



Universidade Estadual Paulista – UNESP
Instituto de Química – Araraquara
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

*Caracterização da Qualidade e Previsão dos Parâmetros
Físico-Químicos de Gasolinas Comerciais Brasileiras
através da Aplicação de Métodos Quimiométricos em Perfis
(Fingerprintings) Espectroscópicos de Ressonância
Magnética Nuclear*

Danilo Luiz Flumignan

Araraquara
2010

Danilo Luiz Flumignan

***Caracterização da Qualidade e Previsão dos Parâmetros
Físico-Químicos de Gasolinas Comerciais Brasileiras
através da Aplicação de Métodos Quimiométricos em
Perfis (Fingerprintings) Espectroscópicos de Ressonância
Magnética Nuclear***

*Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química – Campus de Araraquara da Universidade
Estadual Paulista, como requisito para a obtenção do
título de Doutor em Química, no Curso de Pós-
Graduação em Química.*

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira

**Araraquara
2010**

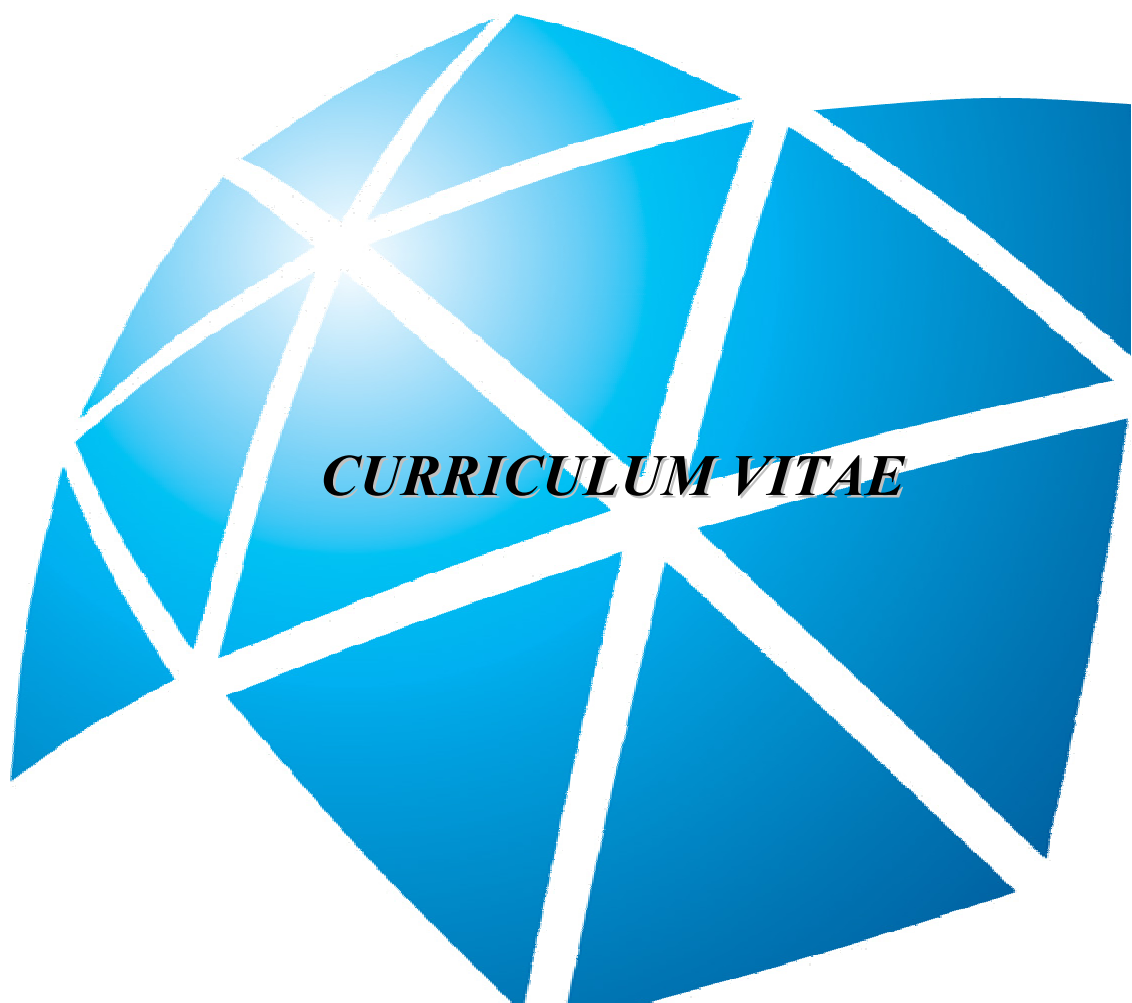
FICHA CATALOGRÁFICA

F646c Flumignan, Danilo Luiz
Caracterização da qualidade e previsão dos parâmetros físico-químicos de gasolinas comerciais brasileiras através da aplicação de métodos quimiométricos em perfis (*fingerprintings*) espectroscópicos de ressonância magnética nuclear / Danilo Luiz Flumignan. – Araraquara : [s.n], 2010
225 f. : il. + 1 CD-ROM

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Eduardo de Oliveira

1. Quimiometria. 2. Gasolinas comerciais. 3. Controle de qualidade.
4. Ressonância magnética nuclear. I. Título.

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



CURRICULUM VITAE

IDENTIFICAÇÃO

NOME: Danilo Luiz Flumignan
ENDEREÇO: Avenida Bonfim Paulista, 30, Apto 101, Araraquara, SP
TELEFONE: (16) 3114 2905
IDENTIDADE: 1.017.162 - 2 SJ – MT

FORMAÇÃO ACADÊMICA

MESTRE EM QUÍMICA
2003 – 2006 IQ-UNESP. Araraquara, SP
QUÍMICO BACHAREL
1999 – 2003 UFMT. Cuiabá, MT
TÉCNICO QUÍMICO
1994 – 1997 ETFMT. Cuiabá, MT

CITAÇÕES EM BASES BIBLIOGRÁFICAS

Web of Science **Fator H: 4**
Nome do Autor: Flumignan, DL
Total de Citações: 28 *Total de Trabalhos: 9*
Scopus **Fator H: 3**
Nome do Autor: Flumignan, DL
Total de Citações: 22 *Total de Trabalhos: 9*

APROVAÇÃO EM CONCURSOS

Especialista em Regulação de Petróleo e Derivados, Álcool Combustível e Gás Natural, ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
Edital nº 001 – 2008.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Fundação para o Desenvolvimento da UNESP
Enquadramento Funcional: Gerente Técnico e Operacional
2009 – Atual FUNDUNESP, São Paulo, SP

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Enquadramento Funcional: Bolsista Didático
Professor, selecionado através do processo Bolsista Didático do Departamento de Química Orgânica, das disciplinas: Química Orgânica I para o curso de Farmácia-Bioquímica (4 hs) e Química Analítica Orgânica para o curso de Bacharelado em Química (4 hs) – Carga Horária Total: 120 hs.
2007 – 2008 IQ-UNESP, Araraquara, SP

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Enquadramento Funcional: Bolsista Doutorado
2006 – 2009 CNPq, Araraquara, SP

ATIVIDADE ACADÊMICA

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Enquadramento: Estagiário Docente

Estagiário Docente do Departamento de Química Orgânica, das disciplinas: Química Orgânica I (4 hs) e Química Analítica Orgânica para o curso de Bacharelado em Química (4 hs) – Carga Horária Total: 120 hs.

2006 – 2007

IQ-UNESP, Araraquara, SP

PARTICIPAÇÃO EM PROJETOS DE PESQUISA

Programa Doe Energia

Auxílio Financeiro: Emenda Parlamentar – MCT

2010 – Atual

Recursos Empenhados: R\$ 500.000,00

Fortalecimento dos grupos de pesquisas em Biocombustível e Nanotecnologia da UFPI

Auxílio Financeiro: CAPES

2010 – Atual

Recursos Empenhados: R\$ 299.264,00

Infra-Estrutura para a Rede de Laboratórios de Caracterização e Controle de Qualidade de Biodiesel da Região Sudeste – INFRABIO

Auxílio Financeiro: FINEP

2008 – Atual

Recursos Empenhados: R\$ 1.669.985,77

Rede de laboratórios de Caracterização e Controle de Qualidade de Biodiesel da Região Sudeste – BIOSUDESTE

Auxílio Financeiro: FINEP

2006 – Atual

Recursos Empenhados: R\$ 2.669.845,34

Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis da ANP

Auxílio Financeiro: ANP e FUNDUNESP

2005 – Atual

Recursos Empenhados: R\$ 2.181.426,00

MEMBRO DE COMISSÕES

Membro Especialista Credenciado para Acreditação de Laboratórios de Calibração e de Ensaios, CGCRE – Coordenação Geral de Acreditação, INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

Membro da Comissão de Estudo Especial de Biodiesel (CEE-00.001.62), ONS 34 – Organismo de Normalização Setorial de Petróleo, ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

MEMBRO DE CORPO EDITORIAL

Global Journal of Analytical Chemistry

2010 – Atual

Editora: Simplex Academic Publishers

REVISOR DE PERIÓDICO

Global Journal of Analytical Chemistry

2010 – Atual

Editora: Simplex Academic Publishers

Química Nova

2009 – Atual

Editora: Sociedade Brasileira de Química

Eclética Química

2009 – Atual

Editora: Fundação Editora da UNESP

PUBLICAÇÕES NACIONAIS E INTERNACIONAIS

(Apêndices A a J)

Silva, F.L.N., Santos Jr, J.R., Moita Neto, J.M., Silva, R.L.G.N.P., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Commercial Gasoline from Piauí State.** *Química Nova* (Fator de Impacto: 0,9). v. 32, p. 56 - 60, 2009.

Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Rainone, R., Cassap, M. **Elemental Analysis of Biodiesel.** *Application Note – Thermo Scientific.* v. 05, n. 43005, 2009.

Hatanaka, R.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **GC Fingerprintings coupled to Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis for Brazilian Commercial Gasoline Quality Study.** *Chromatographia* (Fator de Impacto: 1,3). v. 70, p. 1135 - 1142, 2009.

Gomes, G.S., dos Santos, B.C.D., de Oliveira, J.E., Flumignan, D.L. **Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by ASTM D6733 GC and Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis.** *Chromatographia* (Fator de Impacto: 1,3). v. 69, p. 719 - 727, 2009.

Rigo, T.R.M., Boralle, N., Flumignan, D.L., de Oliveira, J. E. **¹H NMR Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Origin Authentication Purposes.** *Energy & Fuels* (Fator de Impacto: 2,1). v. 23, p. 3954 - 3959, 2009.

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., Lopes, M.N., de Oliveira, J.E. **Development, Optimization and Validation of Gas Chromatographic Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline for Quality Control.** *Journal of Chromatography A* (Fator de Impacto: 3,8). v. 1202, p. 181 - 188, 2008.

Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., de Oliveira, J.E. **Multivariate Calibrations in Gas Chromatographic Profiles for Prediction of Several Physicochemical Parameters of Brazilian Commercial Gasoline.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (Fator de Impacto: 1,9). v. 92, p. 53 - 60, 2008.

Amorim Filho, V.R., Caldas, N.M., Raposo Jr., J.L., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Gomes Neto, J.A. **Simultaneous Determination of Ba, Cr, Mo, and of Cu, Fe, Ni and Pb in Commercial Fuel Ethanol by Graphite Furnace AAS.** *Atomic Spectroscopy (Fator de Impacto: 1,1)*. v. 29, p. 230 - 235, 2008.

Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., Anaia, G.C., de Oliveira, J.E. **Screening Brazilian Automotive Gasoline Quality through Quantification of Saturated Hydrocarbons and Anhydrous Ethanol by Gas Chromatography and Exploratory Analysis.** *Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3)*. v. 65, p. 617 - 623, 2007.

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. **Screening Brazilian C Gasoline Quality: Application of the SIMCA Chemometric Method to Gas Chromatographic Data.** *Analytica Chimica Acta (Fator de Impacto: 3,1)*. v. 595, p. 128 - 135, 2007.

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

(Apêndice K)

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. **Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) Spectroscopic Fingerprintings and Pattern-Recognition Multivariate Chemometric Analysis.** *Talanta (Fator de Impacto: 3,2)*. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.002, 2010.

ARTIGOS EM REVISÃO PARA PUBLICAÇÃO

(Apêndice L e M)

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. **Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Fingerprintings of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Screening Quality Control Purposes.** *Talanta (Fator de Impacto: 3,2)*.
Revisão: 23/04/2010 - TAL-D-10-00830R1, 2010.

Tanaka, G.T., Ferreira, F.O., Silva, C.E.F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Chemometrics in Fuel Science: a Demonstration of the Feasibility of Exploratory Chemometric Analyses in Physicochemical Parameters to Screening Solvent Tracer in Brazilian Commercial Gasoline.** *Journal of Chemometrics (Fator de Impacto: 1,4)*.
Revisão: 23/01/2010 - CEM-09-0120R1, 2010.

ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

Rainone, R., de Oliveira, P.V., Gasparini, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Direct Determination of Sulphur in Biodiesel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy.** *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy (Fator de Impacto: 2,8)*, 2010.

Ribeiro, A.L.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., de Lima, M.F., Corrêa, C.B., Vaz, L.G. **Effects of Fluoride Ions on the Corrosion Resistance of Ti-Nb-Zr Alloy.** *Journal of Biomedical Materials Research. Part A (Fator de Impacto: 2,7)*, 2010.

Barbosa, S.L., Hurtado, G.R., Klein, S.I., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Ethylic Biodiesel Fuel: Mixture $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbO}_5/\text{ZnCl}_2$ as Heterogeneous Catalyst in the Ethanolysis of Wasted Cooking Oil.** *International Journal of Molecular Sciences (Fator de Impacto: 1,0)*, 2010.

Hurtado, G.R., Klein, S.I., Hurtado, C.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Barbosa, S.L. **Ethylic Biodiesel Fuel: Respecting the Principles of Green Chemistry. Microwave irradiated aiding Ethanolysis of Wasted Cooking Oil.** *Journal of Chemical Education (Fator de Impacto: 0,5)*, 2010.

Ferreira, F.O., Flumignan, D.L., Lopes, M.N., de Oliveira, J.E. **Determination of Saturates, Aromatics and Ethanol in Brazilian Commercial Gasoline samples with Low Olefins content using ^1H NMR Spectroscopy.** *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 2010.

TRABALHOS TÉCNICOS

Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Avaliações dos Desempenhos dos ICP-OES existentes no Mercado, para atender os ensaios ASTM D5453 e ENs 14107 e 14538 estabelecidos na Resolução ANP nº 07**, 2008.

Gasparini, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Avaliações dos Desempenhos dos Infravermelhos Médios existentes no Mercado, para atender os ensaios EN 14078, ASTM D7371 e NBR 15568 estabelecido na Resolução ANP nº 15**, 2008.

Gasparini, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Avaliações dos Desempenhos dos Tituladores Coulométricos Karl-Fischer existentes no Mercado, para atender o ensaio ASTM D6304 estabelecido na Resolução ANP nº 07**, 2008.

Gasparini, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Skrobot, V.L., Costa, C.B., Albuquerque, J., de Oliveira Filho, W.P., Raldenes, E. **Implementação de Metodologia de Quantificação de Biodiesel em Óleo Diesel de acordo com a Norma EN14078**, 2008.

Flumignan, D.L., Antoniosi Filho, N.R., de Oliveira, J.E. **Avaliações dos Desempenhos dos Cromatógrafos Gasosos existentes no Mercado, para atender os ensaios ASTM D6584 e ENs 14103, 14105 e 14110 estabelecidos na Resolução ANP nº 42**, 2008.

