0,12615	0,00385	0,12636	0,00364
59	0,21000	0,16480	0,04520	0,21323	-0,00323	132	0,14000	0,13032	0,00968	0,13101	0,00900
60	0,17000	0,16877	0,00123	0,16880	0,00120	134	0,14000	0,13448	0,00552	0,13474	0,00526
61	0,18000	0,17371	0,00629	0,17514	0,00486	135	0,13000	0,12791	0,00209	0,12777	0,00223
62	0,19000	0,16898	0,02102	0,17276	0,01724	137	0,13000	0,13157	-0,00157	0,13092	-0,00092
63	0,17000	0,17290	-0,00290	0,17293	-0,00293	138	0,12000	0,12127	-0,00127	0,12068	-0,00068
64	0,15000	0,16735	-0,01735	0,16561	-0,01561	140	0,17000	0,13984	0,03016	0,15417	0,01583
65	0,17000	0,16622	0,00379	0,16680	0,00320	142	0,15000	0,15795	-0,00795	0,15688	-0,00688
67	0,17000	0,16525	0,00476	0,16561	0,00439	143	0,13000	0,09747	0,03254	0,10472	0,02528
68	0,11000	0,13786	-0,02786	0,13244	-0,02244	144	0,13000	0,13968	-0,00968	0,13699	-0,00699
69	0,18000	0,17657	0,00343	0,17795	0,00205	145	0,12000	0,12208	-0,00208	0,12137	-0,00137
72	0,16000	0,15779	0,00221	0,15822	0,00178	146	0,11000	0,12168	-0,01168	0,11953	-0,00953
73	0,16000	0,16428	-0,00428	0,16360	-0,00360	147	0,11000	0,12130	-0,01130	0,11902	-0,00902
74	0,15000	0,16343	-0,01343	0,16095	-0,01095	149	0,14000	0,12749	0,01251	0,12915	0,01086

(d) Característica de qualidade: Destilação (T10%) – Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

Amostras	Destilação – T10% (°C)				Amostras	Destilação – T10% (°C)				
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração
1	184,300	192,210	-7,91034	191,204	76	185,900	180,482	5,41763	180,928	4,97218
2	182,700	190,101	-7,40117	189,430	77	193,000	181,629	11,37053	182,779	10,22142
3	183,100	187,932	-4,83150	187,479	78	183,600	184,392	-0,79227	184,435	-0,83490
4	190,600	189,261	1,33929	189,509	79	167,900	175,942	-8,04172	174,419	-6,51859
5	188,200	187,879	0,32103	188,044	82	180,800	182,599	-1,79939	182,440	-1,63983
7	189,900	191,920	-2,02013	192,019	83	187,800	180,778	7,02210	181,432	6,36833
8	186,900	186,654	0,24628	186,706	84	179,800	179,008	0,79189	178,822	0,97769
10	185,700	188,070	-2,36963	187,963	85	178,500	181,506	-3,00618	181,140	-2,63963
12	194,700	190,521	4,17865	191,265	86	189,100	183,886	5,21429	184,972	4,12849
15	187,600	189,351	-1,75058	189,368	87	204,400	194,479	9,92105	199,982	4,41821
17	212,400	203,906	8,49439	209,583	88	178,600	180,816	-2,21579	179,880	-1,28020
18	189,200	188,845	0,35532	189,445	90	196,800	193,634	3,16573	196,791	0,00945
19	190,700	185,591	5,10928	186,191	92	159,500	186,776	-27,27626	179,930	-20,42973
20	185,800	188,757	-2,95737	188,521	95	183,400	180,758	2,64241	180,802	2,59770
23	187,800	186,461	1,33858	186,574	96	178,900	182,368	-3,46768	182,044	-3,14404
25	188,400	188,528	-0,12764	188,675	97	187,500	183,732	3,76839	184,244	3,25577
26	173,000	173,281	-0,28116	172,380	98	183,100	181,406	1,69418	181,463	1,63713
27	187,700	186,108	1,59239	186,634	100	191,800	186,262	5,53758	187,032	4,76796
28	177,900	184,857	-6,95656	182,872	103	183,200	182,461	0,73944	182,645	0,55464
30	184,400	184,171	0,22929	184,082	106	182,800	182,143	0,65651	182,249	0,55089
31	202,100	198,604	3,49649	200,270	107	175,700	175,164	0,53618	174,811	0,88925
32	186,100	182,995	3,10458	183,027	111	174,300	173,511	0,78880	172,972	1,32849
33	180,100	183,046	-2,94595	182,713	113	182,700	183,040	-0,33955	183,138	-0,43800
36	191,700	182,470	9,22974	182,913	114	186,200	184,737	1,46349	185,084	1,11592
37	181,900	180,103	1,79741	179,977	116	187,400	185,788	1,61202	186,197	1,20316
38	183,900	182,175	1,72540	182,150	117	184,800	180,785	4,01473	181,269	3,53053
39	185,900	186,355	-0,45453	186,368	118	175,200	175,742	-0,54218	175,166	0,03435
41	192,300	187,485	4,81484	188,653	120	176,300	184,732	-8,43222	184,290	-7,99011
42	175,600	182,540	-6,94016	181,749	121	189,900	179,829	10,07089	180,705	9,19540
43	185,300	180,938	4,36235	181,088	122	178,100	178,412	-0,31157	178,226	-0,12618
44	184,800	184,388	0,41197	184,365	123	185,000	180,098	4,90192	180,448	4,55193
49	178,700	176,792	1,90837	176,490	124	181,000	178,465	2,53497	178,530	2,46999

(d) continuação - Característica de qualidade: Destilação (T10%) – Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

50	179,600	184,968	-5,36752	184,008	-4,40826	125	185,800	178,936	6,86379	179,427	6,37259
52	186,300	184,424	1,87564	183,784	2,51616	127	173,700	180,410	-6,71022	179,777	-6,07738
55	175,500	179,002	-3,50177	178,373	-2,87343	129	185,500	189,861	-4,36072	189,960	-4,45975
56	177,000	182,719	-5,71915	181,890	-4,88994	130	180,900	183,195	-2,29454	183,081	-2,18053
58	175,200	181,742	-6,54215	181,246	-6,04562	131	181,700	180,864	0,83643	180,969	0,73131
59	197,800	188,969	8,83092	195,615	2,18492	132	181,900	179,911	1,98911	180,033	1,86722
60	182,200	182,206	-0,00610	182,056	0,14997	134	166,700	180,977	-14,27736	179,921	-13,22139
61	187,800	182,629	5,17116	182,906	4,89392	135	185,100	180,989	4,11054	181,398	3,70204
62	174,400	179,198	-4,79779	178,402	-4,00235	137	180,900	181,881	-0,98099	181,876	-0,97640
63	183,300	185,359	-2,05936	185,194	-1,89357	138	175,300	184,937	-9,63744	184,092	-8,79240
64	182,300	183,532	-1,23155	183,276	-0,97612	140	183,500	183,320	0,17954	183,672	-0,17191
65	185,400	184,067	1,33266	184,086	1,31409	142	186,000	183,716	2,28377	184,779	1,22115
67	189,700	185,496	4,20424	185,749	3,95065	143	189,200	193,620	-4,41974	194,659	-5,45920
68	185,700	180,642	5,05780	181,064	4,63593	144	189,200	170,216	18,98383	175,666	13,53416
69	183,900	180,856	3,04431	180,868	3,03151	145	182,200	182,842	-0,64186	182,935	-0,73479
72	183,400	177,803	5,59657	177,955	5,44533	146	182,700	181,037	1,66269	181,266	1,43431
73	185,700	182,322	3,37782	182,456	3,24370	147	176,700	184,185	-7,48534	183,473	-6,77280
74	173,600	180,588	-6,98758	179,598	-5,99843	149	173,100	180,523	-7,42316	178,980	-5,88043

(e) Característica de qualidade: Destilação (T50%) – Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

Amostras	Destilação – T50% (°C)				Amostras	Destilação – T50% (°C)				
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração
1	282,800	286,384	-3,58353	285,967	76	284,100	282,734	1,36621	283,041	1,05908
2	282,500	286,483	-3,98261	286,138	77	284,700	279,030	5,66962	279,496	5,20413
3	278,800	280,656	-1,85651	280,558	78	281,200	280,742	0,45807	280,823	0,37750
4	282,800	282,949	-0,14859	283,015	79	274,200	278,412	-4,21152	277,767	-3,56726
5	278,600	282,033	-3,43326	281,806	82	280,000	278,547	1,45255	278,614	1,38611
7	284,600	284,477	0,12347	284,656	83	279,500	277,967	1,53293	278,014	1,48639
8	279,800	282,607	-2,80731	282,395	84	281,500	277,344	4,15628	277,594	3,90622
10	282,800	282,240	0,55963	282,340	85	281,400	279,228	2,17172	279,367	2,03250
12	280,600	283,525	-2,92508	283,363	86	278,700	279,478	-0,77817	279,347	-0,64670
15	284,800	282,462	2,33835	282,750	87	284,600	280,763	3,83701	282,086	2,51392
17	295,200	291,436	3,76376	293,542	88	277,700	275,114	2,58630	275,188	2,51190
18	285,200	284,998	0,20227	285,157	90	283,000	281,671	1,32855	282,411	0,58929
19	283,000	279,207	3,79315	279,508	92	269,900	277,134	-7,23386	275,165	-5,26495
20	285,900	284,871	1,02856	285,134	95	283,200	281,922	1,27838	282,110	1,09018
23	281,400	282,268	-0,86792	282,239	96	281,700	282,295	-0,59464	282,361	-0,66068
25	284,300	283,765	0,53537	283,952	97	280,500	280,550	-0,05011	280,572	-0,07196
26	273,100	275,200	-2,10007	274,552	98	284,200	282,588	1,61218	282,900	1,30017
27	276,800	274,264	2,53580	274,206	100	284,900	283,153	1,74716	283,445	1,45508
28	278,700	279,838	-1,13763	279,591	103	281,100	282,107	-1,00674	282,110	-1,01007
30	275,500	273,678	1,82193	273,454	106	282,400	282,180	0,22000	282,327	0,07309
31	291,100	287,831	3,26852	288,841	107	275,700	276,431	-0,73065	276,164	-0,46448
32	279,300	281,237	-1,93732	281,114	111	273,500	276,289	-2,78873	275,608	-2,10773
33	289,700	280,857	8,84305	281,424	113	278,300	277,022	1,27768	277,011	1,28888
36	283,600	279,437	4,16309	279,634	114	285,000	284,107	0,89328	284,386	0,61359
37	279,500	279,912	-0,41190	279,841	116	282,600	283,187	-0,58719	283,280	-0,67978
38	282,200	280,015	2,18506	280,137	117	279,400	278,526	0,87396	278,587	0,81281
39	283,800	283,443	0,35669	283,598	118	273,200	275,832	-2,63196	275,155	-1,95517
41	277,000	275,742	1,25812	275,547	120	276,000	285,339	-9,33865	284,865	-8,86517
42	276,100	279,039	-2,93912	278,744	121	286,400	279,079	7,32059	279,707	6,69278
43	282,800	278,592	4,20816	278,837	122	277,900	277,451	0,44882	277,399	0,50131
44	282,100	281,584	0,51630	281,639	123	278,400	278,273	0,12714	278,239	0,16077
49	276,000	276,834	-0,83432	276,533	124	275,000	276,918	-1,91818	276,616	-1,61563

(e) continuação - Característica de qualidade: Destilação (T50%) – Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

50	268,600	275,107	-6,50745	273,777	-5,17688	125	282,500	276,914	5,58627	277,271	5,22885
52	281,700	280,794	0,90613	279,739	1,96133	127	275,300	277,949	-2,64877	277,690	-2,39002
55	276,400	277,797	-1,39716	277,540	-1,13989	129	287,000	286,257	0,74258	286,779	0,22052
56	281,100	280,909	0,19074	280,917	0,18259	130	281,200	279,850	1,35001	280,146	1,05420
58	277,600	279,541	-1,94141	279,404	-1,80444	131	279,300	280,945	-1,64468	280,872	-1,57245
59	260,400	277,763	-17,36350	265,839	-5,43869	132	276,900	279,645	-2,74539	279,451	-2,55063
60	279,600	279,744	-0,14435	279,702	-0,10208	134	275,300	280,363	-5,06302	280,044	-4,74451
61	282,300	281,416	0,88409	281,505	0,79498	135	282,300	281,209	1,09125	281,347	0,95319
62	274,500	278,290	-3,78976	277,866	-3,36636	137	283,500	282,252	1,24786	282,458	1,04193
63	273,600	279,108	-5,50833	278,704	-5,10416	138	281,700	283,740	-2,04004	283,746	-2,04562
64	282,200	282,008	0,19202	282,076	0,12399	140	282,500	278,041	4,45923	278,693	3,80652
65	277,000	278,357	-1,35721	278,157	-1,15686	142	275,500	277,175	-1,67502	276,674	-1,17413
67	283,700	280,632	3,06830	280,808	2,89179	143	277,700	280,207	-2,50723	279,895	-2,19489
68	271,000	271,854	-0,85364	271,282	-0,28204	144	277,700	268,509	9,19150	270,205	7,49490
69	279,100	277,691	1,40851	277,673	1,42746	145	281,200	282,181	-0,98096	282,240	-1,04007
72	284,400	280,346	4,05402	280,653	3,74713	146	282,300	281,907	0,39264	282,091	0,20926
73	280,700	278,806	1,89380	278,873	1,82697	147	276,600	283,125	-6,52475	282,640	-6,04019
74	278,000	278,364	-0,36401	278,237	-0,23743	149	275,800	280,262	-4,46161	279,442	-3,64175

(f) Característica de qualidade: Destilação (T85%) – Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

Amostras	Destilação – T85% (°C)				Amostras	Destilação – T85% (°C)					
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração	Resíduo de calibração
1	361,300	360,372	0,92761	360,700	0,60004	76	358,700	358,769	-0,06924	358,823	-0,12259
2	358,600	361,801	-3,20126	361,053	-2,45273	77	361,200	355,203	5,99677	356,173	5,02741
3	355,300	357,828	-2,52823	357,516	-2,21640	78	357,900	355,749	2,15060	355,991	1,90909
4	357,100	358,173	-1,07263	358,014	-0,91412	79	351,900	357,066	-5,16559	355,821	-3,92069
5	352,600	357,921	-5,32126	356,608	-4,00757	82	356,200	354,635	1,56482	354,764	1,43570
7	359,600	359,247	0,35346	359,353	0,24683	83	354,900	355,088	-0,18839	354,971	-0,07138
8	352,700	359,397	-6,69653	357,887	-5,18674	84	358,900	356,600	2,30035	357,117	1,78259
10	362,600	359,019	3,58115	359,627	2,97281	85	356,700	354,815	1,88492	354,979	1,72083
12	365,200	358,444	6,75604	359,752	5,44812	86	354,000	353,929	0,07092	353,506	0,49417
15	362,900	359,231	3,66852	359,965	2,93485	87	359,200	352,930	6,26990	355,402	3,79822
17	354,600	358,428	-3,82840	355,829	-1,22870	88	355,100	353,965	1,13455	354,447	0,65350
18	362,500	360,147	2,35324	360,649	1,85104	90	357,400	356,270	1,13046	357,009	0,39063
19	362,100	359,148	2,95212	360,076	2,02445	92	339,700	354,491	-14,79138	352,455	-12,75485
20	360,300	360,302	-0,00192	360,395	-0,09503	95	360,300	356,808	3,49176	357,328	2,97235
23	360,900	358,569	2,33054	358,978	1,92224	96	357,100	357,274	-0,17352	357,249	-0,14911
25	359,800	358,794	1,00562	359,010	0,78964	97	355,700	354,716	0,98373	354,681	1,01895
26	356,300	361,330	-5,03040	360,597	-4,29657	98	358,800	357,626	1,17386	357,846	0,95410
27	353,800	355,578	-1,77756	355,071	-1,27081	100	358,000	356,495	1,50513	356,683	1,31714
28	357,900	359,175	-1,27539	358,903	-1,00302	103	356,700	356,810	-0,11038	356,634	0,06589
30	350,400	354,224	-3,82416	352,965	-2,56500	106	360,900	360,161	0,73877	360,614	0,28638
31	356,500	357,985	-1,48483	357,351	-0,85071	107	359,400	357,190	2,21048	357,810	1,59006
32	357,600	358,694	-1,09387	358,636	-1,03586	111	354,900	360,395	-5,49454	359,581	-4,68051
33	359,400	359,676	-0,27618	359,777	-0,37744	113	353,900	357,676	-3,77646	356,871	-2,97067
36	361,300	358,470	2,83011	358,797	2,50345	114	349,800	358,484	-8,68442	357,074	-7,27405
37	362,400	359,644	2,75565	360,304	2,09552	116	356,600	357,595	-0,99542	357,425	-0,82480
38	357,400	358,974	-1,57434	358,875	-1,47507	117	357,800	358,768	-0,96802	358,986	-1,18619
39	358,200	359,014	-0,81442	358,978	-0,77838	118	355,000	355,400	-0,40036	355,109	-0,10858
41	357,400	355,557	1,84320	355,995	1,40494	120	358,400	359,350	-0,94962	359,272	-0,87247
42	355,300	357,434	-2,13385	357,106	-1,80600	121	358,900	358,289	0,61124	358,609	0,29144
43	358,400	356,273	2,12653	356,556	1,84448	122	357,300	357,029	0,27060	357,149	0,15137
44	359,000	357,993	1,00656	358,111	0,88892	123	356,000	355,918	0,08200	355,933	0,06732
49	358,700	358,246	0,45410	358,411	0,28888	124	356,300	356,449	-0,14890	356,436	-0,13629

(f) continuação - Característica de qualidade: Destilação (T85%) – Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