APRESENTAÇÕES ORAIS EM CONGRESSOS

Rainone, R., de Oliveira, P.V., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Garcia, M.O., Fiaschi, D.C., Cassap, M. **Análise de Na, K, Ca, Mg e P em Biodiesel Puro por ICP-OES**, *10º Analítica*, 2009.

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. **Prospecção e Controle de Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras usando Perfis Espectrais de RMN ^{13}C e Análise Quimiométrica Multivariada de Reconhecimento de Padrões**, 5^o P&D *Petróleo e Gás*, 2009.

Neves, D.R., Souza, V.C.O., Barbosa Jr, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Gomes Neto, J. A. **Sobre a Qualidade de Alcool Combustível por ICP-MS e Análise de Componentes Principais**, 15^o ENQA, 2009.

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., de Oliveira, J.E. **Determinação da Composição e da Octanagem de Gasolinas Comerciais Brasileiras por Espectroscopia de RMN ^1H e Regressão Linear Múltipla**, 4^o P&D *Petróleo e Gás*, 2007.

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. **Estimation of Physicochemical Parameters of Brazilian Commercial Gasoline using Gas Chromatography and Partial Least Square Regression**, 234th ACS, 2007.

Flumignan, D.L., Silva, C.E.F., Tanaka, G.T., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. **Seleção de Amostras de Gasolina para Análise de Marcadores através da Análise Exploratória Quimiométrica dos Parâmetros Físico-Químicos de Monitoramento**, 4^o P&D *Petróleo e Gás*, 2007.

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. **Brazilian Automotive Gasoline Quality Prediction Applying Multivariate Data Analysis Techniques SIMCA in Chromatographic Data**, 10th CAC, 2006.

TRABALHOS COMPLETOS EM CONGRESSOS

Gasparini, F., Lima, J.R.O., Ghani, Y.A., Sequinel, R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Otimização das Condições de Produção de Biodiesel Etílico a partir do Óleo de Noz da Índia (Aleurites moluccana)**. In: 6^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2009.

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. **Prospecção e Controle de Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras usando Perfis Espectrais de RMN ^{13}C e Análise Quimiométrica Multivariada de Reconhecimento de Padrões**. In: 5^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás - 5^o P&D, 2009.

Leite, D.J.C., Ferreira, F.O., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Análise Exploratória dos Perfis Espectrais de RMN ^1H para Avaliação Diferenciada de Misturas de Biodiesel e Diesel**. In: 2^o Congresso Brasileiro da Rede de Tecnologia em Biodiesel - 2^o CBRTB, 2007.

Ferreira, F.O., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Determinação da Composição e da Octanagem de Gasolinas Comerciais Brasileiras por Espectroscopia de RMN ^1H e Regressão Linear Múltipla**. In: 4^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás - 4^o P&D, 2007.

Flumignan, D. L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Estimation of Physicochemical Parameters of Brazilian Commercial Gasoline using Gas Chromatography and Partial Least Square Regression. **In: 234th American Chemical Society National Meeting - 234th ACS**, 2007.

Flumignan, D.L., Silva, C.E.F., Ferreira, F.O., Tanaka, G., de Oliveira, J.E. Seleção de Amostras de Gasolina para Análise de Marcadores através da Análise Exploratória Quimiométrica dos Parâmetros Físico-Químicos de Monitoramento. **In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás - 4º P&D**, 2007.

de Oliveira, J.E., Ferreira, F.O., Flumignan, D. L., Tanaka, G. Avaliação da qualidade das gasolinas brasileiras através da relação aromáticos/olefinas. **In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás - 3º P&D**, 2005.

de Oliveira, J.E., Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., Anaia, G.C. Detecção de Hidrocarbonetos Parafínicos e Etanol através da ASTM D6733-01, como método exploratório para gasolinas não conformes. **In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás - 3º P&D**, 2005.

RESUMOS EXPANDIDOS EM CONGRESSOS

Camargo, N.L., Hatanaka, R. R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Avaliação da qualidade das gasolinas comerciais brasileiras através da aplicação do método quimiométrico SIMCA de reconhecimento de padrões nos perfis cromatográficos obtidos por Fast GC. **In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 33ª SBQ**, 2010.

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. Determinação da Relação Quantitativa Estrutura-Propriedade em Amostras de Gasolina Comerciais Brasileiras por RMN ¹H e Regressão Multivariada. **In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 33ª SBQ**, 2010.

Ribeiro, A.L.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Vaz, L.G. Ação de íons fluoretos na composição química, microestrutura e dureza da liga Ti-35Nb-10Zr. **In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica - 26ª SBPqO**, 2009.

Rainone, R., de Oliveira, P.V., Gasparini, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Análise de Enxofre em Biodiesel por ICP-OES. **In: 15º Encontro Nacional de Química Analítica - 15º ENQA**, 2009.

Rainone, R., de Oliveira, P.V., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Garcia, M.O., Fiaschi, D.C., Cassap, M. Análise de Na, K, Ca, Mg e P em Biodiesel Puro por ICP-OES. **In: 10º Congresso Analítica Latin America - 10º Analítica**, 2009.

de Lima, M.F., Ribeiro, A.L.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Vaz, L.G. Análise química e dureza da liga Ti-35Nb-10Zr sob ação de íons fluoretos. **In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica - 26ª SBPqO**, 2009.

Morgental, R.D., Gasparini, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Tanomaru Filho, M., Tanomaru, J.M.G. Avaliação do pH e do teor de cloro em soluções irrigadoras e associações para utilização em Endodontia. **In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica - 26ª SBPqO, 2009.**

Hatanaka, R. R., Gasparini, F., Sequinel, R., Ghani, Y.A., Lima, J.R.O., Flumignan, D. L., de Oliveira, J.E. Avaliação e adaptação das condições da EN 14103 para quantificação de ésteres em misturas de biodieses etílicos de soja, babaçu e palma. **In: 3º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - 3º CBRTB, 2009.**

Flumignan, D.L., Hatanaka, R.R., de Oliveira, J.E. Caracterização e Previsão da Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras a partir dos Perfis Cromatográficos obtidos pela ASTM D6729 e Métodos Quimiométricos de Reconhecimento de Padrões. **In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 32ª SBQ, 2009.**

Flumignan, D.L., Mota, T.C., de Oliveira, J.E. Determinação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) em Gasolinas Comercializadas no Estado de São Paulo por Cromatografia Gasosa Rápida de Alta Resolução (Fast HRGC). **In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 32ª SBQ, 2009.**

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. Prospecção e Controle de Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras usando Perfis Espectrais de RMN ¹³C e Análise Quimiométrica Multivariada de Reconhecimento de Padrões. **In: 5º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás - 5º P&D, 2009.**

Neves, D.R., Souza, V.C.O., Barbosa Jr, F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Gomes Neto, J.A. Sobre a Qualidade de Alcool Combustível por ICP-MS e Análise de Componentes Principais. **In: 15º Encontro Nacional de Química Analítica, 2009.**

Gomes, G.S., dos Santos, B.C.D., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Avaliação da Qualidade das Gasolinas Comerciais Brasileiras através da utilização das Condições Cromatográficas da ASTM D6733 e de Método Quimiométrico de Reconhecimento de Padrão. **In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 31ª SBQ, 2008.**

Silva, F.L.N., Moita Neto, J.M., Santos Jr, J.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Silva, R.L.G.N.P. Avaliação Estatística da Quantificação de BTEX por CG em Gasolina Comercializada nos Postos Piauienses. **In: XII Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas - XII COLACRO, 2008.**

Ribeiro, A.L.R., Caram Jr., R., Cardoso, F.F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Vaz, L.G. Caracterização Mecânica, Física e Química das Ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr. **In: 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica - 25ª SBPqO, 2008.**

dos Santos, B.C.D., Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., de Oliveira, J.E. Desenvolvimento e otimização de metodologia cromatográfica para controle de qualidade de óleo diesel comercial brasileiro. **In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 31ª SBQ, 2008.**

Ropero, D.R., Alécio, A.C., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Bolzani V.S., Araújo, A.R., Castro-Gamboa, I. Detecção in Silico dos Constituintes Micromoleculares Majoritários presentes no Fungo Endofítico *Phomopsis stipata* isolado das folhas de *Styrax camporum* Pohl (Styracaceae) usando CG-EM. **In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 31ª SBQ**, 2008.

Rainone, R., Flumignan, D.L., Garcia, M.O., Fiaschi, D.C., Cassap, M., de Oliveira, J.E., Bravo, L. Elemental Analysis of Pure Brazilian Biodiesel. **In: Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry**, 2008.

de Lima, M.F., Ribeiro, A.L.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Vaz, L.G. Formulação da Liga Experimental Ti-35Nb-10Zr. **In: 30ª Jornada Odontológica de Ribeirão Preto - 30ª JORP**, 2008.

Arantes, G.M., Alécio, A.C., Cavalheiro, A.J., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Gamboa I.C., Bolzani V.S., Silva D.H.S. Perfil cromatográfico do extrato hexânico das folhas de espécies de *Sclerolobium* (Leguminosae) por CG-EM. **In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 31ª SBQ**, 2008.

Gomes, G.S., dos Santos, B.C.D., Ferreira, F.O., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality: Application of Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis to High Resolution Gas Chromatography ASTM D6733 Data. **In: XII Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas - XII COLACRO**, 2008.

Flumignan, D.L., Rigo, T.R.M., Ferreira, F.O., de Oliveira, J.E. Utilização de Método Quimiométrico SIMCA de Reconhecimento de Padrão em Perfis Espectrais de RMN ¹H para Avaliação da Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras. **In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 31ª SBQ**, 2008.

Flumignan, D.L., Rigo, T.R.M., Ferreira, F.O., de Oliveira, J.E. Utilização de Método Quimiométrico SIMCA de Reconhecimento de Padrão em Perfis Espectrais de RMN ¹³C para Avaliação da Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras. **In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 31ª SBQ**, 2008.

Flumignan, D.L., Rigo, T.R.M., de Oliveira, J.E. Avaliação da Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras a partir dos Perfis Espectrais de RMN ¹³C e Método Quimiométrico SIMCA de Reconhecimento de Padrões. **In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica - 14º ENQA**, 2007.

dos Santos, B.C.D., Ferreira, F.O., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Desenvolvimento e Otimização de Metodologia Analítica Cromatográfica para Análise de Óleo Diesel Brasileiro Tipo B através de Metodologia de Superfície de Respostas. **In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica - 14º ENQA**, 2007.

Rigo, T.R.M., Flumignan, D.L., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Discriminação das Regiões Geográficas de Comercialização das Gasolinas Brasileiras através da Análise Exploratória dos Perfis Espectrais de RMN ¹H. **In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 30ª SBQ**, 2007.

Gomes, G.S., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Previsão da Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras aplicando Técnica Quimiométrica SIMCA de Reconhecimento de Padrão em Dados Cromatográficos obtidos pela ASTM D6733. **In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica - 14º ENQA, 2007.**

Flumignan, D.L., Anaia, G.C., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Prospecção da Qualidade de Gasolinas Automotivas Brasileiras através da Quantificação de Hidrocarbonetos Saturados e Etanol Anidro por Cromatografia Gasosa e Análise Exploratória. **In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 30ª SBQ, 2007.**

Rigo, T.R.M., Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Utilização da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e Análise Exploratória Quimiométrica na Discriminação Geográfica de Comercialização das Gasolinas Automotivas Brasileiras. **In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica - 14º ENQA, 2007.**

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Brazilian Automotive Gasoline Quality Prediction Applying Multivariate Data Analysis Techniques SIMCA in Chromatographic Data. **In: 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry - 10th CAC, 2006.**

Ferreira, F.O., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Determinação da Relação Quantitativa Estrutura-Propriedade em Amostras de Gasolina C por RMN ^1H e Regressão Linear Múltipla. **In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 29ª SBQ, 2006.**

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Exploratory Data Analysis of Gasolines proceeding from different Geographic Region using Chromatograms Profiles obtained from CG-FID. **In: 2º Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins - 2º SIMCRO, 2006.**

Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., Lopes, M.N., de Oliveira, J.E. Nova estratégia para avaliação da qualidade das gasolinas comerciais brasileiras utilizando CG-DIC e ferramentas quimiométricas. **In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - 29ª SBQ, 2006.**

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Octane Number Prediction of Brazilian C Gasoline based on Gas Chromatographic Profiles with Multivariate Regression Techniques. **In: 2º Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins - 2º SIMCRO, 2006.**

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Partial Least Square Prediction of Density and Distillation Curve of Gasoline Fuel from its Chromatographic Profiles determined by CG-FID. **In: 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry - 10th CAC, 2006.**

Ferreira, F.O., Flumignan, D.L., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Physical-Chemical Parameters Determination of Brazilian C Gasoline from ^1H NMR Spectroscopy and Multiple Linear Regression. **In: 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry - 10th CAC, 2006.**

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

10º Congresso Analítica Latin America

08 a 10 de setembro de 2009, São Paulo – SP.

XII Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas

28 a 30 de outubro de 2008, Florianópolis – SC.

10th Rio Symposium on Atomic Spectrometry

07 a 12 de setembro de 2008, Salvador – BA.

234th American Chemical Society National Meeting

19 a 23 de agosto de 2007, Boston, MA – USA.

10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry

10 a 15 de setembro de 2006, Águas de Lindóia, SP.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS NACIONAIS

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (a ocorrer)

28 a 31 de maio de 2010, Águas de Lindóia – SP.

5º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

18 a 22 de outubro de 2009, Fortaleza – CE.

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

30 de maio a 02 de junho de 2009, Fortaleza – CE.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

26 a 29 de maio de 2008, Águas de Lindóia – SP.

2º Congresso Brasileiro da Rede de Tecnologia em Biodiesel

09 a 10 de novembro de 2007, Brasília – DF.

4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

21 a 24 de outubro de 2007, Campinas – SP.

14º Encontro Nacional de Química Analítica

07 a 11 de outubro de 2007, João Pessoa – PB.

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

31 de maio a 02 de junho de 2007, Águas de Lindóia – SP.

2º Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins

18 a 20 de outubro de 2006, São Pedro – SP.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

19 a 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia – SP.

SUPERVISÕES CIENTÍFICAS

Nádia de Lucca Camargo, 2009.

Avaliação da Qualidade das Gasolinas Comerciais Brasileiras através da Aplicação do Método Quimiométrico SIMCA de Reconhecimento de Padrões nos Perfis Cromatográficos obtidos por Cromatografia Gasosa Rápida (Fast HRGC).

Rafael Rodrigues Hatanaka, 2008.

Caracterização e Previsão da Qualidade das Gasolinas Comerciais Brasileiras a partir dos Perfis Cromatográficos obtidos pela ASTM D6729 e Método Quimiométricos de Reconhecimento de Padrões.

Tâmara Carli Mota, 2008.

Determinação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos em Gasolinas Comercializadas no Estado de São Paulo por Cromatografia Gasosa Rápida (Fast HRGC).

Glaucia Silvério Gomes, 2007.

Avaliação da Qualidade das Gasolinas Comerciais Brasileiras através do Uso da ASTM D6733 e de Métodos Quimiométricos de Reconhecimento de Padrões.

Tainara Rodrigues Maia Rigo, 2006.

Discriminação Geográfica de Gasolinas Comerciais através da Análise Exploratória do Perfis Espectrais de RMN ^1H .