50	350,400	355,605	-5,20474	354,097	-3,69724	125	359,700	355,598	4,10156	356,240	3,46036
52	357,700	357,533	0,16745	356,920	0,77969	127	356,800	356,272	0,52817	356,467	0,33267
55	358,400	358,004	0,39630	358,077	0,32330	129	355,500	355,698	-0,19757	355,495	0,00467
56	358,300	357,455	0,84534	357,527	0,77298	130	360,000	353,899	6,10141	355,398	4,60217
58	355,500	358,006	-2,50620	357,775	-2,27533	131	354,700	355,326	-0,62558	355,084	-0,38388
59	333,200	346,064	-12,86432	329,877	3,32324	132	353,800	355,814	-2,01447	355,514	-1,71448
60	355,800	357,047	-1,24750	356,820	-1,01987	134	353,900	355,646	-1,74640	355,376	-1,47574
61	361,800	358,596	3,20377	359,106	2,69446	135	353,600	357,249	-3,64896	356,650	-3,04971
62	352,700	356,716	-4,01599	355,974	-3,27365	137	360,300	355,146	5,15393	355,816	4,48392
63	356,200	357,000	-0,80039	356,879	-0,67880	138	355,600	354,797	0,80283	354,736	0,86389
64	362,500	359,746	2,75409	360,363	2,13684	140	367,500	354,596	12,90439	358,812	8,68848
65	356,600	356,994	-0,39410	356,908	-0,30804	142	356,000	350,596	5,40396	351,897	4,10263
67	354,900	357,570	-2,67011	357,258	-2,35751	143	354,500	357,551	-3,05051	357,168	-2,66849
68	358,000	352,549	5,45129	353,708	4,29184	144	354,500	351,768	2,73166	353,307	1,19275
69	358,300	356,618	1,68207	356,861	1,43948	145	353,700	355,012	-1,31168	354,584	-0,88419
72	364,900	359,862	5,03842	360,848	4,05191	146	355,700	354,856	0,84424	354,837	0,86313
73	355,900	357,296	-1,39618	357,047	-1,14713	147	347,500	355,796	-8,29645	354,004	-6,50372
74	352,100	355,296	-3,19638	354,506	-2,40646	149	354,500	357,072	-2,57184	356,408	-1,90805

(g) Característica de qualidade: Composição (aromáticos totais) — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

Amostras	Composição – Aromáticos totais (% v/v)				Amostras	Composição – Aromáticos totais (% v/v)				
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração
1	29,7000	29,8494	-0,14940	29,7119	76	29,2000	29,1661	0,03389	29,1582	0,04183
2	29,8000	29,4639	0,33612	29,6388	77	28,5000	29,0337	-0,53370	28,8581	-0,35807
3	29,4000	30,0402	-0,64022	29,7022	78	29,5000	29,4556	0,04441	29,5689	-0,06894
4	30,1000	29,6284	0,47163	29,8185	79	28,4000	28,6789	-0,27894	28,4549	-0,05487
5	30,2000	30,3977	-0,19765	30,4649	82	29,0000	28,9659	0,03407	28,9641	0,03594
7	30,1000	30,1240	-0,02399	30,1466	83	29,3000	29,1305	0,16945	29,2530	0,04698
8	30,1000	30,1812	-0,08116	30,1485	84	29,1000	28,5914	0,50860	28,8362	0,26383
10	29,4000	29,9026	-0,50262	29,6788	85	29,5000	29,1550	0,34497	29,3139	0,18610
12	30,1000	29,6494	0,45061	29,8890	86	28,9000	28,7413	0,15868	28,6713	0,22870
15	29,9000	29,9262	-0,02617	29,9351	87	29,5000	29,9699	-0,46989	29,6685	-0,16854
17	31,5000	31,9175	-0,41746	31,8585	88	28,3000	27,8717	0,42830	28,0076	0,29236
18	29,6000	29,9333	-0,33333	29,5742	90	29,5000	28,8960	0,60399	29,0568	0,44320
19	30,1000	29,5100	0,58998	29,8384	92	27,3000	27,4330	-0,13305	27,1463	0,15367
20	29,6000	29,7571	-0,15711	29,6238	95	30,0000	29,0990	0,90103	29,5364	0,46363
23	29,2000	29,3596	-0,15963	29,1132	96	29,6000	29,3255	0,27449	29,4515	0,14851
25	29,2000	29,2408	-0,04081	29,2020	97	29,7000	29,5215	0,17848	29,6849	0,01508
26	28,7000	28,7040	-0,00399	28,6369	98	29,1000	30,2662	-1,16617	29,8253	-0,72527
27	29,1000	29,4552	-0,35522	29,2584	100	29,6000	29,8316	-0,23164	29,8341	-0,23407
28	30,1000	29,4774	0,62260	29,7898	103	30,1000	29,5604	0,53961	29,7419	0,35814
30	29,2000	30,0745	-0,87446	29,7046	106	29,1000	29,1938	-0,09380	29,1227	-0,02270
31	30,7000	30,9752	-0,27517	30,9673	107	29,0000	29,5744	-0,57436	29,1882	-0,18819
32	29,7000	29,3820	0,31805	29,4085	111	28,6000	28,4395	0,16053	28,5630	0,03698
33	29,5000	29,2657	0,23431	29,2639	113	27,7000	28,0690	-0,36898	27,6776	0,02243
36	29,4000	29,6567	-0,25673	29,5913	114	28,9000	29,5842	-0,68424	29,1868	-0,28682
37	29,0000	29,3478	-0,34782	29,1623	116	29,1000	29,8426	-0,74265	29,3618	-0,26184
38	29,6000	28,9902	0,60976	29,2304	117	28,7000	29,4351	-0,73505	29,2074	-0,50744
39	29,7000	29,2419	0,45815	29,4008	118	29,2000	28,9224	0,27759	29,0329	0,16711
41	30,4000	30,0418	0,35824	30,3065	120	29,9000	30,1964	-0,29638	29,9995	-0,09954
42	28,7000	29,4737	-0,77372	29,1048	121	29,2000	29,1876	0,01245	29,2049	-0,00487
43	28,8000	29,4203	-0,62029	29,1415	122	28,5000	29,0246	-0,52464	28,8009	-0,30089
44	29,9000	29,1471	0,75287	29,3314	123	29,3000	29,0707	0,22934	29,1844	0,11558

(g) continuação - Característica de qualidade: Composição (aromáticos totais) — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

49	28,6000	28,8972	-0,29715	28,6785	-0,07853	124	29,4000	28,9796	0,42039	29,2195	0,18047
50	29,8000	29,6617	0,13831	29,8404	-0,04038	125	29,0000	29,5328	-0,53276	29,4369	-0,43690
52	28,9000	29,7652	-0,86522	29,3205	-0,42048	127	30,0000	29,4724	0,52761	29,6878	0,31219
55	29,3000	29,7135	-0,41346	29,5889	-0,28891	129	31,3000	31,1908	0,10921	31,3577	-0,05769
56	29,1000	29,2577	-0,15765	29,1891	-0,08909	130	31,5000	30,8067	0,69326	31,3285	0,17152
58	30,2000	29,6477	0,55227	29,8130	0,38704	131	30,4000	29,9299	0,47006	30,0544	0,34562
59	27,1000	29,9713	-2,87126	27,4275	-0,32749	132	30,0000	29,7651	0,23494	29,8367	0,16332
60	29,6000	29,5313	0,06866	29,5917	0,00826	134	29,7000	29,6765	0,02350	29,6393	0,06075
61	29,5000	29,6158	-0,11578	29,5417	-0,04171	135	29,6000	30,6057	-1,00566	30,2305	-0,63049
62	28,7000	29,2714	-0,57137	29,0147	-0,31474	137	30,1000	30,3651	-0,26509	30,2296	-0,12965
63	29,5000	29,8487	-0,34867	29,8056	-0,30557	138	30,8000	30,4022	0,39778	30,5032	0,29680
64	30,2000	29,4621	0,73785	29,7944	0,40555	140	30,1000	29,4427	0,65734	29,9064	0,19365
65	30,3000	29,7736	0,52638	30,0475	0,25246	142	30,4000	29,7979	0,60209	30,4994	-0,09940
67	30,5000	29,8139	0,68611	30,0603	0,43969	143	30,0000	30,4383	-0,43830	30,1588	-0,15875
68	30,5000	29,5974	0,90258	30,2555	0,24453	144	28,1000	28,7799	-0,67990	28,2410	-0,14099
69	29,5000	29,3214	0,17864	29,4342	0,06584	145	30,4000	30,3377	0,06234	30,3254	0,07462
72	29,0000	29,2443	-0,24433	29,0476	-0,04764	146	30,6000	30,2921	0,30792	30,3790	0,22101
73	29,7000	29,0469	0,65311	29,3438	0,35622	147	30,6000	30,2945	0,31550	30,3628	0,23718
74	28,1000	28,7302	-0,63022	28,3551	-0,25510	149	29,6000	30,1816	-0,58163	29,8118	-0,21180

(h) Característica de qualidade: Composição (aromáticos polinucleares) — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