DANILO LUIZ FLUMIGNAN

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

Araraquara, 20 de abril de 2010.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. João Olímpio Tognoli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Dr. Marcos Roberto Monteiro
Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar, São Carlos

Prof. Dr. Anstey Gomes Tinini
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia – IFT, Sertãozinho

Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho
Instituto de Química - UFG, Goiânia

*À **Deus**, por me guiar nas estradas da vida.*

*A minha esposa **Flavia**, meu presente e futuro,
sem ela nenhum sonho seria possível ou valeria a pena.*

*A meus pais **Ermelindo** e **Sonia**,
fonte de orgulho, pelos ensinamentos,
compreensão e incentivos, um dos
grandes responsáveis por esta etapa
de minha vida.*

DEDICO

São muitas as pessoas que de uma forma ou de outra me ajudaram no decorrer deste trabalho, seja nas correções da tese, nas pesquisas de artigos, nas disciplinas, nos bate papos, enfim, cada contribuição foi valiosa para a conclusão deste estudo. Resumidamente, lembrarei das pessoas e instituições que me apoiaram para mais esta etapa de minha vida.

Aos meus pais, pelo compromisso assumido de servirem de exemplo a todas as virtudes que consegui desenvolver na vida, aos maiores valores de amor, companheirismo, amizade e honestidade que nortearam meu caminho até hoje.

Aos meus irmãos, tios(as) e avó, pelo amor, incentivo, carinho e confiança nos meus ideais, que apesar de estarem distantes, sempre torceram por mais essa etapa de minha vida.

A minha esposa Flavia (digníssima), pelo amor, amizade, incentivo, carinho, companheirismo e, sobretudo confiança.

Ao Prof. Dr. José Eduardo (Zelão) pela prestimosa amizade, confiança, incentivo, conselhos, orientação e compreensão em momentos decisivos deste trabalho. Pelas valiosas conversas que muito me ajudaram a crescer cientificamente durante a realização do trabalho. Agradeço ainda, pelo apoio ao longo destes sete anos de trabalho no laboratório. Meu profundo respeito e admiração por sua pessoa, professor e pesquisador.

Aos funcionários do Instituto, em especial ao Nivaldo, pela colaboração, disponibilidade e grande contribuição na realização das análises das amostras, sempre disposto a ajudar no que estava ao seu alcance.

Aos funcionários da Seção de Pós-graduação, pela disposição e eficiência e da biblioteca, pela ajuda nas correções das referências e pela preparação da ficha catalográfica.

Ao Instituto de Química, em especial ao Cempeq, pelo apoio institucional e por disponibilizar meios do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo no início deste trabalho e pela taxa de bancada, que possibilitou a participação em diversos eventos científicos.

À Fundação para o Desenvolvimento da Unesp (FUNDUNESP) e a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por prover recursos para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colaboradores do CEMPEQC (Malu, Deividy, José Ricardo, Mauricio, Kelly e Karen) pela amizade, informações e serviços prestados durante o andamento do trabalho.

Aos amigos e colegas do Grupo Fritz Feigel do Cempeq, Aristeu, Carlos Eduardo (Catarina), Fabrício, Fabrícia, Gabriela, Guilherme, José Renato, Bruno (Curumim) e Rodrigo, pela convivência e momentos agradáveis compartilhados.

Aos colegas Tainara, Glaucia, Rafael, Tâmara e Nádia, por me tolerarem com supervisor científico no desenvolvimento de seus trabalhos de conclusão de curso de graduação.

Aos amigos Marcos Pivatto e sua esposa Amanda, Adriano e sua esposa Adriana, Leandro e sua esposa Edna, Paulo Barreto e sua esposa Shirley, Rodolfo e sua esposa Rita, Amaury e sua esposa Darlene, pelo apoio e contribuição em algum momento dessa longa jornada. Meus sinceros agradecimentos.

AGRADEÇO

*“A escola é como a água.
Sem a água, não podemos viver.
A água é a fonte, a vida.
Passou pela água, tomou,
você gasta quando anda, quando trabalha.
Aí precisa tomar mais.
Continua precisando tomar cada vez mais...”*

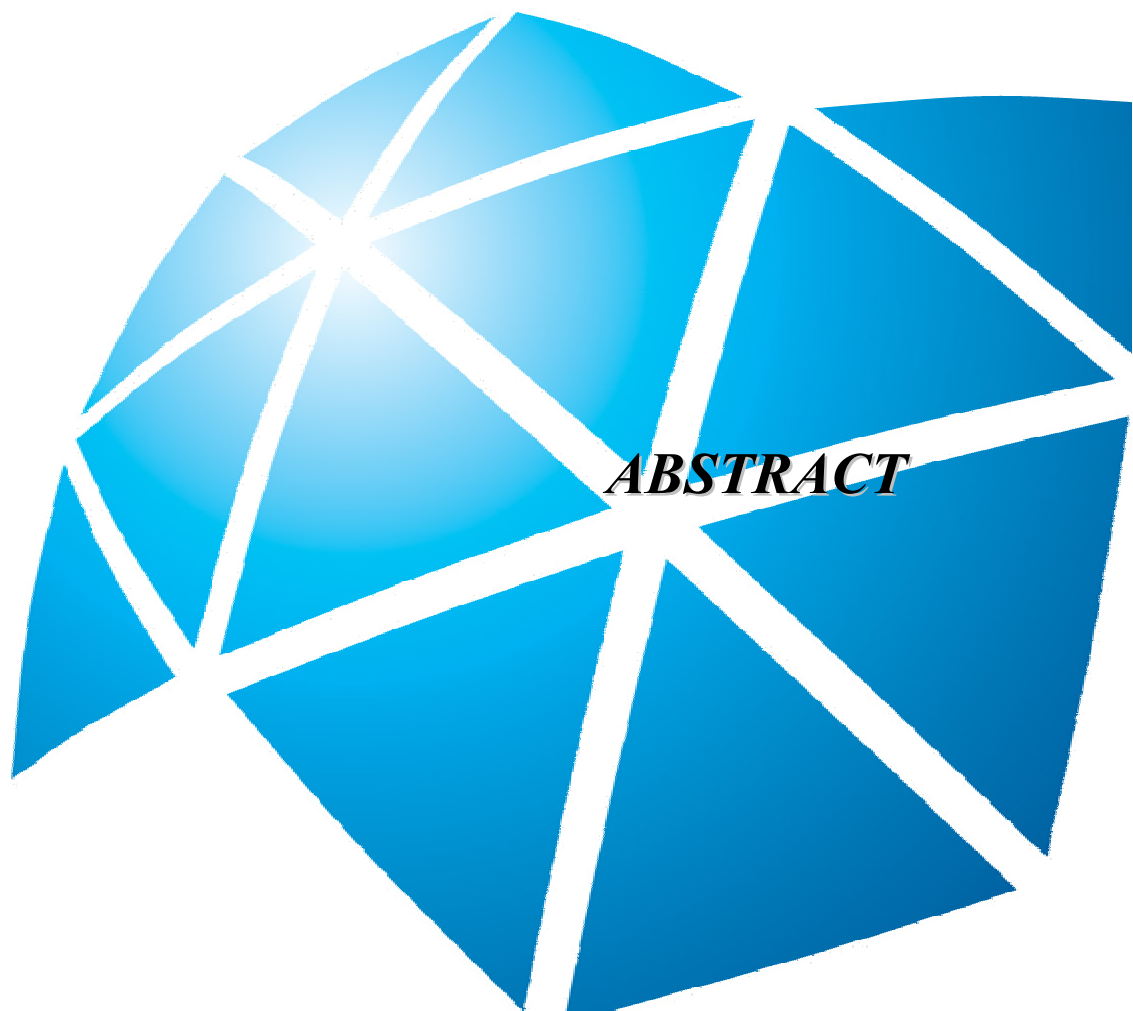
Paulinho Rikbaktsa



RESUMO

Uma das características mais interessantes da instrumentação analítica moderna é o número de variáveis que podem ser medidas simultaneamente em uma única amostra. Dentre as técnicas analíticas, a RMN ^1H e ^{13}C , destaca-se como uma das mais importantes na análise de “*fingerprintings*” de misturas complexas. Por outro lado, problemas na qualidade de combustíveis comercializados, têm sido constantemente relatados, tornando relevante o desenvolvimento de novos métodos de análise alternativos que complementem os aplicados atualmente. No Brasil a qualidade da gasolina comercial é regulamentada pela Resolução ANP nº 309. A seleção das amostras mensais de gasolinas comerciais representativas com diferentes similaridades foi realizada por HCA, após a determinação de diversos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP nº. 309, em 400 amostras coletadas durante abril a setembro de 2005 em postos revendedores da região Centro-Oeste de São Paulo. A partir da amostra mais complexa, determinada por CG-MS, foram otimizadas as condições de RMN ^1H (volume de amostra: 30 μL , volume de solvente: 600 μL e tempo de análise: 2 min), e RMN ^{13}C (volume de amostra: 200 μL , volume de solvente: 600 μL e tempo de análise: 10 min), que apresentaram razão sinal/ruído e tempo de análise adequados, contribuindo para a construção do banco de dados dos perfis espectrais. O banco de dados foi constituído das intensidades espectrais de cada perfil para cada deslocamento químico, bem como dos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP nº. 309 e de suas respectivas características de qualidade. O algoritmo SIMCA-RMN ^1H e SIMCA-RMN ^{13}C mostrou que os perfis espectrais podem ser correlacionados de forma satisfatória e confiável com a qualidade das gasolinas comerciais brasileiras (sensibilidade superior a 90%). Da mesma forma, as regressões PLS-RMN ^1H e PLS-RMN ^{13}C forneceram resultados satisfatórios de correlações na previsão dos parâmetros físico-químicos, ou seja, apresentaram valores nos erros padrões RMSEC, RMSEV e RMSEP com intensidades proporcionais aos valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) das normais oficiais. Estas aplicações foram focadas para promover, de forma alternativa aos procedimentos de controle de qualidade normalizados, um método eficiente e viável à determinação da qualidade de gasolinas comerciais e à previsão de diversos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP nº. 309.

Palavras-chave: Ressonância Magnética Nuclear. Perfis Espectrais. Métodos Quimiométricos. Gasolinas Comerciais. Controle de Qualidade.



ABSTRACT

The most interesting features of modern instruments is the number of variables that can be measured in a single sample. The analytical techniques, one-dimensional ^1H and ^{13}C NMR, stand out as the most important to fingerprintings analysis of complex mixtures. On the other hand, problems in Brazilian commercial fuel quality, including adulteration episodes, have been consistently reported, making relevant the development of news alternatives analytical methods in laboratories and governmental agencies. In Brazil, the gasoline quality control is regulated by ANP Resolution nº. 309. The samples selection of representative commercial gasoline was performed by HCA, after the determination of several physicochemical parameters, established by ANP Resolution nº. 309, in 400 gasoline samples collected during April to September 2005, in gas stations of the midwest region of Sao Paulo State. The most complex sample, determined by GC-MS, promoted the optimization of ^1H NMR conditions (sample volume: 30 mL, solvent volume: 600 mL and analysis time: 2 min) and ^{13}C NMR conditions (volume Sample: 200 mL, solvent volume: 600 mL and analysis time: 10 min), whose showed adequated signal-to-noise ratio and time analysis, contributing for the construction of the spectral profile database. Database was composed by the intensities and chemical shift in the spectral profile, as well as by the physicochemical parameters and its respective quality characteristics. SIMCA- ^1H NMR and SIMCA- ^{13}C NMR showed satisfactory and confidential correlation between the spectral profiles and the quality of the Brazilian commercial gasoline (sensibility above 90%). Similarly, PLS- ^1H NMR and PLS- ^{13}C NMR provided satisfactory correlations in the prediction of several physicochemical parameters, in other words, showed standards erros results RMSEC, RMSEV and RMSEP with proportional intensities to the repeatability (r) and reprodutibilidade (R) values of the official procedures. These applications were focused to promote, as alternative way to the official procedures in quality control, an efficient and viable method to determine gasoline quality and to predict physicochemical parameters established by the ANP Resolution 309.

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance. Chemometrics. Spectral Profiles. Commercial Gasoline. Quality Control.

Sumário

1. Justificativa e Relevância do Tema	1
2. Revisão Bibliográfica	7
2.1. Gasolina: Comercialização, Produção e Composição	7
2.2. Especificações das Gasolinas Comerciais Brasileiras	8
2.3. Características de Qualidade e seus Significados	10
2.3.1. Aspecto	11
2.3.2. Cor	11
2.3.3. Destilação	11
2.3.4. Porcentagem de Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	13
2.3.5. Massa Específica	14
2.3.6. Octanagem	14
2.3.7. Teor de Benzeno	17
2.3.8. Porcentagem de Olefinas	17
2.3.9. Porcentagem de Saturados	17
2.3.10. Porcentagem de Aromáticos	17
2.4. Ressonância Magnética Nuclear	17
2.4.1. Os núcleos de ^1H e ^{13}C	22
2.4.2. Transformada de Fourier para obtenção dos Espectros	23
2.4.3. Deslocamentos Químicos	24
2.5. Quimiometria	25
2.5.1. Métodos de Análise Multivariada	28
2.5.1.1. A Organização dos Dados	28
2.5.1.2. Tipos de Processamentos Prévios nos Dados	30
2.5.2. Métodos de Reconhecimento de Padrões	32
2.5.2.1. Métodos Não-Supervisionados	32
a) Análise Hierárquica de Agrupamentos - HCA	33
b) Análise de Componentes Principais - PCA	35
2.5.2.4. Métodos Supervisionados	37
a) Modelagem Independente Suave de Analogia de Classes - SIMCA	37
2.5.3. Métodos de Calibração Multivariada	38
2.5.3.1. Regressões por Mínimos Quadrados Parciais - PLS	39
3. Objetivos	42
4. Materiais e Métodos	43
4.1. Fluxograma Geral	43
4.2. Coleta, Transporte e Armazenamento das Amostras	44
4.2.1. Universo de Amostragem	44
4.2.2. Coleta, Transporte e Armazenamento das Amostras	44
4.3. Análises dos Parâmetros Físico-Químicos das Gasolinas	44
4.4. Seleção das Amostras (HCA)	46
4.5. Amostra mais complexa por CG-MS	47
4.6. Análises Espectroscópicas Unidimensionais (RMN ^1H e ^{13}C)	47

4.7. Banco de Dados dos Perfis Espectrais (RMN ^1H e ^{13}C) e dos Parâmetros Físico-Químicos das Amostras Representativas	48
4.8. Caracterização da Qualidade das Amostras Representativas pelo Método SIMCA de Reconhecimento de Padrões Supervisionado	49
4.9. Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos das Amostras Representativas pelo Método PLS de Calibração Multivariada	49
4.10. Tratamento dos Resíduos	50
5. Resultados e Discussão	51
5.1. Banco de Dados dos Parâmetros Físico-Químicos das Gasolinas Comerciais Representativas Seleccionadas por HCA	51
5.2. Amostra mais Complexa	61
5.3. Condições das Análises Espectroscópicas de RMN ^1H e ^{13}C	61
5.4. Perfis Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C das Gasolinas Representativas	65
5.5. Banco de Dados dos Perfis Espectrais das Gasolinas Comerciais Representativas seleccionadas por HCA	67
5.6. Análise Quimiométrica SIMCA de Reconhecimento de Padrões Supervisionado (Soft Independent Modeling of Class Analogy)	68
5.6.1. Classificação e Previsão da Qualidade por SIMCA dos perfis de RMN ^1H	68
5.6.2. Classificação e Previsão da Qualidade por SIMCA dos perfis de RMN ^{13}C	72
5.7. Método de Regressões por Mínimos Quadrados Parciais PLS de Calibração Multivariada (Partial Least Squares)	74
5.7.1. Previsão dos Parâmetros Físico-Químicos por PLS dos perfis de RMN ^1H	75
5.7.2. Previsão dos Parâmetros Físico-Químicos por PLS dos perfis de RMN ^{13}C	77
6. Conclusão	80
Referências	81
Apêndices – Publicações	90

Lista de Tabelas

Tabela 1. Especificações das gasolinas comerciais comuns Tipo C estabelecidas na Portaria ANP n.º. 309	9
Tabela 2. Isótopos RMN-ativos e suas respectivas abundâncias naturais	22
Tabela 3. Ensaios realizados com seus respectivos métodos e equipamentos utilizados	45
Tabela 4. Resumo da variabilidade das intensidade dos parâmetros físico-químicos das gasolinas representativas selecionadas	52
Tabela 5. Amostras Representativas Selecionadas e Coletadas no Mês de Abril.....	54
Tabela 6. Amostras Representativas Selecionadas e Coletadas no Mês de Maio.....	55
Tabela 7. Amostras Representativas Selecionadas e Coletadas no Mês de Junho.....	56
Tabela 8. Amostras Representativas Selecionadas e Coletadas no Mês de Julho	57
Tabela 9. Amostras Representativas Selecionadas e Coletadas no Mês de Agosto.....	58
Tabela 10. Amostras Representativas Selecionadas e Coletadas no Mês de Setembro	59
Tabela 11. Razão sinal/ruído obtida nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C na otimização do volume de amostra.....	61
Tabela 12. Razão sinal/ruído obtida nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C na otimização do tempo de aquisição	64
Tabela 13. Parâmetros fora das especificações da Resolução ANP n.º 309 (em destaque), das amostras de gasolinas presentes no conjunto de calibração classificadas equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ^1H	70
Tabela 14. Parâmetros fora das especificações da Resolução ANP n.º 309 (em destaque), das amostras de gasolinas presentes no conjunto de previsão classificadas equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ^1H	71
Tabela 15. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ^1H no conjunto de treinamento com validação cruzada.	71
Tabela 16. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ^1H no conjunto de previsão ou conjunto teste.....	71
Tabela 17. Parâmetros fora das especificações da Resolução ANP n.º 309 (em destaque), das amostras de gasolinas presentes no conjunto de calibração classificadas equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ^{13}C	73
Tabela 18. Parâmetros fora das especificações da Resolução ANP n.º 309 (em destaque), das amostras de gasolinas presentes no conjunto de previsão classificadas equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ^{13}C	73
Tabela 19. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ^{13}C no conjunto de treinamento com validação cruzada.	74
Tabela 20. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ^{13}C no conjunto de previsão ou conjunto teste.....	74
Tabela 21. Número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ^1H na previsão dos parâmetros físico-químicos e valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) da respectiva norma oficial.....	76
Tabela 22. Deslocamentos químicos, número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ^1H na previsão dos parâmetros físico-químicos de teor de AEAC, benzeno, saturados, olefinas e aromáticos após seleção de variáveis e valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) da respectiva norma oficial.....	77

Tabela 23. Número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ¹³ C na previsão dos parâmetros físico-químicos e valores de repetibilidade (<i>r</i>) e reprodutibilidade (<i>R</i>) da respectiva norma oficial.....	78
Tabela 24. Deslocamentos químicos, número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ¹³ C na previsão dos parâmetros físico-químicos de teor de AEAC, benzeno, saturados, olefinas e aromáticos após seleção de variáveis e valores de repetibilidade (<i>r</i>) e reprodutibilidade (<i>R</i>) da respectiva norma oficial.....	79

Lista de Figuras

Figura 1. Representação do número de publicações por período no Brasil envolvendo a aplicação de métodos quimiométricos em combustíveis de 1997 a 2009.....	3
Figura 2. Operação esquemática de um espectrômetro de RMN. Um fino tubo de vidro contendo uma amostra em solução é colocado entre os pólos de um forte magneto e irradiado com energia de radiofrequência.....	19
Figura 3. Diagrama de um espectrômetro de RMN de varredura de Onda Contínua.....	20
Figura 4. Diagrama de um espectrômetro de RMN com Transformada de Fourier.....	21
Figura 5. Regiões de deslocamentos químicos típicos do espectro de RMN ^1H	24
Figura 6. Regiões de deslocamentos químicos típicos do espectro de RMN ^{13}C	25
Figura 7. Matriz de dados X	29
Figura 8. Representação da amostra x nos eixos das variáveis: 1, 2 e 3.....	29
Figura 9. Exemplo de processamento de dados para 10 variáveis fictícias: (a) dados originais, (b) dados centrados na média (média igual a zero) e (c) dados autoescalados (média igual a zero e desvio padrão igual a 1). As linhas horizontais representam as médias de cada variável.....	32
Figura 10. Exemplo de Dendograma obtido via HCA.....	33
Figura 11. Gráficos de um sistema de dados bidimensional: (a) scores e (b) loadings.....	36
Figura 12. Representação gráfica das hipercaixas de uma matriz dividida em duas classes.....	38
Figura 13. Ilustração geométrica do modelo PLS.....	41
Figura 14. Fluxograma Geral de Desenvolvimento do Trabalho.....	43
Figura 15. Valores absolutos representantes das intensidade das variáveis (parâmetros físico-químicos) na análise exploratória HCA.....	51
Figura 16. Dendrogramas obtidos da análise quimiométrica exploratória para seleção das amostras de gasolinas comerciais representativas.....	53
Figura 17. Quantidades mensais de gasolinas selecionadas de acordo com sua característica de qualidade.....	60
Figura 18. Quantidade de parâmetros não conformes presentes nas gasolinas representativas selecionadas.....	60
Figura 19. Parâmetros físico-químicos não conformes mais abundantes presentes nas gasolinas selecionadas.....	60
Figura 20. Perfis espectrais de RMN ^1H a 500MHz em CDCl_3 obtidos variando o volume de amostra de gasolina mais complexa (23 – Abril): (a) 10 μL , (b) 30 μL e (c) 50 μL	62
Figura 21. Perfis espectrais de RMN ^{13}C a 500MHz em CDCl_3 obtidos variando o volume de amostra de gasolina mais complexa (23 – Abril): (a) 50 μL , (b) 150 μL e (c) 250 μL	63
Figura 22. Perfis espectrais de RMN ^{13}C a 500MHz em CDCl_3 obtidos variando o tempo de aquisição: (a) 10 min, (b) 20 min e (c) 30 min.....	64
Figura 23. Espectros típicos de RMN ^1H (500MHz em CDCl_3) sobrepostos, das 150 amostras de gasolinas comerciais representativas selecionadas por HCA.....	66
Figura 24. Espectros típicos de RMN ^{13}C (500MHz em CDCl_3) sobrepostos, das 150 amostras de gasolinas comerciais representativas selecionadas por HCA.....	66
Figura 25. Dendrograma para seleção das 50 amostras representativas presentes no conjunto de previsão: (a) 32 amostras, (b) 10 amostras e (c) 8 amostras.....	68
Figura 26. Projeção 3D das classes dos perfis espectrais de RMN ^1H das amostras no gráfico de scores.....	69

Figura 27. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n°. 309, dos perfis espectrais de RMN ^1H de 100 amostras de gasolinas do conjunto de calibração após análise SIMCA	69
Figura 28. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n°. 309, dos perfis espectrais de RMN ^1H de 50 amostras externas de gasolinas do conjunto de previsão após análise SIMCA	70
Figura 29. Projeção 3D das classes dos perfis espectrais de RMN ^{13}C das amostras no gráfico de scores	72
Figura 30. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n°. 309, dos perfis espectrais de RMN ^{13}C de 100 amostras de gasolinas do conjunto de calibração após análise SIMCA	72
Figura 31. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n°. 309, dos perfis espectrais de RMN ^{13}C de 50 amostras externas de gasolinas do conjunto de previsão após análise SIMCA	73

Lista de Apêndices

Apêndice A.....	92
Silva, F.L.N., Santos Jr, J.R., Moita Neto, J.M., Silva, R.L.G.N.P., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Commercial Gasoline from Piauí State. Química Nova (Fator de Impacto: 0,9). v. 32, p. 56 - 60, 2009.	
Apêndice B.....	93
Flumignan, D.L., Oliveira, J.E. de, Rainone, R., Cassap, M. Elemental Analysis of Biodiesel. Application Note – Thermo Scientific. v. 05, n. 43005, 2009.	
Apêndice C.....	94
Hatanaka, R.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. GC Fingerprintings coupled to Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis for Brazilian Commercial Gasoline Quality Study. Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3). v. 70, p. 1135 - 1142, 2009.	
Apêndice D.....	95
Gomes, G.S., dos Santos, B.C.D., de Oliveira, J.E., Flumignan, D.L. Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by ASTM D6733 GC and Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis. Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3) v. 69, p. 719 - 727, 2009.	
Apêndice E.....	96
Rigo, T.R.M., Boralle, N., Flumignan, D.L., de Oliveira, J. E. ¹ H NMR Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Origin Authentication Purposes. Energy & Fuels (Fator de Impacto: 2,1). v. 23, p. 3954 - 3959, 2009.	
Apêndice F.....	97
Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., Lopes, M.N., de Oliveira, J.E. Development, Optimization and Validation of Gas Chromatographic Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline for Quality Control. Journal of Chromatography A (Fator de Impacto: 3,8). v. 1202, p. 181 - 188, 2008.	
Apêndice G.....	98
Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., de Oliveira, J.E. Multivariate Calibrations in Gas Chromatographic Profiles for Prediction of Several Physicochemical Parameters of Brazilian Commercial Gasoline. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems (Fator de Impacto: 1,9). v. 92, p. 53 - 60, 2008.	
Apêndice H.....	99
Amorim Filho, V.R., Caldas, N.M., Raposo Jr., J.L., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Gomes Neto, J.A. Simultaneous Determination of Ba, Cr, Mo, and of Cu, Fe, Ni and Pb in Commercial Fuel Ethanol by Graphite Furnace AAS. Atomic Spectroscopy (Fator de Impacto: 1,1). v. 29, p. 230 - 235, 2008.	
Apêndice I.....	100
Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., Anaia, G.C., de Oliveira, J.E. Screening Brazilian Automotive Gasoline Quality through Quantification of Saturated Hydrocarbons and Anhydrous Ethanol by Gas Chromatography and Exploratory Analysis. Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3). v. 65, p. 617 - 623, 2007.	
Apêndice J.....	101
Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. Screening Brazilian C Gasoline Quality: Application of the SIMCA Chemometric Method to Gas Chromatographic Data. Analytica Chimica Acta (Fator de Impacto: 3,1). v. 595, p. 128 - 135, 2007.	
Apêndice K.....	102

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) Spectroscopic Fingerprintings and Pattern-Recognition Multivariate Chemometric Analysis. Talanta (Fator de Impacto: 2,4). DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.002, 2010.	
Apêndice L	103
Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Fingerprintings of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Screening Quality Control Purposes. Talanta (Fator de Impacto: 3,2). Revisão: 23/04/2010 - TAL-D-10-00830R1, 2010.	
Apêndice M	104
Tanaka, G.T., Ferreira, F.O., Silva, C.E.F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. Chemometrics in Fuel Science: a Demonstration of the Feasibility of Exploratory Chemometric Analyses in Physicochemical Parameters to Screening Solvent Tracer in Brazilian Commercial Gasoline. Journal of Chemometrics (Fator de Impacto: 1,4). Revisão: 23/01/2010 - CEM-09-0120R1, 2010.	



1. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TEMA

Em todo país, problemas na qualidade de combustíveis comercializados, incluindo episódios de adulteração têm sido constantemente relatados, estimulando discussões, dividindo opiniões e sendo alvo das atividades ilícitas de empresários. Os combustíveis que movimentam a sociedade motorizada, também movimentam a conta bancária de “máfias” especializadas em adulterar estes líquidos. Particularmente, o grande volume comercial e a alta carga tributária incidente na gasolina faz com que este combustível seja o mais adulterado no mercado brasileiro, trazendo portanto, sérios riscos aos motores dos veículos, ao meio ambiente e prejuízos aos cofres públicos.

As regulamentações que especificam a comercialização da gasolina automotiva e definem os parâmetros físico-químicos de seu controle de qualidade são diferentes ao redor do mundo, isto é, EN 228 na Europa, ASTM D4814 nos EUA, JIS K 2202 no Japão e IS 2796 na Índia, cada qual com seus próprios métodos de avaliação. Particularmente no Brasil a qualidade da gasolina advém do atendimento a parâmetros físico-químicos estabelecidos na Resolução ANP nº 309, publicada no Diário Oficial da União - D.O.U. em 28 de dezembro de 2001.¹

A qualidade de um produto pode ser definida em termos de “adequabilidade para determinada aplicação”. O controle de qualidade deve ser realizado via análises e ensaios apropriados, que tenham boa precisão e reprodutibilidade e, se possível, sejam simples. Para garantir a qualidade do produto, um desempenho satisfatório na aplicação a que se destina e a uniformidade de fabricação, são estabelecidas as especificações. Uma especificação eficiente pode ser definida como aquela que dá um controle adequado da qualidade do produto, sem ser demasiadamente restrita e ao mesmo tempo envolva um mínimo de esforço para ser realizada.²⁻⁴

A evolução da ciência e tecnologia exige nas mais diversas áreas do conhecimento humano, uma evolução permanente dos métodos analíticos. Nas últimas décadas a instrumentação analítica passou por um notável processo de sofisticação e aperfeiçoamento, com utilização de microcomputadores para controle, aquisição e processamento de dados, permitindo o aperfeiçoamento da geração do sinal obtido e produzindo uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada. Uma das características mais interessantes da instrumentação moderna é o número de variáveis que podem ser medidas simultaneamente em uma única amostra.

De posse de tal quantidade de dados, a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los no sentido de extrair informações relevantes cresceu muito

rapidamente, dando origem à quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada.⁵⁻⁸

As ferramentas quimiométricas, quais sejam, métodos de reconhecimento de padrões e de regressões multivariadas, aliadas às técnicas analíticas espectroscópicas e cromatográficas, encontram-se amplamente difundidas quando aplicadas aos mais variados tipos de matrizes, pois permitem a classificação das amostras, de acordo com suas propriedades, bem como a previsão quantitativa de resultados. Desta forma, o emprego das ferramentas tem encontrado inúmeras aplicações no tratamento de dados químicos, como: controle de qualidade e/ou discriminação da origem geográfica de amostras de café⁹⁻¹¹, mel¹²⁻¹⁴, uvas^{15,16}, vinho^{17,18}, bebidas^{19,20}, em química de alimentos²¹, petroquímica e seus derivados²²⁻²⁴ e biocombustíveis²⁵; na alocação de fontes de contaminação, em química ambiental^{26,27} e em análise de solo²⁸; na caracterização de regiões costeiras e suas variações sazonais à partir da composição química da água, em trabalhos de oceanografia^{29,30}; na identificação e classificação de óleos e graxas^{31,32} e de gêneros e espécies de plantas e outros vegetais^{33,34}.

Dentre as técnicas analíticas, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear unidimensional de hidrogênio e carbono (RMN ¹H e ¹³C), a espectroscopia na região do infravermelho médio e próximo com transformada de Fourier (MID-IR e NIR) e a cromatografia gasosa (GC), em especial, a cromatografia gasosa “rápida” (Fast GC) e a cromatografia gasosa “ultra-rápida” (Ultrafast GC), destacam-se ou irão se destacar como as mais importantes deste século na análise de “*fingerprintings*” de misturas complexas.