Amostras	Composição – Aromáticos polinucleares (% v/v)				Amostras	Composição – Aromáticos polinucleares (% v/v)				
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração
1	5,10000	5,91351	-0,81351	5,71541	76	5,10000	5,13012	-0,03012	5,10253	-0,00253
2	5,70000	6,01483	-0,31483	5,85947	77	5,00000	5,38061	-0,38061	5,29995	-0,29995
3	6,50000	6,42471	0,07529	6,52680	78	5,70000	5,00110	0,69890	5,08839	0,61161
4	5,90000	6,29413	-0,39413	6,25761	79	5,40000	5,20687	0,19314	5,24558	0,15442
5	6,30000	6,11564	0,18436	6,16404	82	5,60000	5,23668	0,36332	5,30021	0,29979
7	6,50000	5,86421	0,63580	5,97946	83	5,50000	5,19964	0,30036	5,24365	0,25635
8	5,10000	6,07619	-0,97619	5,90476	84	5,20000	5,19813	0,00187	5,17139	0,02861
10	6,40000	5,92949	0,47051	6,00296	85	5,60000	5,00992	0,59009	5,07865	0,52135
12	6,40000	6,05489	0,34511	6,12570	86	5,30000	4,98853	0,31147	5,03897	0,26103
15	6,20000	5,99329	0,20671	6,04059	87	5,00000	4,90066	0,09934	4,74922	0,25079
17	6,10000	6,25789	-0,15789	6,19350	88	4,70000	5,69752	-0,99752	5,37692	-0,67692
18	6,40000	6,12081	0,27919	6,20547	90	5,30000	4,98354	0,31646	4,95027	0,34973
19	6,80000	6,79504	0,00496	6,89046	92	5,40000	5,52478	-0,12478	5,45379	-0,05379
20	5,30000	5,79628	-0,49628	5,67611	95	5,00000	5,15602	-0,15602	5,10976	-0,10976
23	5,20000	5,81956	-0,61956	5,70794	96	5,50000	5,15887	0,34113	5,20196	0,29804
25	5,80000	5,82040	-0,02040	5,79383	97	4,80000	5,13883	-0,33883	5,05123	-0,25123
26	6,40000	6,96708	-0,56708	6,92496	98	5,60000	5,24493	0,35507	5,32401	0,27600
27	6,60000	5,99552	0,60448	6,14662	100	4,80000	5,14899	-0,34899	5,07963	-0,27963
28	6,60000	6,65626	-0,05626	6,69387	103	4,30000	4,73217	-0,43217	4,63066	-0,33066
30	6,50000	6,22095	0,27905	6,33342	106	5,70000	5,50010	0,19990	5,56710	0,13290
31	6,20000	6,27243	-0,07243	6,26114	107	4,60000	5,09107	-0,49107	4,98684	-0,38684
32	6,40000	6,30504	0,09496	6,34699	111	6,60000	5,91852	0,68148	6,20829	0,39171
33	6,20000	6,14946	0,05054	6,17109	113	5,20000	5,76042	-0,56042	5,51560	-0,31560
36	6,00000	6,17452	-0,17452	6,16685	114	5,10000	5,45576	-0,35576	5,42452	-0,32452
37	6,10000	6,31792	-0,21792	6,31666	116	4,70000	5,17501	-0,47501	5,07921	-0,37921
38	6,10000	6,29800	-0,19800	6,30079	117	6,10000	5,79754	0,30246	5,91703	0,18297
39	6,60000	6,04891	0,55109	6,16043	118	4,10000	4,76050	-0,66050	4,55077	-0,45077
41	6,80000	5,65686	1,14314	5,91930	120	5,00000	5,22325	-0,22325	5,19546	-0,19546
42	6,50000	6,16313	0,33687	6,23812	121	5,00000	5,23797	-0,23797	5,22011	-0,22011
43	6,10000	6,03817	0,06183	6,07091	122	5,10000	4,93579	0,16421	4,95710	0,14291
44	5,90000	6,16789	-0,26789	6,15359	123	5,20000	5,13613	0,06387	5,14545	0,05455
49	6,10000	6,24573	-0,14573	6,25448	124	5,40000	4,97797	0,42203	5,03436	0,36564

(h) continuação - Característica de qualidade: Composição (aromáticos polinucleares) — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

50	5,60000	5,33459	0,26541	5,30638	0,29362	125	5,00000	5,14834	-0,14834	5,12926	-0,12926
52	6,80000	5,64761	1,15239	5,84725	0,95275	127	5,20000	5,13786	0,06214	5,14643	0,05357
55	5,00000	5,76179	-0,76179	5,63446	-0,63446	129	5,40000	5,26944	0,13056	5,34207	0,05793
56	6,30000	5,67834	0,62166	5,77824	0,52176	130	5,20000	5,29748	-0,09748	5,28324	-0,08324
58	6,10000	5,93385	0,16615	5,95194	0,14806	131	4,80000	4,73933	0,06067	4,73290	0,06711
59	4,00000	5,75341	-1,75341	3,81869	0,18131	132	4,10000	5,02993	-0,92993	4,91128	-0,81128
60	6,70000	5,74462	0,95538	5,85986	0,84014	134	5,00000	5,07235	-0,07235	5,06799	-0,06799
61	5,30000	5,81325	-0,51325	5,70806	-0,40806	135	5,40000	5,12249	0,27751	5,16639	0,23361
62	5,80000	5,84217	-0,04217	5,82150	-0,02150	137	4,90000	5,06243	-0,16243	5,04548	-0,14548
63	6,20000	5,70749	0,49251	5,75521	0,44479	138	5,10000	5,03104	0,06896	5,05468	0,04532
64	5,60000	6,05361	-0,45361	5,99001	-0,39001	140	6,50000	6,08459	0,41541	6,34386	0,15614
65	5,10000	5,81483	-0,71483	5,69646	-0,59646	142	5,20000	5,34174	-0,14174	5,33596	-0,13596
67	5,80000	5,97039	-0,17039	5,95003	-0,15003	143	5,00000	5,31183	-0,31183	5,10994	-0,10994
68	5,30000	5,54260	-0,24260	5,41539	-0,11539	144	5,30000	4,96614	0,33386	5,05171	0,24829
69	5,90000	5,99396	-0,09396	5,98102	-0,08102	145	5,30000	4,82819	0,47181	4,90738	0,39262
72	5,80000	5,95150	-0,15150	5,93220	-0,13220	146	5,10000	4,75475	0,34525	4,80762	0,29238
73	5,60000	5,71462	-0,11462	5,68128	-0,08129	147	4,80000	4,72701	0,07299	4,72790	0,07210
74	5,50000	5,88719	-0,38719	5,82036	-0,32036	149	5,00000	5,13649	-0,13649	5,09870	-0,09870

(i) Característica de qualidade: Combustão (Número de cetano) — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

Amostras	Combustão – Número de cetano				Amostras	Combustão – Número de cetano				
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração
1	47,9000	48,3872	-0,48718	48,3208	76	49,6000	49,3217	0,27834	49,3924	0,20762
2	47,9000	48,7423	-0,84226	48,6398	77	49,3000	49,2334	0,06659	49,2719	0,02808
3	48,1000	48,1739	-0,07386	48,1696	78	48,6000	49,0833	-0,48335	49,0332	-0,43319
4	48,2000	48,3593	-0,15933	48,3559	79	49,0000	49,1659	-0,16589	49,1290	-0,12903
5	47,7000	48,0910	-0,39101	48,0263	82	48,8000	49,0239	-0,22391	48,9951	-0,19511
7	47,9000	48,0549	-0,15487	48,0224	83	49,0000	48,9996	0,00035	48,9989	0,00111
8	46,4000	48,1041	-1,70407	47,8273	84	48,6000	48,8228	-0,22278	48,7714	-0,17143
10	48,0000	48,0337	-0,03373	48,0114	85	49,1000	49,1896	-0,08955	49,1873	-0,08726
12	48,7000	48,0253	0,67474	48,1029	86	49,4000	49,0167	0,38331	49,0867	0,31329
15	48,4000	47,9644	0,43561	48,0031	87	49,1000	48,8471	0,25289	49,0104	0,08965
17	49,3000	48,2858	1,01424	48,8902	88	49,2000	49,0520	0,14805	49,2029	-0,00289
18	49,1000	48,5357	0,56433	48,6578	90	49,3000	48,9990	0,30103	49,1972	0,10282
19	48,9000	48,0531	0,84687	48,1591	92	49,8000	48,9796	0,82045	49,3705	0,42947
20	47,5000	48,2715	-0,77145	48,1595	95	49,4000	49,5560	-0,15598	49,5727	-0,17268
23	48,4000	48,1071	0,29290	48,1329	96	49,3000	49,4913	-0,19128	49,5037	-0,20366
25	48,6000	48,6944	-0,09440	48,7202	97	48,9000	49,1894	-0,28937	49,1641	-0,26409
26	49,1000	48,0714	1,02855	48,2380	98	50,2000	49,6165	0,58351	49,7391	0,46088
27	47,0000	47,6590	-0,65897	47,3992	100	49,3000	49,4556	-0,15558	49,4697	-0,16968
28	48,5000	48,3431	0,15694	48,4249	103	49,4000	49,3530	0,04696	49,3447	0,05531
30	47,4000	47,4992	-0,09915	47,3781	106	48,9000	49,5280	-0,62797	49,4846	-0,58461
31	48,4000	48,6460	-0,24596	48,6895	107	49,1000	48,5585	0,54149	48,5828	0,51721
32	47,6000	48,6096	-1,00957	48,5341	111	48,9000	49,2968	-0,39685	49,2187	-0,31873
33	48,6000	48,5276	0,07243	48,5471	113	48,7000	49,1643	-0,46431	49,1232	-0,42317
36	47,9000	48,2576	-0,35765	48,2356	114	48,8000	49,8498	-1,04981	49,7775	-0,97751
37	48,2000	48,5149	-0,31490	48,4947	116	48,9000	49,2935	-0,39352	49,2556	-0,35560
38	48,9000	48,6634	0,23664	48,7083	117	49,4000	49,1843	0,21565	49,2196	0,18042
39	48,8000	49,1129	-0,31292	49,1235	118	48,5000	48,6738	-0,17379	48,5817	-0,08170
41	46,8000	47,6170	-0,81704	47,3486	120	49,7000	49,7560	-0,05604	49,8122	-0,11219
42	48,9000	48,1876	0,71236	48,2567	121	49,1000	49,1642	-0,06416	49,1570	-0,05703
43	50,2000	48,4337	1,76627	48,6449	122	49,7000	48,7409	0,95906	48,8219	0,87811
44	49,0000	48,6192	0,38081	48,6620	123	48,4000	49,1810	-0,78103	49,1050	-0,70505
49	48,3000	48,2495	0,05047	48,2386	124	47,9000	48,9030	-1,00301	48,7594	-0,85941