Pesquisa recente no banco de dados da *web of science* revelou um crescente aumento no número de publicações no Brasil envolvendo a aplicação de métodos quimiométricos em combustíveis (**Figura 1**). Este fato pode ser atribuído ao amadurecimento dos laboratórios das universidades que integram o Programa Nacional do Monitoramento de Qualidade de Combustíveis – PMQC da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP em todo o território nacional, juntamente com o aperfeiçoamento da instrumentação analítica que confere maior confiabilidade aos resultados aliado à necessidade de resposta rápida em diversos campos.

No campo quimiométrico, os métodos de reconhecimento de padrões e de regressões multivariadas têm sido amplamente utilizados no intuito de classificar e

prever amostras com parâmetros previamente definidos. São, portanto, ferramentas avançadas muito importantes cuja finalidade é entender, melhorar e/ou obter resultados confiáveis para análises dos parâmetros previamente estabelecidos.^{35,36}

Field: Publication Year	Record Count	% of 68	Bar Chart
2008	11	16.1765 %	
2009	8	11.7647 %	
2004	6	8.8235 %	
2007	6	8.8235 %	
2000	5	7.3529 %	
2003	5	7.3529 %	
2005	5	7.3529 %	
1999	4	5.8824 %	
2006	4	5.8824 %	
1997	3	4.4118 %	

Figura 1. Representação do número de publicações por período no Brasil envolvendo a aplicação de métodos quimiométricos em combustíveis de 1997 a 2009. Acesso em 10 fev 2010. (www.webofscience.com)

Existem duas categorias de métodos de reconhecimento de padrões: o supervisionado e o não supervisionado, porém ambos entram em ação após a identificação do padrão. O reconhecimento supervisionado, constituído pelos algoritmos K-ésimo vizinho próximo (KNN - *KNearest Neighbor*) e Modelagem Independente Suave por Analogia de Classe (SIMCA - *Soft Independent Modelling of Class Analogy*), utiliza o conjunto de treinamento para classificar os dados obtidos de acordo com as categorias já existentes e nelas organizá-los. Por sua vez, o reconhecimento não supervisionado, ou análise exploratória, constituída pelas Análises Hierárquica de Agrupamentos (HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*) e de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*), utiliza o conjunto de treinamento para criar novas categorias, ao invés de simplesmente separar os dados de acordo com as categorias já existentes.⁵⁻⁷

Detalhadamente, a análise exploratória é usada para se tentar detectar padrões de associação no conjunto de dados, a partir dos quais são estabelecidas relações entre objetos e variáveis, realizadas descobertas de objetos anômalos ou constituídos agrupamentos de objetos, enquanto a classificação das amostras pelos algoritmos é baseada em uma propriedade específica obtida por medidas indiretamente relacionadas

com a propriedade. As análises exploratórias mostram a tendência da separação das amostras em conjuntos, indicando qual análise algorítmica de classificação deve ser realizada. A regra de classificação é desenvolvida para um conjunto de amostras cujas propriedades e medidas são conhecidas (conjunto de treinamento). Assim, o próximo estágio da análise será a construção dos modelos de classificação que podem ser usados para previsão de amostras externas na categoria estabelecida, ou seja, os métodos de reconhecimento de padrões supervisionados.⁵⁻⁷

No Brasil, a literatura tem descrito trabalhos demonstrando a potencialidade da aplicação dos métodos de reconhecimento de padrões e de regressões multivariadas no tratamento dos dados provenientes de técnicas cromatográficas. Barbeira *et al.*³⁷⁻³⁹ usou histogramas e curvas de distribuição normal em parâmetros físico-químicos para detectar amostras de gasolinas comerciais com diferentes composições no estado de Minas Gerais. Neste trabalho foi importante determinar o perfil do combustível identificando amostras dissimilares e associá-lo a adulterações. Este comportamento atípico pode ter duas causas possíveis: amostras de diferentes origens (por exemplo, diferentes refinarias) ou da adulteração ser realizada pela adição cuidadosa de solventes, a fim de controlar as características do produto, de modo que se enquadre dentro das especificações legais. Estes estudos mostraram um número considerável de amostras dissimilares.

A origem do comportamento atípico foi resolvida por Azevedo *et al.*⁴⁰⁻⁴² em gasolinas comercializadas no estado de Rio de Janeiro, onde foi possível através da análise exploratória encontrar o tipo de adulteração e a proporção relativa dos solventes usados nesta prática através de parâmetros físico-químicos e perfis obtidos por cromatografia gasosa.

Skrobot *et al.*⁴³ prepararam um conjunto de amostras de gasolinas adulteradas, misturando gasolina pura com várias quantidades de quatro classes de solventes comerciais, e analisaram por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os cromatogramas obtidos foram processados por HCA e KNN. A análise hierárquica foi empregada para procurar padrões de distribuição de amostras de acordo com os solventes adicionados, enquanto que KNN foi usado para criar um modelo de classificação que diferenciase amostras puras e misturadas indicando o tipo de solvente adicionado.

Flumignan *et al.*⁴⁴⁻⁴⁷, baseado em normas técnicas e em método cromatográfico desenvolvido e otimizado, empregou com sucesso múltiplas ferramentas quimiométricas na caracterização da qualidade e na previsão de diversos parâmetros físico-químicos em gasolinas comerciais brasileiras. Neste contexto, recentemente Gomes *et al.*⁴⁸ e Hatanaka *et al.*⁴⁹, empregaram de forma satisfatória as normas técnicas ASTM D6733 e ASTM D6729. Estes trabalhos mostraram a correlação entre os perfis cromatográficos e as análises exploratórias, os algoritmos de classificação e os modelos de regressões, demonstrando a sua viabilidade no controle de qualidade e na previsão de parâmetros de qualidade em gasolinas comerciais como caráter alternativo.

Como mencionado anteriormente, outros métodos analíticos amplamente explorados e correlacionados com os métodos quimiométricos em aplicações a combustíveis são os métodos espectroscópicos, principalmente FTIR. O uso de métodos multivariados acoplados a RMN ^1H e ^{13}C é mais limitado, mas rapidamente se tornará uma ferramenta importante para os usuários desta técnica.⁵⁰ Quando associada a modelos quimiométricos, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) se apresenta como uma das ferramentas mais poderosas para investigação das propriedades físico-químicas de misturas complexas, pois permite uma análise rápida, sensível, reprodutível, além de gerar pouco resíduo. Uma das vantagens da espectroscopia de RMN é a capacidade de investigação de sistemas complexos sem necessariamente requerer uma separação dos componentes individuais antes da análise.⁵¹⁻⁵⁷

No Brasil, na área de combustíveis, Kaiser *et al.*⁵⁸ com o uso do RMN ^1H estabeleceu um método para controle de qualidade de gasolinas comerciais baseado na composição relativa (aromáticos, olefinas e parafinas) e nos teores de etanol e benzeno. Em óleo diesel comercial, Monteiro *et al.*^{59,60}, com o uso de RMN ^1H e modelos de regressões conseguiu caracterizar *blends* de biodiesel-diesel especificados como parâmetros de qualidade. Por fim, Rigo *et al.*⁶¹, através do uso de métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões conseguiu discriminar as regiões de origem de gasolinas comerciais observando os perfis espectrais de RMN ^1H .

De resultados provenientes desta Tese de Doutorado, Flumignan *et al.*^{62,63}, submeteu à publicação dois artigos, no qual é possível, de forma satisfatória e confiável, caracterizar a qualidade das gasolinas comerciais baseado nos seus perfis espectrais.

Pelo exposto, pela evolução permanente dos métodos analíticos e pela escassa quantidade de referências na literatura científica, fica patente a urgente necessidade da

aplicação de técnicas analíticas rápidas, confiáveis e sensíveis, tal como a ressonância magnética unidimensional de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C), acoplados a métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões e de regressões de forma alternativa em processo de controle de qualidade de combustíveis.



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gasolina: Comercialização, Produção e Composição

No Brasil, em 2009, a gasolina automotiva comercial foi responsável por 23 % das vendas pelas distribuidoras de derivados de petróleo, totalizando aproximadamente 25 milhões m³ comercializados. Deste volume total de gasolina comercializada no ano de 2009, a região sudeste apresentou o maior volume de venda nacional com cerca de 12 milhões m³, representando 47 % do combustível vendido. Dentro desta região a unidade da federação com maior destaque foi o Estado de São Paulo com 57%, ou seja, aproximadamente 7 milhões m³ comercializados, volume este maior que todos os outros comercializados nas outras regiões da nação.⁶⁴

Originalmente a gasolina era um subproduto indesejado na indústria de refinamento de petróleo, cujo maior interesse era a produção de querosene para iluminação. No final do século XIX com o advento dos motores à combustão, a gasolina foi logo eleita a melhor opção como combustível, devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e compressibilidade.^{2,3}

As gasolinas automotivas, um dos combustíveis fósseis mais consumidos no mundo, são usados nos motores de combustão interna com ignição por centelha, isto é, que operam segundo o ciclo Otto.^{2,3} São constituídas por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis derivados do petróleo e, em menor quantidade, de substâncias oxigenados e aditivos que conferem características específicas importantes às gasolinas provenientes das refinarias. Estes hidrocarbonetos (Parafínicos, Isoparafínicos, Olefínicos, Naftênicos e Aromáticos – PIONA) apresentam estruturas variadas em diferentes proporções, com cadeias carbônicas entre 5 e 12 átomos de carbono por molécula e pontos de ebulição entre 30 e 225 °C. Sendo misturas de hidrocarbonetos, as gasolinas apresentam propriedades e composições que dependem do tipo de petróleo usado no refino, do processo petroquímico e das diferentes correntes petroquímicas usadas na sua produção; estas propriedades e composições diferentes exercem influência direta nas características físico-químicas que determinam sua qualidade.^{2,3}

Inicialmente, a gasolina, chamada de *topping*, era obtida pela destilação direta do petróleo, sendo a fração mais volátil. Havia também as gasolinas que eram obtidas pela recuperação dos vapores de hidrocarbonetos com 4 a 7 átomos de carbono, que acompanhavam os gases naturais de poços petrolíferos.

Após algum tempo, outras técnicas surgiram como o *cracking*, numa tentativa de aumentar o rendimento em gasolina por unidade de volume de petróleo. Esta técnica consiste na quebra de moléculas maiores, também presentes no petróleo, em outras menores, pertencentes à fração da gasolina. Até 1937, foi utilizado o craqueamento térmico, que consiste na quebra das moléculas através da utilização de temperaturas elevadas. Posteriormente, foi introduzido o craqueamento catalítico, método mais econômico e eficaz, que realiza a transformação das moléculas sob a ação de um catalisador e temperaturas inferiores ao craqueamento térmico. Os processos de craqueamento catalítico são vários, porém o mais empregado é o CFC, isto é, craqueamento por fluido catalítico.^{4,65,66}

As vantagens apresentadas pelo craqueamento catalítico em relação ao craqueamento térmico são: isomerização de maior número de olefinas; maior controle da saturação das duplas ligações; menor produção de olefinas líquidas na faixa da gasolina; e maior produção de hidrocarbonetos aromáticos. Tais vantagens fazem com que a gasolina obtida no craqueamento catalítico apresente alta octanagem e baixo teor de goma lavada.^{4,66}

Outras técnicas para obtenção de gasolina, incluem: a polimerização, que é a conversão de olefinas gasosas, tais como propeno e buteno, em moléculas maiores, dentro da faixa de composição da gasolina; a alquilação, que é um processo que combina uma olefina e uma molécula de isobutano; e a isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal em hidrocarbonetos de cadeia ramificada.⁶⁶

2.2. Especificações das Gasolinas Comerciais Brasileiras

As especificações definidas para a comercialização de gasolinas automotivas e o controle de qualidade do produto são diferentes no mundo, como por exemplo, na Europa seguem a EN-228, nos EUA a ASTM D4814, no Japão a JIS K 2202 e na Índia a IS 2796, cada qual com seus próprios métodos padrões de avaliação.

No Brasil, os parâmetros físico-químicos que caracterizam a qualidade da gasolina (**Tabela 1**) são especificadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP de acordo com a Resolução ANP nº. 309¹ e o teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) a ser misturado às gasolinas comerciais deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor. Durante o desenvolvimento desta Tese de Doutorado, o percentual da mistura

carburante automotiva (etanol anidro/gasolina) adota era de 25 % vol., conforme estabelecido na Portaria MAPA nº. 554 ⁶⁷, publicada no Diário Oficial da União - D.O.U. em 28 de maio de 2003.

Na Resolução ANP nº. 309 ¹, as gasolinas automotivas classificam-se em: Gasolina A – é a produzida no País, a importada ou a formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico; e Gasolina C – é aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor.

Tabela 1. Especificações das gasolinas comerciais comuns Tipo C estabelecidas na Portaria ANP nº. 309 ¹.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES	MÉTODO	
			ABNT	ASTM
Cor	-	incolor a amarelada	Visual	
Aspecto	-	límpido e isento de impurezas		
Álcool Etilico Anidro Combustível	% vol.	25 ± 1	NBR 13992	
Massa Específica a 20°C	kg / m³	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D1298 D4052
Destilação				
10% evaporado, máx.	°C	65,0	NBR 9619	D86
50% evaporado, máx.	°C	80,0		
90% evaporado, máx.	°C	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0		
Resíduo, máx.	% vol.	2,0		
Nº. de Octano Motor - MON, mín.	-	82,0	MB 457	D2700
Índice Antidetonante - IAD, mín.	-	87,0	MB 457	D2700 D2699
Pressão de Vapor a 37,8 °C, máx.	kPa	69,0	NBR 4149 NBR 14156	D4953
				D5190
				D5191
				D5482
Goma Atual Lavada, máx	mg/100 ml	5	NBR 14525	D381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	360	NBR 14478	D525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	NBR 14359	D130

Enxofre, máx.	% massa	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D1266
				D2622
				D3120
				D4294
				D5453
Chumbo, máx.	g/L	0,005	-	D3237
Benzeno, máx.	% vol.	1,0	-	D3606
				D5443
				D6277
Hidrocarbonetos				
Aromáticos, máx.	% vol.	45,0	MB 424	D1319
Olefinicos, máx.		30,0		

2.3. Características de Qualidade e seus Significados

A qualidade de um produto pode ser definida em termos de “adequabilidade para determinada aplicação”. O controle de qualidade é realizado por intermédio de análises e ensaios apropriados. Estes ensaios devem, na medida do possível, serem relativamente simples e terem boa precisão e reprodutibilidade.^{2,65,68}

As especificações são estabelecidas para garantir a qualidade do produto, um desempenho satisfatório na aplicação a que se destina e a uniformidade de fabricação. Uma especificação eficiente pode ser definida como aquela que dá um controle adequado à qualidade do produto, sem ser demasiado restrita e ao mesmo tempo envolvendo um mínimo de esforço para ser realizada.

A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos de qualidade. 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.^{2,65}

A seguir é apresentado uma breve descrição das principais características previstas na especificação da gasolina comum tipo C, assim como seus significados e influência no funcionamento dos motores e no meio ambiente.

2.3.1. Aspecto

Teste que dá uma indicação visual da qualidade e de possível contaminação do produto. A gasolina deve apresentar-se límpida e isenta de materiais em suspensão como água, poeira, ferrugem, etc. Estes, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros de combustível dos veículos e prejudicar o funcionamento dos motores. O teste é feito observando-se, contra a luz natural, aproximadamente 900 mL do produto contida em proveta de vidro transparente com capacidade total de 1 litro.

2.3.2. Cor

A cor indica a tonalidade característica do produto. Essa propriedade já teve importância maior no passado, quando a cor era indicativa da eficiência do tratamento químico após o processo de refinação e até certo ponto da estabilidade da gasolina. Atualmente são adicionadas corantes orgânicos solúveis em hidrocarbonetos com a finalidade de indicar a presença de substâncias antidetonantes, como atrativo de vendas e para identificar os vários tipos de gasolinas e seus distribuidores.