(i) continuação - Característica de qualidade: Combustão (Número de cetano) — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

50	46,6000	47,5842	-0,98417	47,2688	-0,66882	125	48,9000	48,9440	-0,04395	48,9251	-0,02512
52	47,5000	48,3013	-0,80128	48,1074	-0,60743	127	49,3000	48,9749	0,32506	48,9968	0,30318
55	47,5000	47,8406	-0,34058	47,7641	-0,26409	129	49,3000	49,8799	-0,57987	49,8524	-0,55235
56	49,8000	48,3850	1,41496	48,5751	1,22489	130	47,5000	49,0166	-1,51660	48,7056	-1,20562
58	47,9000	48,1630	-0,26297	48,1371	-0,23706	131	49,4000	49,1115	0,28848	49,1262	0,27379
59	46,1000	47,6298	-1,52977	45,8759	0,22414	132	49,7000	49,1924	0,50756	49,2327	0,46727
60	48,2000	48,3465	-0,14652	48,3351	-0,13511	134	49,4000	49,2676	0,13237	49,2768	0,12322
61	48,0000	48,3700	-0,37000	48,3303	-0,33030	135	49,7000	49,3854	0,31463	49,4240	0,27603
62	49,1000	48,2763	0,82370	48,3662	0,73377	137	50,0000	49,3563	0,64375	49,4377	0,56234
63	48,1000	47,8452	0,25480	47,8427	0,25729	138	49,3000	49,5161	-0,21610	49,4993	-0,19933
64	48,2000	48,5148	-0,31480	48,4951	-0,29512	140	49,5000	49,0747	0,42526	49,2041	0,29590
65	48,4000	47,7180	0,68203	47,7496	0,65043	142	49,8000	49,0239	0,77606	49,2182	0,58183
67	48,0000	48,1840	-0,18399	48,1664	-0,16645	143	48,2000	49,1128	-0,91281	48,8441	-0,64411
68	47,8000	47,0946	0,70537	47,1104	0,68956	144	48,9000	47,9728	0,92717	48,1588	0,74123
69	47,7000	48,1104	-0,41044	48,0430	-0,34303	145	49,5000	49,3414	0,15860	49,3604	0,13959
72	48,1000	48,4783	-0,37827	48,4397	-0,33974	146	49,5000	49,3818	0,11815	49,3941	0,10586
73	48,6000	48,2724	0,32756	48,2988	0,30122	147	49,9000	49,3171	0,58294	49,4073	0,49265
74	50,3000	48,6654	1,63455	48,9114	1,38863	149	49,0000	49,2893	-0,28933	49,1968	-0,19679

(i) Característica de qualidade: Teor de biodiesel — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

Amostras	Teor de biodiesel (% v/v)				Amostras	Teor de biodiesel (% v/v)				
	Valor Real	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração		Resíduo de calibração	Valor previsto de validação	Resíduo de validação	Valor previsto de calibração	Resíduo de calibração
1	0,00000	-0,08542	0,08542	-0,08368	76	1,60000	1,62061	-0,02061	1,59386	0,00614
2	0,00000	-0,02108	0,02108	-0,10560	77	1,90000	1,84312	0,05688	1,87833	0,02167
3	0,00000	-0,02219	0,02219	0,02211	78	1,20000	1,44927	-0,24927	1,32335	-0,12335
4	0,00000	0,05766	-0,05766	0,02513	79	2,00000	1,91241	0,08759	2,00049	-0,00049
5	0,00000	0,01629	-0,01629	-0,00913	82	1,70000	1,76396	-0,06396	1,75834	-0,05834
7	0,00000	-0,06663	0,06663	-0,05121	83	1,80000	1,83210	-0,03210	1,84702	-0,04702
8	0,00000	-0,05116	0,05116	0,03540	84	1,80000	1,80446	-0,00446	1,79898	0,00102
10	0,00000	0,14367	-0,14367	0,07164	85	1,60000	1,85905	-0,25905	1,77390	-0,17390
12	0,00000	0,04363	-0,04363	0,00490	86	2,00000	1,55509	0,44492	1,85376	0,14624
15	0,00000	-0,02586	0,02586	-0,02443	87	1,90000	1,76731	0,13269	1,84406	0,05594
17	0,00000	-0,11415	0,11415	0,05728	88	1,60000	1,68563	-0,08563	1,62749	-0,02749
18	0,00000	-0,04499	0,04499	-0,05863	90	1,70000	1,89171	-0,19171	1,78532	-0,08532
19	0,00000	0,06549	-0,06549	0,03245	92	1,90000	1,82346	0,07655	1,85780	0,04220
20	0,00000	0,02537	-0,02537	-0,03652	95	1,90000	1,83051	0,06949	1,84666	0,05334
23	0,00000	0,02871	-0,02871	-0,02202	96	1,50000	1,55355	-0,05355	1,51446	-0,01446
25	1,60000	1,51914	0,08086	1,60777	97	1,00000	1,21982	-0,21982	1,07434	-0,07434
26	0,00000	0,08457	-0,08457	0,02403	98	2,10000	1,90993	0,19007	2,01686	0,08314
27	0,00000	0,11279	-0,11279	0,05458	100	1,80000	1,77084	0,02917	1,77809	0,02191
28	0,00000	0,03027	-0,03027	0,00694	103	1,90000	1,69063	0,20937	1,80087	0,09913
30	0,00000	-0,08851	0,08851	-0,03058	106	1,80000	1,73943	0,06057	1,76095	0,03905
31	0,00000	0,18191	-0,18191	0,11500	107	0,60000	0,71707	-0,11707	0,57613	0,02387
32	0,00000	-0,05893	0,05893	-0,04654	111	1,90000	1,72411	0,17590	1,83763	0,06237
33	0,00000	0,01954	-0,01954	-0,00150	113	2,00000	1,83378	0,16623	1,91044	0,08956
36	0,00000	0,02877	-0,02877	0,01397	114	1,90000	1,88378	0,01622	1,90784	-0,00784
37	0,00000	0,05843	-0,05843	0,03929	116	1,50000	1,85569	-0,15569	1,57912	-0,07912
38	1,60000	1,57259	0,02741	1,65514	117	1,80000	1,85174	-0,05174	1,84368	-0,04368
39	1,70000	1,48854	0,21146	1,64456	118	2,00000	1,80040	0,19960	1,91794	0,08206
41	0,00000	-0,10675	0,10675	-0,04149	120	2,00000	1,74280	0,25720	1,87448	0,12553
42	0,00000	-0,02604	0,02604	-0,03626	121	1,90000	1,85553	0,04447	1,85938	0,04062
43	1,60000	1,51893	0,08107	1,65703	122	1,90000	1,94466	-0,04466	1,92942	-0,02942
44	0,70000	0,85531	-0,15531	0,83149	123	1,70000	1,94137	-0,24137	1,83646	-0,13646
49	0,00000	-0,00377	0,00377	-0,01011	124	1,90000	1,72655	0,17345	1,77668	0,12332

(j) continuação - Característica de qualidade: Teor de biodiesel — Parâmetros: Escalado na faixa e segunda derivada

50	0,00000	0,03755	-0,03755	-0,03273	0,03273	125	1,70000	1,78560	-0,08560	1,73206	-0,03206
52	0,00000	0,04215	-0,04215	-0,00560	0,00560	127	1,90000	1,88731	0,01269	1,91001	-0,01001
55	0,00000	-0,00443	0,00443	-0,01873	0,01873	129	1,80000	1,84778	-0,04778	1,86633	-0,06633
56	1,80000	1,32250	0,47750	1,60607	0,19393	130	0,00000	0,04539	-0,04539	-0,06256	0,06256
58	0,00000	-0,02307	0,02307	-0,02716	0,02716	131	1,80000	1,69656	0,10344	1,74062	0,05938
59	0,60000	0,72521	-0,12521	0,65885	-0,05885	132	1,90000	1,87726	0,02274	1,89149	0,00851
60	0,40000	0,49782	-0,09782	0,45033	-0,05033	134	1,80000	1,87471	-0,07471	1,86293	-0,06293
61	0,00000	-0,00777	0,00777	-0,05524	0,05524	135	1,80000	1,96665	-0,16665	1,92190	-0,12190
62	0,00000	0,02761	-0,02761	-0,01638	0,01638	137	1,70000	1,84302	-0,14302	1,79350	-0,09350
63	0,00000	0,15875	-0,15875	0,08751	-0,08751	138	1,70000	1,78161	-0,08161	1,77178	-0,07178
64	0,00000	0,23505	-0,23505	0,09048	-0,09048	140	1,60000	1,57178	0,02822	1,62046	-0,02046
65	0,00000	0,07399	-0,07399	0,04857	-0,04857	142	1,80000	1,74438	0,05562	1,76645	0,03355
67	0,00000	0,05370	-0,05370	0,02061	-0,02061	143	1,40000	1,50555	-0,10555	1,38439	0,01561
68	0,00000	-0,05105	0,05105	-0,05824	0,05824	144	1,90000	1,80781	0,09219	1,94179	-0,04179
69	0,00000	0,04920	-0,04920	-0,01660	0,01660	145	1,80000	1,61744	0,18256	1,68854	0,11146
72	0,00000	0,18207	-0,18207	0,10114	-0,10114	146	1,70000	1,74381	-0,04381	1,73079	-0,03079
73	1,70000	1,29701	0,40299	1,54656	0,15344	147	1,80000	1,73983	0,06017	1,76302	0,03698
74	1,60000	1,64889	-0,04889	1,69620	-0,09620	149	1,90000	1,90908	-0,00908	1,89958	0,00042

Anexo 4. Comparação dos resultados obtidos pelo modelo de regressão a partir dos dados cromatográficos com os parâmetros físico-químicos analisados pelas normas oficiais ASTM.micos analisados pelas normas oficiais ASTM.).

(a) Característica de qualidade: Massa específica – Parâmetro físico-químico: ASTM D4052

Amostras	Massa específica (kg,m ⁻³)			Amostras	Massa específica (kg,m ⁻³)		
	D4052	GC	Erro relativo (%)		D4052	GC	Erro relativo (%)
6	859,000	857,848	-0,13	80	856,000	855,172	-0,10
9	850,000	852,435	0,29	81	854,000	855,826	0,21
11	860,000	858,750	-0,15	89	858,000	858,141	0,02
13	860,000	859,101	-0,10	91	854,000	852,480	-0,18
14	858,000	857,822	-0,02	93	851,000	849,902	-0,13
16	851,000	852,002	0,12	94	856,000	855,945	-0,01
21	855,000	857,103	0,25	99	858,000	856,742	-0,15
22	850,000	851,273	0,15	101	854,000	854,675	0,08
24	858,000	853,154	-0,56	102	858,000	858,385	0,04
29	852,000	852,560	0,07	104	857,000	856,725	-0,03
34	854,000	853,054	-0,11	105	850,000	850,699	0,08
35	856,000	855,987	0,00	108	856,000	856,061	0,01
40	856,000	855,719	-0,03	109	857,000	857,135	0,02
45	855,000	853,888	-0,13	110	856,000	853,817	-0,25
46	854,000	853,944	-0,01	112	856,000	856,269	0,03
47	856,000	854,568	-0,17	115	857,000	856,838	-0,02
48	853,000	852,794	-0,02	119	857,000	856,759	-0,03
51	855,000	854,103	-0,10	126	858,000	854,217	-0,44
53	856,000	854,797	-0,14	128	856,000	855,130	-0,10
54	855,000	854,745	-0,03	133	856,000	855,201	-0,09
57	853,000	853,725	0,08	136	860,000	862,110	0,25
66	854,000	853,991	0,00	139	859,000	858,239	-0,09
70	853,000	851,647	-0,16	141	858,000	858,833	0,10
71	855,000	855,191	0,02	148	857,000	857,404	0,05
75	852,000	851,086	-0,11	150	857,000	857,679	0,08

(b) Característica de qualidade: Ponto de fulgor – Parâmetro físico-químico: ASTM D93

Amostras	Ponto de fulgor (°C)			Amostras	Ponto de fulgor (°C)		
	D93	GC	Erro relativo (%)		D93	GC	Erro relativo (%)
6	42,0000	45,4469	8,21	80	44,0000	48,7209	10,73
9	56,0000	53,0206	-5,32	81	40,0000	42,3837	5,96
11	43,0000	45,9700	6,91	89	50,0000	50,2461	0,49
13	39,0000	39,5854	1,50	91	52,0000	43,0832	-17,15
14	44,0000	43,9954	-0,01	93	54,0000	54,4287	0,79
16	31,0000	30,1839	-2,63	94	35,0000	40,7732	16,49
21	37,0000	39,6713	7,22	99	46,0000	49,9462	8,58
22	41,0000	44,9261	9,58	101	34,0000	36,1970	6,46
24	41,0000	44,8264	9,33	102	44,0000	42,6086	-3,16
29	45,0000	44,3496	-1,45	104	37,0000	37,8469	2,29
34	41,0000	40,7726	-0,55	105	52,0000	56,0886	7,86
35	38,0000	41,9419	10,37	108	41,0000	41,1456	0,36
40	40,0000	42,1903	5,48	109	43,0000	40,7368	-5,26
45	46,0000	43,4276	-5,59	110	52,0000	46,5200	-10,54
46	37,0000	38,7329	4,68	112	44,0000	44,4423	1,01
47	42,0000	40,3032	-4,04	115	41,0000	44,4527	8,42
48	37,0000	36,6024	-1,07	119	51,0000	44,8156	-12,13
51	36,0000	37,1405	3,17	126	37,0000	41,8505	13,11
53	40,0000	40,5194	1,30	128	49,0000	46,3387	-5,43
54	43,0000	39,3387	-8,51	133	51,0000	42,9319	-15,82
57	42,0000	39,7575	-5,34	136	54,0000	55,8270	3,38
66	42,0000	42,0417	0,10	139	44,0000	44,9836	2,24
70	34,0000	34,5497	1,62	141	51,0000	48,8575	-4,20
71	41,0000	41,0044	0,01	148	43,0000	42,8384	-0,38
75	40,0000	34,4262	-13,93	150	32,0000	29,5950	-7,52

(c) Característica de qualidade: Teor de enxofre – Parâmetro físico-químico: ASTM D4294

Amostras	Teor de enxofre (% m/m)			Amostras	Teor de enxofre (% m/m)		
	Teor de enxofre (% m/m)		Erro relativo (%)		Teor de enxofre (% m/m)		Erro relativo (%)
	D4294	GC			D4294	GC	
6	0,190000	0,182936	-3,72	80	0,150000	0,146551	-2,30
9	0,220000	0,216484	-1,60	81	0,140000	0,156322	11,66
11	0,170000	0,166800	-1,88	89	0,130000	0,119323	-8,21
13	0,200000	0,174097	-12,95	91	0,180000	0,165448	-8,08
14	0,200000	0,185091	-7,45	93	0,140000	0,142669	1,91
16	0,150000	0,130498	-13,00	94	0,180000	0,173135	-3,81
21	0,160000	0,173178	8,24	99	0,160000	0,151462	-5,34
22	0,160000	0,175438	9,65	101	0,160000	0,160270	0,17
24	0,160000	0,166444	4,03	102	0,120000	0,134448	12,04
29	0,130000	0,138836	6,80	104	0,180000	0,164489	-8,62
34	0,180000	0,162946	-9,47	105	0,210000	0,220472	4,99
35	0,180000	0,168664	-6,30	108	0,150000	0,143320	-4,45
40	0,120000	0,117182	-2,35	109	0,160000	0,153701	-3,94
45	0,130000	0,138192	6,30	110	0,130000	0,123713	-4,84
46	0,160000	0,159690	-0,19	112	0,170000	0,163293	-3,95
47	0,150000	0,155701	3,80	115	0,160000	0,164204	2,63
48	0,150000	0,144869	-3,42	119	0,170000	0,165164	-2,84
51	0,170000	0,169337	-0,39	126	0,140000	0,130705	-6,64
53	0,150000	0,153571	2,38	128	0,140000	0,121860	-12,96
54	0,180000	0,167892	-6,73	133	0,160000	0,141977	-11,26
57	0,180000	0,169935	-5,59	136	0,160000	0,163348	2,09
66	0,160000	0,164563	2,85	139	0,140000	0,114862	-17,96
70	0,180000	0,163659	-9,08	141	0,140000	0,139177	-0,59
71	0,150000	0,164187	9,46	148	0,130000	0,127834	-1,67
75	0,160000	0,169829	6,14	150	0,130000	0,140959	8,43

(d) Característica de qualidade: Destilação (T10%) – Parâmetro físico-químico: ASTM D86