No caso da gasolina automotiva, sem aditivo, a cor pode variar de incolor a amarelo. Quando a gasolina é aditivada, ela recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor, exceto azul, reservada a gasolina de aviação. Alterações na cor da gasolina podem ocorrer devido à presença de contaminantes ou devido à oxidação de substâncias instáveis nela presentes, p.e., olefinas e substâncias nitrogenadas.

2.3.3. Destilação

A destilação é um dos ensaios que tem como objetivo avaliar as características de volatilidade da gasolina. Os ensaios com base nas ASTM D86⁶⁹ ou NBR 9619⁷⁰ são realizados colocando 100 mL do combustível em um balão de destilação que, a seguir, é submetido a aquecimento para destilar em condições controladas. Com este aquecimento, o produto se vaporiza sendo, então, condensado e recolhido em uma proveta de vidro. Após essa operação, as temperaturas anotadas durante o ensaio são corrigidas levando-se em conta a pressão barométrica e as perdas que ocorrem por evaporação de pequena parte da amostra. Este ensaio pode ser utilizado para identificar a ocorrência de adulteração por derivados mais pesados como o óleo diesel, óleo lubrificante, querosene ou nafta leve, ou por etanol em excesso, etc.

A especificação da gasolina, conforme estabelece a Portaria ANP nº 309, assinala as temperaturas máximas nas quais 10%, 50% e 90% do combustível devem estar evaporados sob condições definidas, bem como o ponto final de ebulição que é a temperatura máxima observada durante a destilação, e a porcentagem do resíduo.

A evaporação da gasolina é necessária para atender aos requisitos do motor, desde a partida fria até o seu completo aquecimento, devendo apresentar uma distribuição adequada de componentes – leves (C_4 - C_7), médios (C_8 - C_{10}) e pesados (C_{11} - C_{14}) – de forma a fornecer a qualidade requerida do produto em qualquer situação, seja em altas ou baixas temperaturas.

- *Temperatura da Destilação de 10% evaporado:* é o ponto da curva de destilação da gasolina que indica a temperatura na qual 10% do produto são destilados. O controle deste ponto da curva de destilação objetiva garantir que a gasolina 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”.

- *Temperatura da Destilação de 50% evaporado:* é o ponto da curva de destilação da gasolina que indica a temperatura na qual 50% do volume do produto são destilados. 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, pela T50, que pelas especificações atuais para gasolina comum tipo C não pode exceder a 80 °C.

- *Temperatura da Destilação de 90% evaporado:* é o ponto da curva de destilação que indica a temperatura em que 90% do volume do produto são destilados. A limitação dessa temperatura visa minimizar a formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição, o que ocorre se a temperatura for muito elevada. No que diz respeito à emissão de poluentes, uma gasolina que exige alta temperatura para

evaporação de suas frações finais tem maior contribuição para o aumento da emissão de hidrocarbonetos do que uma gasolina que é evaporada com temperaturas mais baixas.

- *Temperatura do Ponto Final de Ebulição (PFE)*: o ponto final de ebulição é a mais alta temperatura verificada durante a destilação da gasolina. O PFE pode ou não coincidir com a vaporização total do produto, tendo em vista que a parte final da gasolina pode sofrer decomposição térmica (craqueamento), fazendo com que se formem frações mais leves que reduzem a temperatura na fase final do teste. Nesse caso, a maior temperatura lida durante o ensaio (normalmente a temperatura imediatamente anterior ao início da decomposição do produto) é registrada como ponto final de ebulição. Não havendo decomposição da fração final da gasolina, o PFE corresponderá à temperatura em que se verifica a destilação de todo o volume de gasolina tomado para o teste. O controle do PFE da gasolina visa minimizar a formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição. De um modo geral, um alto valor para o PFE apresenta influências semelhantes às aquelas creditadas para altas temperaturas de destilação de 90%. Valores do PFE fora da especificação podem ser indicativos de contaminação por óleo diesel, querosene ou lubrificante.

- *Resíduo da Destilação*: é parte da gasolina que sobra após ter-se alcançado o ponto final de ebulição. A ocorrência de alta percentagem de resíduo pode estar relacionada tanto com a proporção de substâncias pesadas presentes no produto quanto com a instabilidade térmica das frações finais, remanescentes após a destilação contínua do combustível. Um alto teor de resíduo, assim como um elevado PFE, indica um alto teor de frações pesadas advindas do processo de produção ou de contaminação da gasolina por produtos mais pesados, como por exemplo óleo diesel. O uso de gasolina com alto teor de resíduo contribui para maior formação de depósitos no motor e pode provocar carbonização das velas de ignição, o que leva ao mau funcionamento do motor.

2.3.4. Porcentagem de Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC

É uma indicação do teor de álcool etílico anidro (etanol – % volume) presente na gasolina automotiva. A avaliação dessa característica é de grande importância, pois se esse produto é adicionado em excesso, ou em teor menor do que o especificado poderá comprometer o bom funcionamento dos veículos movidos a gasolina. O procedimento para avaliação do teor de álcool anidro na gasolina comum tipo C se baseia no método NBR 13992⁷¹.

2.3.5. Massa Específica – (ou, densidade relativa - $d_4^{20\text{ °C}}$)

Constitui a relação entre a massa específica da gasolina a 20 °C (g/cm³) e a massa específica da água a 4 °C (g/cm³). A massa específica é uma característica da gasolina que pode ser relacionada ao seu potencial energético total. Grandes variações levam a uma significativa variação na massa de combustível injetada, impossibilitando a obtenção de uma mistura de ar/combustível balanceada. O teste é feito conforme o método ASTM D4052 ⁷² ou NBR 14065 ⁷³ e consiste em determinar o período de vibração de uma célula cheia com o produto (um tubo de vidro em forma de U) e, a partir daí calcula-se a sua densidade relativa.

2.3.6. Octanagem

A principal característica da gasolina necessária para o bom funcionamento de motores de combustão interna é a octanagem. A octanagem é traduzida através de um número, denominado Índice antidetonante - IAD, que corresponde à equivalência da porcentagem volumétrica de iso-octano numa mistura com *n*-heptano. O iso-octano é considerado padrão de boa qualidade ao qual, quando puro, é conferido o valor de octanagem igual a 100. Esta característica indica a resistência à detonação da gasolina, ou seja, quanto maior a octanagem, maior pode ser a mistura ar-combustível sem que haja combustão espontânea; caso contrário, pode ocasionar sérios danos ao motor.²

A octanagem indica a resistência da gasolina à detonação sendo importante para garantir que o produto atenda às exigências dos motores nos tempos de compressão e expansão sem entrar em auto-ignição, proporcionando um máximo de potência com um mínimo de consumo, sendo avaliada pela ASTM D2699 e ASTM D2700 ^{74,75} ou, mais comumente, por correlação com banco de dados do analisador por infravermelho.^{2,65}

Se a gasolina não corresponder a essa exigência, ela se inflamará espontaneamente, criando uma nova frente de chama que se propagará e se chocará com a frente de chama inicialmente gerada pela vela de ignição. Este choque gera um ruído semelhante ao de peças metálicas que se chocam, o que é denominado detonação ou “batida de pino”. Este fenômeno, além de aumentar o ruído produzido pelo veículo, pode vir a causar sérios danos aos motores como: desgaste do pistão, cabeçote e eletrodo das velas; avaria nos mancais, etc. No mais, o motor terá a sua potência prejudicada enquanto aumenta o consumo de combustível. Isto ocorre porque parte da

energia liberada pela gasolina deixa de ser aproveitada para geração de força no motor e se perde como ondas de choque descontroladas.^{2,4,65}

Para a avaliação da octanagem das gasolinas automotivas, são utilizados os seguintes parâmetros:

- **Research Octane Number (RON):** avalia a resistência da gasolina à detonação sob condições mais suaves de trabalho, como por exemplo, em baixas rotações do motor (médias velocidades em vias planas) e a rotações menores do que as avaliadas pela octanagem MON. O RON não faz parte do quadro de especificação brasileira de gasolina automotiva. A norma da análise é a ASTM D2699⁷⁴.
- **Motor Octane Number (MON):** avalia a resistência da gasolina à detonação quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas, como em subidas de ladeira, ultrapassagens, ou quando se arranca após a abertura de semáforos. Atualmente a legislação brasileira determina um valor mínimo de 82,0 para gasolina comum e aditivada, sendo seu ensaio descrito pela ASTM D2700⁷⁵.
- **Índice Antidetonante (IAD):** alguns países adotam, ao invés dos números de octano MON e RON, o índice antidetonante, como representativo do desempenho antidetonante do combustível. O que ocorre é que, dependendo do projeto do motor do veículo e das condições na qual ele está operando, o desempenho antidetonante do combustível pode ser mais bem representado, ora pelo MON ora pelo RON. Com isto no índice antidetonante (IAD), estima-se o desempenho antidetonante do combustível para um universo maior de veículos. O IAD é calculado através da média entre os valores de MON e RON.

No Brasil, são utilizados dois métodos para obter os valores de octanagem MON, RON e IAD das gasolinas automotivas:

- **Método Motor ASTM-CFR:** constitui-se no método normatizado pela ASTM D2699 e ASTM D2700^{74,75}; consiste na avaliação de amostras por meio de ensaios em motores monocilíndricos de combustão interna com taxas de compressão variáveis, desenvolvidos pelo “Cooperative Fuel Research Committee – CFR. MON e RON são medidos pela interpolação entre os padrões mais próximos abaixo e acima da amostra desconhecida. É um procedimento que consome tempo, exige equipamentos e manutenção dispendiosos, requer trabalho especializado e não é conveniente para uma linha de monitoramento onde são analisadas várias amostras por dia.^{2,3,65}

- **Espectroscopia por Infravermelho:** consiste em uma medida indireta da octanagem por correlação com banco de dados. Os tipos de espectrofotômetros comumente usados em laboratórios são: Dispersivo e Transformada de Fourier. Ambos os tipos de instrumentos abrangem a mesma faixa espectral do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}). Apesar de possuírem espectros aproximadamente idênticos, o FTIR produz um espectro infravermelho mais rapidamente que o dispersivo. Particularmente, nas indústrias petroquímicas e petrolíferas, a espectroscopia por infravermelho vem sendo aplicada na avaliação em linhas ou em laboratórios das diversas correntes que compõem a mistura formada de produtos intermediários e finais do processo industrial, possibilitando as devidas correções com o propósito de melhorar o rendimento e a qualidade.³⁴

Os espectrômetros portáteis de infravermelho (analisadores portáteis) mais comumente disponíveis no mercado nacional são: Petrospec GS1000 Plus (Pensalab Co.) e IROX2000 (Grabner Instruments Co.). Tais analisadores são utilizados amplamente na quantificação dos seguintes parâmetros: classes de hidrocarbonetos (PONA), número de octano, faixas de destilações, e de várias substâncias individuais, entre elas benzeno, tolueno e etanol. A confiabilidade do método está na criação de bancos de dados com gasolinas para as quais os parâmetros de interesse são conhecidos e foram determinados pelos métodos oficiais. Estas quantificações são realizadas por correlação com bancos de dados. Conseqüentemente, esta técnica é utilizada no monitoramento de qualidade de produtos em áreas de produção, tais como refinarias e também laboratórios de monitoramento da agência reguladora e de órgãos de fiscalização. Dentre as principais vantagens, pode-se ressaltar que este é um método rápido, simples e que não exige pré-tratamento das amostras, por outro lado, possui as desvantagens de ser um equipamento no qual os resultados não são aceitáveis pelas organizações metrológicas devido a confiabilidade das respostas serem de até 90%.⁷⁷⁻⁸⁰

2.3.7. Teor de Benzeno

Indica a quantidade de benzeno (% volume) presente na gasolina. O benzeno apresenta alto poder carcinogênico sendo reativo fotoquimicamente. Nos analisadores portáteis por infravermelho⁷⁸⁻⁸⁰, as concentrações de benzeno não são diretamente correlacionadas com a matriz. Maior precisão no resultado é obtida com procedimento diferente. O pico do benzeno é isolado dos picos interferentes por subtração espectral. A

linha resultante do espectro é ajustada a um pico especial e a amplitude deste pico determina a concentração de benzeno. O ensaio é realizado conforme ASTM D6277⁸¹.

2.3.8. Porcentagem de Olefinas

Indica a concentração de hidrocarbonetos com dupla ligação carbono-carbono (% volume), sendo sua avaliação realizada de acordo com a ASTM D1319⁸² ou, mais comumente, por correlação com banco de dados do analisador por infravermelho. Altos teores de olefinas são responsáveis pela instabilidade química da gasolina, pois apresentam a tendência de reagirem entre si e com outros hidrocarbonetos, na presença de oxigênio, luz ou calor, gerando polímeros (gomas) que alteram a cor do produto e incrustam partes do motor. A goma assim formada prejudica a qualidade e pode provocar sérios danos aos motores.

2.3.9. Porcentagem de Saturados

Indica o teor de hidrocarbonetos saturados (% volume), de cadeia carbônica linear (parafinas) ou cíclica (naftênicos), presentes no produto, não possuindo um procedimento normalizado de avaliação. Sua avaliação é, mais comumente, feita por correlação com banco de dados do equipamento de infravermelho. Estas substâncias representam cerca de 40% da gasolina automotiva. São componentes que estão em maior quantidade na gasolina e aparecem em percentuais variados, dependendo do tipo de petróleo e processo de produção.

2.3.10. Porcentagem de Aromáticos

Expressa o teor de hidrocarbonetos aromáticos (% volume) presentes na gasolina e o procedimento para sua avaliação consiste na ASTM D1319⁸² ou, mais comumente, por correlação com banco de dados do analisador por infravermelho. Estas substâncias conferem à gasolina uma boa resistência à detonação apresentando, isoladamente, um maior número de octanagem MON e RON do que os demais componentes deste combustível. Entre as substâncias aromáticas presentes na gasolina, encontram-se substâncias como o benzeno, que é altamente tóxico.

2.4. Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das mais poderosas ferramentas espectroscópicas para investigação de propriedades químicas e

físicas em misturas complexas, podendo ser aplicada tanto na elucidação estrutural como na quantificação de substâncias orgânicas. Artigo de revisão recentemente publicada na literatura por Alam e Alam⁵⁰, mostra a eficiência da RMN quando associada a modelos quimiométricos como ferramenta importante na investigação das propriedades físico-químicas de misturas complexas, principalmente, em alimentos.

A espectroscopia é o estudo da interação da energia com a matéria. Quando a energia é aplicada à matéria, ela pode ser absorvida, ser emitida, provocar uma variação química, ou ser transmitida. Especificamente, a espectroscopia da ressonância magnética nuclear é uma técnica onde uma amostra é colocada em um campo magnético (constante) homogêneo e um sinal magnético é detectado. Ou seja, sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região das radiofrequências em uma frequência determinada pelas características estruturais da amostra. O bombardeio de fótons na amostra faz com que os núcleos da amostra submetam-se a transições (a ressonância) entre estados. A perturbação da distribuição dos estados de equilíbrio das populações é chamado excitação. Os núcleos excitados emitem um sinal magnético chamado de decaimento de indução livre (FID) que são detectados e digitalizados. Os FID digitalizados são processados usando métodos computacionais para revelar informações significativas da amostra.^{83,84}

Resumidamente, os aparelhos de RMN em geral utilizam ímãs supercondutores com campos magnéticos muito intensos e pulsos curtos de radiação de radiofrequência, que provocam a absorção de energia pelos núcleos, todos ao mesmo tempo, e ocorre ressonância. A excitação dos núcleos provoca um fluxo de pequena corrente elétrica numa bobina receptora que envolve a amostra. O instrumento então amplifica a corrente exibe o sinal (um pico ou uma série de picos) no computador, que então efetua a promediação dos sinais e depois um cálculo matemático (transformada de Fourier), exibindo um espectro legível. Além disso, a RMN quando comparada às outras técnicas analíticas, apresenta a vantagem de ser um método de análise simples, rápido e não destrutivo, além de fornecer em um único espectro um grande número de informações.^{76,83,84}

O solvente ideal para RMN não deve conter hidrogênio e deve ser inerte, de baixo ponto de ebulição e de baixo custo. O clorofórmio deuterado (CDCl_3), por exemplo, satisfaz esses requisitos. Como os instrumentos pulsados dependem de hidrogênio para efetuar e manter a calibração da frequência do campo usa-se o CHCl_3 na maioria dos

casos. Além disso, o sinal do CHCl_3 (impureza de CDCl_3), de baixa intensidade e fino em δ 7.28 ppm, raramente interfere seriamente no espectro. pequeno e fino, raramente interfere seriamente.⁷⁶

Os instrumentos conhecidos como espectrômetros de RMN permitem que os químicos meçam a absorção de energia pelos núcleos de ^1H e ^{13}C . O surgimento em 1953 do primeiro espectrômetro comercial de RMN tornou possível utilizar RMN como técnica analítica. Os primeiros instrumentos usavam ímãs permanentes ou eletroímãs, com campos baixos de 100 MHz, para a ressonância de hidrogênio.^{76,83} As necessidades de maior resolução e sensibilidade levou ao desenvolvimento de instrumentos com campos maiores e atualmente há disponibilidade comercial de equipamentos com até 950 MHz. A operação de um espectrômetro de RMN básico está ilustrado na **Figura 2**. Uma amostra orgânica é dissolvida em um solvente adequado (normalmente CDCl_3 , o qual não contém hidrogênios) e colocada em um tubo fino de vidro entre os pólos de um magneto. O forte campo magnético faz com que os núcleos de ^1H e ^{13}C na molécula se alinhem em uma das duas orientações possíveis (paralelos e anti-paralelos ao campo magnético), e a amostra é irradiada com a energia de radiofrequência. Se a frequência da radiação de radiofrequência for mantida constante e a força do campo magnético aplicado for variada, cada núcleo entra em ressonância a uma ligeira diferença de força de campo. Um detector sensível monitora a absorção de energia de radiofrequência e o sinal eletrônico é então amplificado e representado como um pico no gráfico registrado.

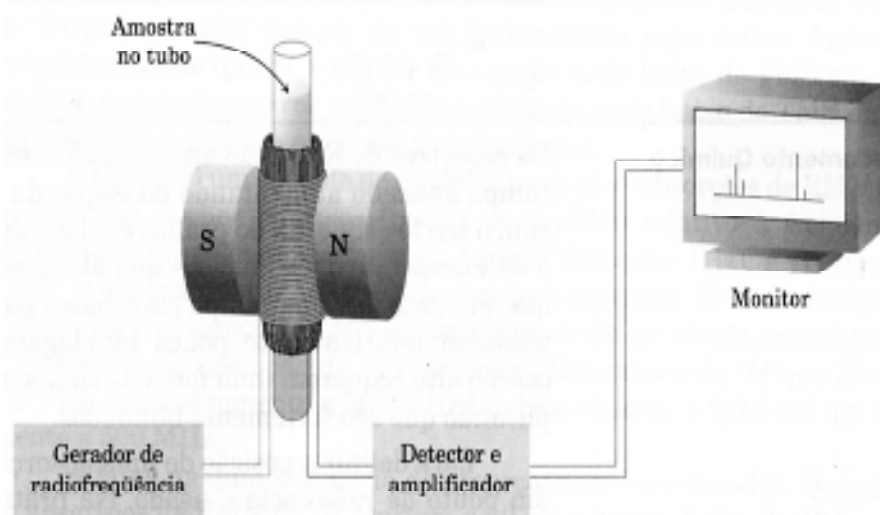


Figura 2. Operação esquemática de um espectrômetro de RMN. Um fino tubo de vidro contendo uma amostra em solução é colocado entre os pólos de um forte magneto e irradiado com energia de radiofrequência.

Instrumentalmente, dois tipos de espectrômetros de RMN são utilizados, cada um

baseado em um desenho diferente: os espectrômetros de onda contínua e os com transformada de Fourier.

- *Espectrômetros de RMN de Onda Contínua*: os espectrômetros de RMN de onda contínua irradiam a amostra com energia eletromagnética de uma frequência constante, enquanto a força do campo magnético é variada ou varrida (**Figura 3**). Quando o campo magnético atinge a força correta, os núcleos absorvem energia e ocorre a ressonância. Essa absorção faz com que uma corrente elétrica mínima flua em uma bobina receptora rodeando a amostra. O instrumento, então, amplifica essa corrente e a exibe como um sinal (um pico ou uma série de picos) ao longo de um eixo calibrado em unidades de frequência (hertz ou ppm). O resultado é um espectro de RMN.

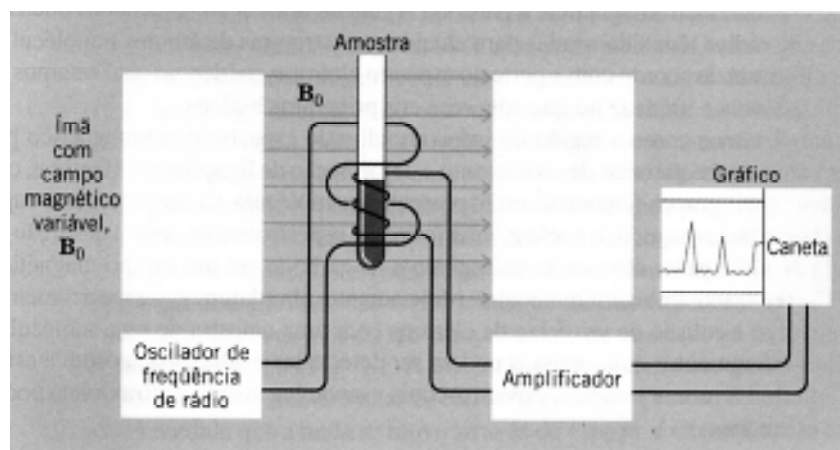


Figura 3. Diagrama de um espectrômetro de RMN de varredura de Onda Contínua.

(Fonte: McMurry, J. Química Orgânica. 6. ed. São Paulo: Pioneira Thomsom Learning, 2005)⁸³

- *Espectrômetros de RMN com Transformada de Fourier*: os instrumentos de RMN com transformada de Fourier utilizam ímãs supercondutores que têm uma força de campo magnético muito maior do que os instrumentos de onda contínua. Eles empregam também computadores que permitem uma média de sinal seguida por um cálculo matemático conhecido como Transformada de Fourier. Na prática, um instrumento com FT acumula um número de contagem de dados e realiza a média deles de modo a eliminar o ruído eletrônico aleatório, melhorando, assim os sinais de RMN reais. Os instrumentos com transformada de Fourier (**Figura 4**) atingem uma resolução muito alta e uma sensibilidade muito maior do que os instrumentos de onda contínua. Em vez de varrer lentamente o campo magnético enquanto irradia a amostra com energia eletromagnética na região de radiofrequência, como o instrumento de onda contínua, o instrumento de transformada de Fourier irradia a amostra com um pulso curto de radiação de radiofrequência. Esse pulso de radiofrequência excita todos os

núcleos de uma só vez, em oposição a cada núcleo sendo excitado individualmente como no método de varredura. Os dados obtidos a partir do método de excitação de pulso, entretanto, são diferentes daqueles obtidos pelo método de varredura. Uma diferença é que o método de varredura leva, no mínimo, 2 a 5 minutos para fornecer um espectro completo, enquanto o método de pulso pode produzir um espectro em tão pouco tempo quanto alguns segundos. Outra diferença é que o método de varredura fornece um espectro diretamente como uma função da frequência (em hertz). Entretanto, com o método de pulso, os dados são coletados como uma função do tempo. Após o pulso, o sinal que contém as informações sobre todos os picos é detectado simultaneamente na sonda. Esse sinal deve então ser transformado pelo computador em um função de frequência antes dos picos individuais serem identificados. Para transformar o sinal a partir do domínio de tempo para o domínio de frequência, o computador realiza o que se denomina transformada de Fourier. Portanto, em um experimento de RMN de pulso, então, após a excitação por um pulso de radiofrequência, o sinal detectado como uma voltagem na sonda de RMN. Na amplificação, o sinal é convertido para uma série de pontos de dados e armazenados na memória do computador. Esse processo é repetido até que os dados suficientes sejam coletados para que a média dos sinais produza um sinal forte. Os dados adquiridos são, então, transformados pelo método de Fourier para o espectro de frequência (em hertz ou ppm).

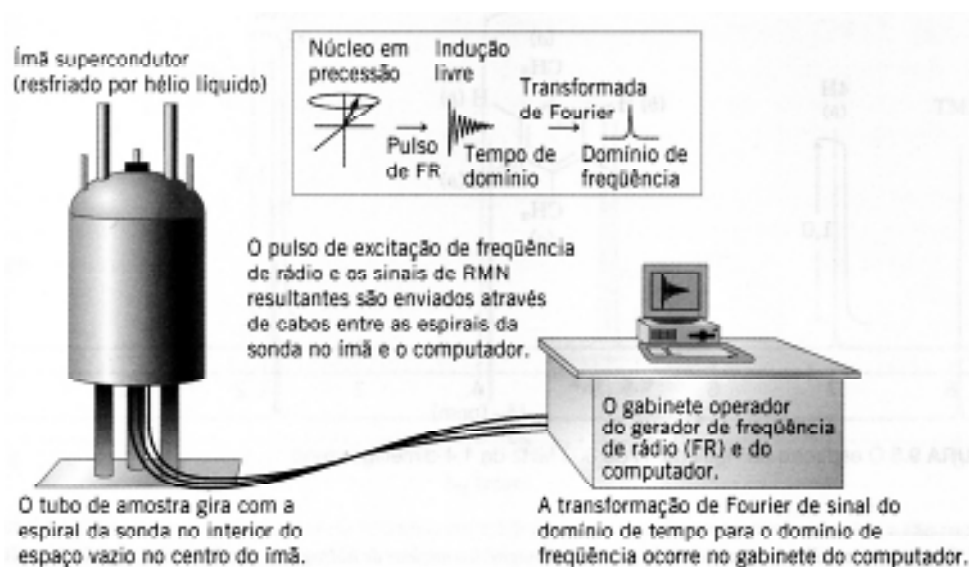


Figura 4. Diagrama de um espectrômetro de RMN com Transformada de Fourier.

(Fonte: McMurphy, J. Química Orgânica. 6. ed. São Paulo: Pioneira Thomsom Learning, 2005)⁸³

2.4.1. Os núcleos de ^1H e ^{13}C

A observação do sinal em um espectro de ressonância magnética nuclear exige que a amostra contenha átomos isótopos com números atômicos específicos, isto é, um isótopo, tal como o protium, o isótopo o mais abundante do elemento hidrogênio. Um isótopo magneticamente ativo terá dois ou mais estados de rotação (spin) nuclear permitidos ($\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$). Os isótopos ativos são chamados igualmente de serem RMN-ativos. A **Tabela 2** alista diversos isótopos RMN-ativos na ordem aproximada de sua abundância natural.

Tabela 2. Isótopos RMN-ativos e suas respectivas abundâncias naturais.

Isótopo	Elemento-Isótopo	Spin	Abundância Natural (%)	Frequencia relativa ao ^1H
^1H	Hidrogênio – 1	$\frac{1}{2}$	99,985	1,00000
^{13}C	Carbono – 13	$\frac{1}{2}$	1,108	0,25145
^{15}N	Nitrogênio – 15	$\frac{1}{2}$	0,37	0,10137
^{19}F	Flúor – 19	$\frac{1}{2}$	100	0,94094
^{31}P	Fósforo – 31	$\frac{1}{2}$	100	0,40481

A atividade do isótopo de RMN é causada pela presença de um momento magnético em seu núcleo. Como podemos observar, os núcleos de ^1H e ^{13}C não são os únicos na habilidade de exibir fenômenos de RMN. Todos os núcleos com número ímpar de prótons (^1H , ^{15}N , ^{19}F e ^{31}P , por exemplo) e todos os núcleos com um número ímpar de nêutrons (^{13}C , por exemplo) mostram as propriedades magnéticas. Por outro lado, os núcleos com números pares de prótons e nêutrons, como por exemplo, o núcleo de ^{12}C não são magneticamente ativos (o número de spin é igual a zero). Devido à abundância isotópica do ^{13}C ser 1,6% em relação ao ^1H , a sua sensibilidade total é de 1/5700, quando comparada à do ^1H .⁷⁶ Devido a isto, diferentemente do espectro de RMN ^1H , que, para ser obtido, necessita apenas algumas miligramas de amostra, na RMN ^{13}C são necessários de 10 a 200 mg. Essa grande diferença é necessária para compensar a baixa porcentagem de ^{13}C , e permitir o acúmulo de sinais.⁸⁴

Todos os núcleos possuem carga e em alguns casos a carga gira em torno do eixo nuclear gerando um dipolo magnético ao longo do eixo. O momento angular da carga em movimento pode ser descrito em termos do “número de spin” I , que pode assumir os valores de 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$ etc. ($I=0$ corresponde a um núcleo que não gira em torno de seu eixo). A magnitude do dipolo gerado é expressa em termos do momento magnético nuclear, μ . Vários núcleos possuem um número de spin, I , de $\frac{1}{2}$ (^1H , ^3H , ^{13}C , ^{15}N ,

${}^9_9\text{F}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$) e, portanto, uma distribuição de carga esférica e uniforme. Dentre estes, os mais amplamente utilizados na espectrometria de RMN são ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$. Os núcleos com número de spin, I , igual a 1 ou maior do que 1, possuem número de distribuição de carga não esférica. Essa assimetria é descrita por um momento elétrico de quadrupolo, a qual afeta o tempo de relaxação, e conseqüentemente, o acoplamento com os núcleos vizinhos. O número de spin, I , determina o número de orientações diferentes que um núcleo pode assumir quando colocado em um campo magnético uniforme, de acordo com a fórmula $2I + 1$.⁸³

2.4.2. Transformada de Fourier para obtenção dos Espectros

O espectro de RMN unidimensional mostra amplitude como uma função da frequência. Para gerar este espectro, um conjunto de um isótopos em particular NMR-ativo são excitados. Os isótopos geram um sinal que é detectado no domínio do tempo e, em seguida, convertido matematicamente o domínio da frequência usando a transformada de Fourier. Esta transformação matemática foi inicialmente desenvolvida, principalmente, para resolver o problema de sensibilidade mais alta.⁸³

Os domínios da RMN unidimensional define que o tempo de dados devem ser submetidos a uma transformação Fourier para se tornar um espectro. A transformação de Fourier converte a amplitude como uma função do tempo para a amplitude como uma função da frequência. Portanto, o espectro mostra amplitude ao longo de um eixo de frequência que normalmente é o eixo de deslocamento químico.⁸³

Na técnica FT, um pulso de radiofrequência curto e potente (da ordem de alguns microssegundos) excita todos os núcleos de ${}^{13}\text{C}$ e ${}^1\text{H}$ simultaneamente. Como a frequência central do pulso está ligeiramente fora de ressonância com todos os núcleos, cada núcleo mostra um decaimento livre de indução (FID) que tem a forma de uma senóide com decaimento exponencial e com frequência igual à diferença entre a frequência aplicada e a frequência de ressonância de cada núcleo. O decaimento livre de indução (FID) em uma substância que contém mais de um núcleo de ${}^{13}\text{C}$ e ${}^1\text{H}$ consiste em ondas senoidais superpostas, cada uma com sua frequência característica, resultando um padrão de interferência. Os dados são digitalizados automaticamente, e uma série de pulsos adquiridos e acumulados repetidamente constrói o sinal. A transformação de Fourier converte a informação assim obtida num espectro convencional de ${}^{13}\text{C}$ e ${}^1\text{H}$. O FID existe no domínio do tempo, enquanto que o espectro transformado, convencional existe no domínio de radiofrequência.^{76,83}

2.4.3. Deslocamentos Químicos

Os espectros de RMN são apresentados em gráficos que mostram a força do campo aplicado aumentando da esquerda para direita. Assim, a parte esquerda do gráfico é o lado de campo baixo e a parte direita, o de campo alto. Os núcleos absorvem em campo baixo do gráfico requerem uma força de campo mais baixa para a ressonância, implicando que possuem relativamente pouca blindagem (menor proteção). Os núcleos que absorvem em campo alto requerem uma força de campo mais alta para a ressonância, implicando que são fortemente blindados (maior proteção). A posição sobre o gráfico na qual um núcleo absorve é chamada deslocamento químico. A faixa na qual a maioria de absorções ocorre é estreita.