Amostras	Destilação – T10% (°C)			Amostras	Destilação – T10% (°C)		
	D86	GC	Erro relativo (%)		D86	GC	Erro relativo (%)
6	187,600	191,067	1,85	80	180,100	182,575	1,37
9	198,300	195,814	-1,25	81	186,900	181,921	-2,66
11	184,300	190,154	3,18	89	165,600	187,878	13,45
13	182,900	188,086	2,84	91	177,600	180,473	1,62
14	191,900	190,501	-0,73	93	180,900	177,693	-1,77
16	180,800	180,761	-0,02	94	171,000	181,336	6,04
21	190,600	191,966	0,72	99	190,300	185,917	-2,30
22	183,300	179,646	-1,99	101	178,600	178,906	0,17
24	174,700	184,011	5,33	102	178,600	179,938	0,75
29	183,500	182,040	-0,80	104	183,300	184,563	0,69
34	185,800	182,021	-2,03	105	201,800	196,281	-2,73
35	179,200	185,060	3,27	108	165,900	176,638	6,47
40	173,800	182,285	4,88	109	177,700	178,493	0,45
45	183,600	184,436	0,46	110	175,900	181,019	2,91
46	185,300	183,934	-0,74	112	178,200	181,927	2,09
47	184,600	184,407	-0,10	115	180,300	182,745	1,36
48	178,600	178,192	-0,23	119	179,200	183,063	2,16
51	163,700	182,015	11,19	126	187,600	178,676	-4,76
53	179,300	180,476	0,66	128	179,300	182,878	2,00
54	169,300	176,641	4,34	133	172,700	178,817	3,54
57	182,500	181,220	-0,70	136	216,300	204,804	-5,31
66	186,300	182,599	-1,99	139	182,500	181,773	-0,40
70	182,300	179,812	-1,36	141	192,500	191,790	-0,37
71	192,100	182,211	-5,15	148	170,800	179,718	5,22
75	184,200	178,476	-3,11	150	171,200	181,537	6,04

(e) Característica de qualidade: Destilação (T50%) – Parâmetro físico-químico: ASTM D86

Amostras	Destilação – T50% (°C)			Amostras	Destilação – T50% (°C)		
	D86	GC	Erro relativo (%)		D86	GC	Erro relativo (%)
6	283,300	284,553	0,44	80	277,600	278,973	0,49
9	263,600	269,131	2,10	81	279,900	279,492	-0,15
11	284,300	283,792	-0,18	89	280,500	278,971	-0,55
13	284,000	283,462	-0,19	91	277,100	278,469	0,49
14	283,200	283,104	-0,03	93	275,100	273,539	-0,57
16	273,000	272,770	-0,08	94	281,600	283,275	0,59
21	285,100	284,852	-0,09	99	284,200	281,645	-0,90
22	284,300	277,756	-2,30	101	266,300	277,393	4,17
24	277,200	278,738	0,55	102	276,000	279,203	1,16
29	275,100	272,919	-0,79	104	284,600	283,314	-0,45
34	279,500	279,147	-0,13	105	271,500	273,727	0,82
35	283,500	282,287	-0,43	108	267,500	276,354	3,31
40	272,200	274,151	0,72	109	276,300	278,549	0,81
45	275,000	273,811	-0,43	110	272,100	274,801	0,99
46	279,100	279,621	0,19	112	278,700	280,738	0,73
47	281,900	280,108	-0,64	115	281,800	284,015	0,79
48	278,000	278,122	0,04	119	280,500	283,064	0,91
51	270,800	279,908	3,36	126	286,800	276,843	-3,47
53	279,700	278,829	-0,31	128	278,600	278,494	-0,04
54	271,300	276,178	1,80	133	276,100	279,550	1,25
57	278,200	277,566	-0,23	136	298,200	295,325	-0,96
66	282,300	280,114	-0,77	139	287,000	283,280	-1,30
70	277,900	277,218	-0,25	141	290,500	287,324	-1,09
71	281,400	279,848	-0,55	148	275,700	279,171	1,26
75	272,200	276,778	1,68	150	277,100	281,217	1,49

(f) Característica de qualidade: Destilação (T85%) – Parâmetro físico-químico: ASTM D86

Amostras	Destilação – T85% (°C)			Amostras	Destilação – T85% (°C)		
	D86	GC	Erro relativo (%)		D86	GC	Erro relativo (%)
6	358,500	359,700	0,33	80	353,500	355,173	0,47
9	341,300	331,230	-2,95	81	355,700	356,246	0,15
11	357,300	358,119	0,23	89	355,700	355,602	-0,03
13	361,300	359,937	-0,38	91	355,000	356,090	0,31
14	358,400	358,515	0,03	93	355,100	354,719	-0,11
16	353,000	355,459	0,70	94	356,500	358,105	0,45
21	358,300	357,751	-0,15	99	361,000	356,622	-1,21
22	355,700	360,485	1,35	101	352,400	357,279	1,38
24	357,900	358,254	0,10	102	353,500	356,498	0,85
29	350,800	352,950	0,61	104	360,000	356,490	-0,97
34	358,400	357,619	-0,22	105	342,200	335,380	-1,99
35	358,100	358,657	0,16	108	356,200	355,741	-0,13
40	351,900	355,688	1,08	109	357,800	357,176	-0,17
45	350,900	353,110	0,63	110	354,700	357,209	0,71
46	356,100	357,456	0,38	112	359,900	357,619	-0,63
47	354,600	355,753	0,33	115	358,900	358,499	-0,11
48	356,600	358,071	0,41	119	357,100	357,624	0,15
51	345,900	357,038	3,22	126	353,200	355,980	0,79
53	355,900	356,241	0,10	128	355,700	354,739	-0,27
54	353,800	358,184	1,24	133	357,600	357,183	-0,12
57	358,500	356,454	-0,57	136	354,800	355,688	0,25
66	356,300	357,645	0,38	139	362,000	355,028	-1,93
70	354,400	356,185	0,50	141	357,000	355,885	-0,31
71	362,500	357,312	-1,43	148	353,400	355,658	0,64
75	350,500	354,814	1,23	150	352,800	355,389	0,73

(g) Característica de qualidade: Composição (Aromáticos Totais) – Parâmetro físico-químico: FTIR

Amostras	Composição – Aromáticos totais (% v/v)			Amostras	Composição – Aromáticos totais (% v/v)		
	FTIR	GC	Erro relativo (%)		FTIR	GC	Erro relativo (%)
6	30,4000	29,7484	-2,14	80	30,3000	29,3323	-3,19
9	26,8000	27,0666	0,99	81	28,1000	28,9878	3,16
11	30,1000	29,5785	-1,73	89	28,6000	28,2122	-1,36
13	30,3000	29,7664	-1,76	91	29,2000	29,7515	1,89
14	29,0000	29,7292	2,51	93	29,9000	28,9940	-3,03
16	29,0000	29,1869	0,64	94	28,9000	29,4308	1,84
21	30,1000	30,1081	0,03	99	30,4000	29,8150	-1,92
22	29,1000	29,3475	0,85	101	28,4000	29,3519	3,35
24	29,7000	29,2360	-1,56	102	29,5000	29,2851	-0,73
29	28,7000	29,3484	2,26	104	29,6000	29,7094	0,37
34	30,6000	29,7729	-2,70	105	27,6000	28,2030	2,18
35	30,6000	29,0325	-5,12	108	29,2000	28,9234	-0,95
40	30,5000	30,0448	-1,49	109	28,9000	28,9407	0,14
45	29,5000	29,9442	1,51	110	28,0000	28,2062	0,74
46	29,6000	29,4404	-0,54	112	28,7000	28,9238	0,78
47	29,5000	29,4372	-0,21	115	29,2000	29,3766	0,60
48	28,8000	28,8824	0,29	119	29,8000	29,0357	-2,56
51	29,9000	29,4953	-1,35	126	29,6000	29,5285	-0,24
53	29,7000	29,2298	-1,58	128	31,9000	29,6451	-7,07
54	29,1000	29,5518	1,55	133	28,8000	29,4809	2,36
57	29,6000	29,5516	-0,16	136	31,7000	32,7737	3,39
66	30,0000	29,4775	-1,74	139	31,1000	30,5815	-1,67
70	29,2000	29,6216	1,44	141	31,7000	31,7387	0,12
71	29,4000	29,0508	-1,19	148	29,9000	29,9379	0,13
75	28,4000	29,1321	2,58	150	30,5000	30,3813	-0,39

(h) Característica de qualidade: Composição (Aromáticos Polinucleares) – Parâmetro físico-químico: FTIR

Amostras	Composição – Aromáticos polinucleares (% v/v)		Amostras	Composição – Aromáticos polinucleares (% v/v)	
	FTIR	GC		FTIR	GC
6	6,00000	5,90940	80	4,20000	5,24518
9	3,90000	3,72225	81	5,30000	5,18167
11	5,40000	5,93647	89	5,70000	5,26032
13	5,60000	5,75009	91	6,60000	5,44236
14	6,30000	5,93296	93	6,40000	6,23325
16	5,90000	6,25675	94	5,70000	5,25630
21	5,00000	6,06867	99	5,10000	5,11952
22	6,60000	6,83158	101	5,60000	5,17296
24	6,40000	6,48563	102	3,90000	4,66416
29	5,80000	6,26322	104	5,00000	5,17375
34	6,10000	6,35802	105	4,10000	4,19379
35	5,70000	6,12602	108	4,40000	4,75228
40	6,20000	5,87279	109	5,40000	4,79444
45	6,30000	5,98565	110	4,90000	5,25578
46	5,90000	6,20868	112	5,70000	5,14926
47	6,10000	6,02315	115	5,00000	5,34825
48	5,70000	6,07136	119	5,10000	5,20677
51	5,30000	5,80316	126	4,60000	5,14916
53	6,30000	5,56541	128	5,60000	5,11282
54	6,00000	5,54084	133	5,90000	5,16403
57	6,00000	5,71829	136	6,70000	5,82594
66	5,60000	5,98051	139	5,60000	5,03414
70	6,10000	6,18594	141	5,70000	5,45037
71	5,70000	5,67286	148	5,20000	4,86188
75	6,00000	5,94325	150	4,70000	4,77960

(i) Característica de qualidade: Combustão (Número de cetano) – Parâmetro físico-químico: FTIR

Amostras	Combustão – Número de cetano			Amostras	Combustão – Número de cetano		
	FTIR	GC	Erro relativo (%)		FTIR	GC	Erro relativo (%)
6	47,4000	48,1540	1,59	80	49,2000	49,1517	-0,10
9	46,6000	46,1365	-0,99	81	49,8000	49,0741	-1,46
11	49,8000	48,5580	-2,49	89	49,9000	49,1132	-1,58
13	48,1000	48,0450	-0,11	91	47,9000	48,6478	1,56
14	48,6000	48,0105	-1,21	93	50,4000	49,0376	-2,70
16	48,0000	47,5356	-0,97	94	49,2000	49,5057	0,62
21	48,4000	48,3435	-0,12	99	49,2000	48,9877	-0,43
22	49,3000	48,0615	-2,51	101	48,8000	48,8668	0,14
24	48,0000	48,1097	0,23	102	48,7000	48,9507	0,51
29	47,5000	47,5002	0,00	104	49,3000	49,6477	0,71
34	48,2000	48,3104	0,23	105	48,7000	47,8231	-1,80
35	49,5000	48,8845	-1,24	108	49,0000	48,8177	-0,37
40	46,5000	47,3768	1,89	109	48,7000	48,8322	0,27
45	47,5000	47,4478	-0,11	110	48,8000	48,7620	-0,08
46	48,1000	48,2169	0,24	112	48,7000	49,3892	1,42
47	49,7000	48,7384	-1,93	115	49,8000	49,6957	-0,21
48	49,7000	48,7589	-1,89	119	49,4000	49,5752	0,35
51	49,2000	48,2965	-1,84	126	49,5000	49,0383	-0,93
53	48,8000	48,5506	-0,51	128	48,8000	49,1150	0,65
54	47,0000	47,5823	1,24	133	49,8000	49,2770	-1,05
57	48,2000	47,8867	-0,65	136	49,5000	50,4872	1,99
66	48,4000	48,3154	-0,17	139	48,9000	49,3960	1,01
70	48,0000	48,2789	0,58	141	49,9000	49,8489	-0,10
71	49,3000	48,5675	-1,49	148	49,6000	49,1317	-0,94
75	48,3000	48,3507	0,11	150	48,8000	49,2140	0,85

(i) Característica de qualidade: Teor de biodiesel – Parâmetro físico-químico: FTIR

Amostras	Teor de biodiesel (% v/v)			Amostras	Teor de biodiesel (% v/v)		
	FTIR	GC	Erro relativo (%)		FTIR	GC	Erro relativo (%)
6	n.d.	0,17500	-	80	1,80000	1,80511	0,28
9	n.d.	0,85627	-	81	2,10000	2,00768	-4,40
11	1,70000	1,57938	-7,10	89	1,70000	1,73180	1,87
13	0,50000	0,49811	-0,38	91	n.d.	0,03464	-
14	n.d.	0,12273	-	93	1,90000	2,05006	7,90
16	n.d.	-0,07625	-	94	1,00000	1,23005	23,01
21	n.d.	0,11209	-	99	0,90000	1,11301	23,67
22	n.d.	0,01677	-	101	1,60000	1,68476	5,30
24	n.d.	0,03859	-	102	1,50000	1,56286	4,19
29	n.d.	0,07836	-	104	1,80000	1,85670	3,15
34	n.d.	0,02564	-	105	1,00000	1,13371	13,37
35	1,80000	1,66461	-7,52	108	2,00000	1,70781	-14,61
40	n.d.	-0,14779	-	109	1,70000	1,76692	3,94
45	n.d.	-0,02319	-	110	1,90000	1,69887	-10,59
46	n.d.	-0,04400	-	112	1,90000	1,90501	0,26
47	1,70000	1,67092	-1,71	115	1,70000	1,65163	-2,85
48	1,70000	1,72155	1,27	119	1,90000	1,72536	-9,19
51	n.d.	-0,00280	-	126	1,80000	1,87097	3,94
53	1,70000	1,51108	-11,11	128	1,90000	1,90791	0,42
54	n.d.	-0,07748	-	133	1,90000	2,01615	6,11
57	n.d.	0,10629	-	136	2,30000	2,20278	-4,23
66	n.d.	0,06891	-	139	1,60000	1,65154	3,22
70	n.d.	-0,03636	-	141	2,00000	1,91697	-4,15
71	1,90000	1,66970	-12,12	148	1,80000	1,69238	-5,98
75	n.d.	0,02861	-	150	1,80000	1,69356	-5,91

*n.d. = não detectado

Anexo 5. Equipamentos testados para análise do teor de biodiesel

Curva 1: Biodiesel de soja; Curva 2: Blend de biodiesel

Amostra	Tipo de Diesel	Tipo de Biodiesel	VVC (% v/v)	Equipamento Empresa 1		Equipamento Empresa 2		Equipamento Empresa 3										
				curva 1	curva 2	curva 1	curva 2	curva 1	curva 2									
Correlação	-	-	-	0,99992	0,99986	-	-	0,9997	0,8686	-	-	0,9987	0,9972	-	-	-	-	
RMSEC	-	-	-	0,0206	0,0263	-	-	-	-	-	-	0,0826	0,1262	-	-	-	-	
1	interior	soja	2,4	2,2	2,2	0,2	0,2	0,0	2,17	2,03	0,23	0,37	0,14	2,10	2,00	0,30	0,40	0,10
2	interior	sebo	1,6	1,6	1,5	0,1	0,1	0,0	1,57	1,43	0,03	0,17	0,14	1,40	1,30	0,20	0,30	0,10
3	interior	palma	3,2	3,0	3,0	0,3	0,2	0,0	2,82	2,67	0,38	0,53	0,15	2,80	2,70	0,40	0,50	0,10
4	metrop.	soja	2,8	2,7	2,7	0,1	0,1	0,0	2,62	2,48	0,18	0,32	0,14	2,60	2,50	0,20	0,30	0,10
5	interior	sebo	1,2	1,2	1,2	0,0	0,0	0,0	0,86	0,74	0,34	0,46	0,12	1,00	1,00	0,20	0,20	0,00
6	interior	palma	2,4	2,2	2,3	0,2	0,2	0,0	2,20	2,06	0,20	0,34	0,14	2,10	2,00	0,30	0,40	0,10
7	metrop.	soja	2,0	2,0	1,9	0,1	0,1	0,0	1,96	1,82	0,04	0,18	0,14	1,80	1,70	0,20	0,30	0,10
8	metrop.	sebo	2,8	2,7	2,7	0,1	0,1	0,0	2,66	2,51	0,14	0,29	0,15	2,60	2,40	0,20	0,40	0,20
9	interior	palma	1,6	1,5	1,5	0,1	0,1	0,0	1,52	1,38	0,08	0,22	0,14	1,40	1,30	0,20	0,30	0,10
10	interior	sebo	2,8	2,6	2,6	0,2	0,2	0,0	2,85	2,70	-0,05	0,10	0,15	2,40	2,30	0,40	0,50	0,10
11	metrop.	sebo	2,0	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	1,84	1,70	0,16	0,30	0,14	1,80	1,80	0,20	0,20	0,00
12	interior	soja	2,0	1,8	1,8	0,2	0,2	0,0	1,74	1,60	0,26	0,40	0,14	1,70	1,60	0,30	0,40	0,10
13	interior	palma	1,2	1,2	1,2	0,0	0,0	0,0	1,08	0,95	0,12	0,25	0,13	1,00	1,00	0,20	0,20	0,00
14	interior	soja	2,8	2,5	2,5	0,3	0,3	0,0	2,36	2,22	0,44	0,58	0,14	2,40	2,30	0,40	0,50	0,10
15	interior	sebo	2,4	2,3	2,3	0,1	0,1	0,0	2,11	1,97	0,29	0,43	0,14	2,10	2,00	0,30	0,40	0,10
16	interior	soja	1,6	1,7	1,6	-0,1	0,0	0,0	1,37	1,23	0,23	0,37	0,14	1,30	1,20	0,30	0,40	0,10
17	interior	soja	3,2	2,9	2,9	0,3	0,3	0,0	2,74	2,58	0,46	0,62	0,16	2,70	2,60	0,50	0,60	0,10
18	interior	soja	1,2	1,2	1,1	0,0	0,1	0,0	1,07	0,94	0,13	0,26	0,13	1,00	1,00	0,20	0,20	0,00
19	interior	sebo	3,2	2,9	3,0	0,3	0,2	0,0	2,77	2,62	0,43	0,58	0,15	2,70	2,60	0,50	0,60	0,10
20	interior	sebo	2,0	1,9	1,9	0,1	0,1	0,0	1,79	1,65	0,21	0,35	0,14	1,70	1,60	0,30	0,40	0,10
Erro Médio				-	-	0,12	0,12	0,00	-	-	0,22	0,36	0,14	-	-	0,29	0,38	0,09
Desvio Padrão				-	-	0,10	0,09	0,02	-	-	0,14	0,14	0,01	-	-	0,10	0,13	0,05
ARE (%)						4,92	5,22			10,13	16,87			13,39	17,07			