Quase todas as absorções de RMN ^1H ocorrem com deslocamentos químicos até 12 ppm, enquanto as absorções de RMN ^{13}C ocorrem com deslocamentos até 240 ppm. Simplificando, podemos dizer que os deslocamentos de ^{13}C são paralelos aos de ^1H , de forma que algumas correlações utilizadas para os espectros de ^1H podem também ser aplicadas aos espectros de ^{13}C . O exato deslocamento químico de cada ressonância depende do ambiente eletrônico do núcleo na molécula. Os fatores que determinam os deslocamentos químicos são complexos, mas é possível fazer algumas generalizações.

No caso do RMN ^1H , os deslocamentos químicos podem ser divididos em cinco regiões, como mostrado na **Figura 5**. Lembrando-se das posições dessas regiões, é possível dizer em um rápida olhada qual tipo de próton a molécula contém. Em geral, os prótons ligados a carbonos saturados, sp^3 , absorvem em campos mais fortes (protegido), enquanto os prótons ligados a carbonos sp^2 absorvem em campos mais baixos (desprotegido). Os prótons em carbonos ligados a átomos eletronegativos, como N, O ou halogênios, também absorvem em campos mais baixos (desprotegidos).

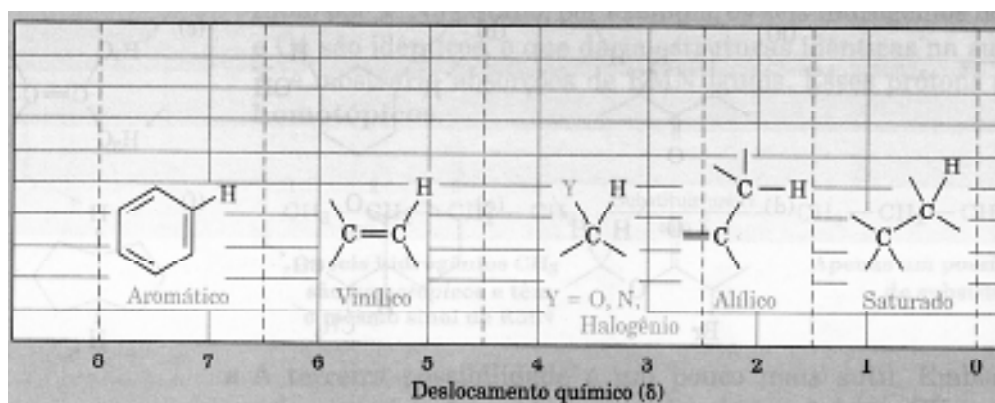


Figura 5. Regiões de deslocamentos químicos típicos do espectro de RMN ^1H .

(Fonte: McMurry, J. Química Orgânica. 6. ed. São Paulo: Pioneira Thomsom Learning, 2005)⁸³

No caso do RMN ^{13}C , a **Figura 6** mostra a correlação do ambiente com o deslocamento químico. Em geral, os deslocamentos químicos de um carbono é afetado pela eletronegatividade dos átomos vizinhos, ou seja, carbonos ligados a oxigênio, nitrogênio, ou halogênios absorvem em campo mais baixo quando comparados aos típicos carbonos dos alcanos. Como a eletronegatividade dos átomos atrai os elétrons, eles puxam os elétrons dos átomos vizinhos, provocando a desproteção destes átomos e adquirindo uma ressonância em campo mais baixo (desprotegido). Outra tendência é aquela em que os carbonos híbridos sp^3 geralmente absorvem de 0 a 90 ppm, enquanto os carbonos sp^2 absorvem de 110 a 220 ppm. Os carbonos carbonílicos ($\text{C}=\text{O}$) são particularmente distintos em RMN ^{13}C sendo sempre encontrados em campo baixo, no final do espectro, a partir de 160 até 220 ppm.

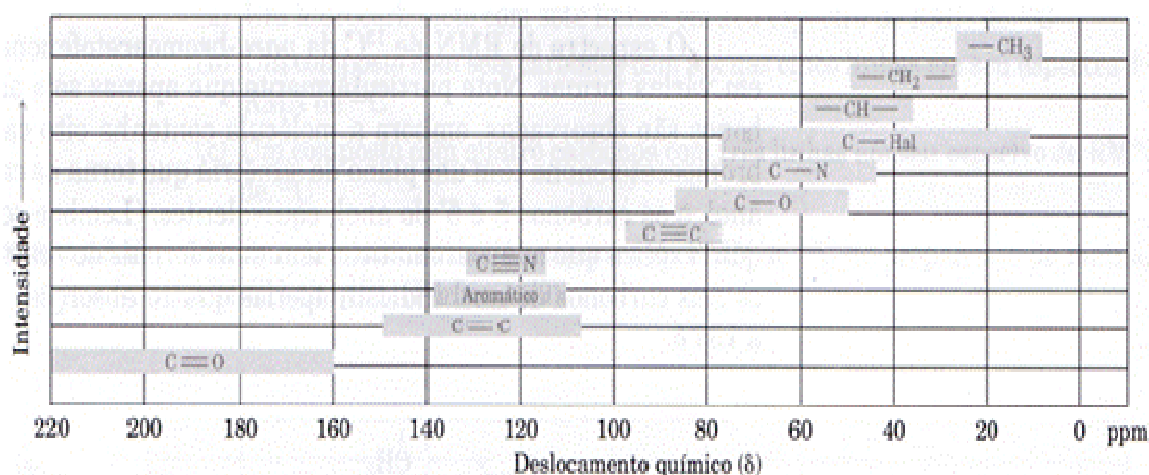


Figura 6. Regiões de deslocamentos químicos típicos do espectro de RMN ^{13}C .

(Fonte: McMurry, J. Química Orgânica. 6. ed. São Paulo: Pioneira Thomsom Learning, 2005)⁸³

Outros fatores também fazem com que os deslocamentos químicos sejam levemente alterados, principalmente, o efeito do solvente e as substituições que ocorrem em átomos de carbono vizinhos.^{76,83}

2.5. Quimiometria

Quimiometria é o campo da química que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para o planejamento e otimização das condições experimentais, e para a extração de informação química relevante de dados químicos multivariados. A diferença entre dados univariados e multivariados é que nos primeiros, a análise dos resultados é feita pela observação do comportamento de uma única variável de cada vez, por exemplo, a concentração de uma espécie de interesse ou uma propriedade físico-

química (densidade, viscosidade, ponto de fusão, ponto de ebulição). Nos dados multivariados, é possível analisar mais de uma variável simultaneamente, e assim identificar a correlação entre elas. Este tipo de análise permite um entendimento mais completo e sistematizado dos resultados analíticos.⁸⁵ Geralmente, suas aplicações enfocam dois temas centrais: a escolha das condições experimentais ótimas para uma investigação, também conhecido como planejamento experimental; e a análise de dados multivariados, de forma a extrair deles o máximo possível de informação química.⁸⁶

Até a década de 60, a maioria dos problemas em química analítica eram resolvidos através de métodos experimentais simples, como titulação, precipitação, pesagem e reações com reagentes específicos. Um pouco mais tarde foram surgindo inúmeras técnicas instrumentais de análise, que eram realizadas através da utilização de equipamentos mais sofisticados: os métodos espectrais como ressonância magnética nuclear (RMN), infravermelho (IV), infravermelho próximo (NIR), ultravioleta (UV), fluorescência de raios-X (XRF) e as várias técnicas cromatográficas, além, é claro, dos métodos hifenados, como cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), cromatografia líquida de alta eficiência com arranjo de diodo UV-Vis (CLAE-UV-Vis), análise por injeção de fluxo (FIA) com detecção espectrofotométrica e eletroquímica.^{36,87}

Com o desenvolvimento da instrumentação analítica, e a crescente utilização de computadores, tornou-se possível obter uma quantidade de dados, até a pouco tempo impensável num tempo muito reduzido. A velocidade do processo aumentou, permitindo também o aumento da quantidade de dados gerados em um tempo menor, e lógico, com muito menos trabalho manual.⁶ Mas os olhos e a mente humana têm suas limitações, e a medida que cresce a quantidade de dados e as correlações entre eles, cresce também a dificuldade de se obter informações importantes e interessantes. Deste modo, a avaliação das variáveis que mais contribuem para se extrair as informações desejadas torna-se uma tarefa cada vez mais árdua. Em geral, a escolha destas variáveis é feita após um minucioso exame individual de cada uma e depende muito da experiência do profissional que está lidando com elas, sendo muitas vezes realizada de maneira intuitiva, portanto muito mais suscetível a erros.⁷

O uso de computadores para analisar dados químicos cresceu significativamente nos últimos vinte anos, em parte devido aos recentes avanços em hardware e software. Por outro lado, a aquisição de dados principalmente na área de química analítica, atingiu um ponto bastante sofisticado com o interfaceamento de instrumentos aos computadores

produzindo uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada. As características mais interessantes dos instrumentos modernos é o número de variáveis que podem ser medidas em uma única amostra, originando a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los e extrair informações relevantes. Da necessidade apresentada, surgiu a quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada.^{5,6,28}

Segundo KOWALSKI:⁶

"as ferramentas quimiométricas são veículos que podem auxiliar os químicos a se moverem mais eficientemente na direção do maior conhecimento". Isto nos leva a uma definição formal de quimiometria: "... 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 dos dados obtidos" (apud FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. **Química Nova**, 1999, p. 724).⁶

A quimiometria é, portanto o emprego de estatística multivariada no tratamento de dados químicos, e em geral suas aplicações enfocam dois temas centrais: o planejamento experimental, onde se escolhe as condições experimentais ótimas para uma determinada investigação; e a análise de dados multivariados, de forma a extrair deles o máximo possível de informação química. Em outras palavras, a utilização da análise multivariada permite que a avaliação da influência das variáveis na informação que se deseja extrair dos dados seja feita de forma global, sendo possível observar as correlações entre elas.⁵ Os métodos quimiométricos de análise multivariada mais utilizados com a RMN podem ser agrupados em três áreas principais:^{36,88}

a) Métodos de Análise de Reconhecimento de Padrões Não-Supervisionados, também conhecido como Métodos de Análises Exploratórios (*Hierarchical Cluster Analysis* – Análise Hierárquica de Agrupamentos – HCA e *Principal Component Analysis* – Análise de Componentes Principais – PCA);

b) Métodos de Análise de Reconhecimento de Padrões Supervisionados, também conhecidos como Métodos de Classificação (*Soft Independent Modeling of Class Analogy* – Modelagem Independente Suave de Analogia de Classes – SIMCA);

c) Métodos de Calibração Multivariada, também conhecidos como Métodos de Regressões (*Partial Least Squares* – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS).

2.5.1. Métodos de Análise Multivariada

A extração de informações dos resultados de um experimento químico envolve a análise de um grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas mais relevantes, enquanto que a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis são importantes é feita, geralmente, baseado em critérios subjetivos e objetivos.⁶⁻⁸

Um conjunto de dados químicos consiste em um certo número de objetos, descritos por um determinado número de variáveis. Tipicamente, os objetos químicos são compostos, amostras analíticas, espectros ou cromatogramas. As variáveis são características ou propriedades dos objetos, muitas vezes associadas à sua composição, como, por exemplo, pH, condutividade, concentrações dos elementos importantes, alturas e áreas dos picos em perfis cromatográficos, ou intensidades e absorbâncias em diferentes comprimentos de onda.³⁶

A redução de variáveis através de critérios objetivos, permitindo a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística, pode ser conseguida através da análise de componentes principais. Também é possível conseguir agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis, e representá-las na forma bidimensional.^{6-8,28}

Antes de apresentar os métodos quimiométricos é necessário discutir alguns termos e conceitos básicos.⁵

2.5.1.1. A Organização dos Dados

Antes de iniciar um tratamento quimiométrico, devemos organizar e avaliar os dados, pois dependendo da sua natureza pode ser necessário um tratamento prévio, ou a transformação dos dados, ou o conhecimento do tipo de método de análise multivariada mais adequado.^{5,88}

Os dados consistem em n medidas de diferentes propriedades (variáveis) executadas sobre m amostras (objetos), de modo que a matriz de dados $\mathbf{X}$ é formada por $m \times n$ elementos (m linhas correspondentes as amostras e n colunas correspondentes às variáveis), como mostra o esquema apresentado na **Figura 7**.^{5,8} 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 representado na **Figura 8**.³⁵

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

Figura 7. Matriz de dados $\mathbf{X}$.

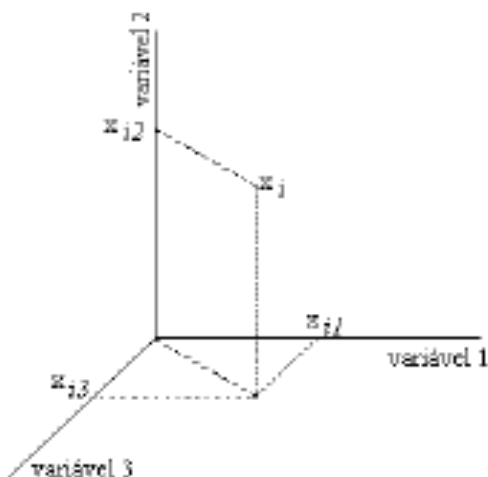


Figura 8. Representação da amostra x_j nos eixos das variáveis: 1, 2 e 3.

(**Fonte:** 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)³⁵

Gráficos como o apresentado na **Figura 8** são bastante ilustrativos e podem fornecer informações interessantes sobre o conjunto de dados, de uma maneira mais eficiente do que a observação da matriz $\mathbf{X}$. Porém análises baseadas neste tipo de gráficos têm uma limitação: somente três variáveis podem ser utilizadas simultaneamente em cada gráfico tratado. Sendo assim, não é possível analisar a influência de todas as variáveis envolvidas de uma só vez. A utilização de métodos estatísticos de análise multivariada contorna esta limitação.³⁵

Uma organização adequada e avaliação dos dados são essenciais para que a análise multivariada seja feita da forma correta. Para tanto, alguns fatores devem ser levados em consideração, por exemplo, investigar 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.^{6,8}

Outra etapa prévia importante num tratamento de dados é a do préprocessamento, pois muitas vezes os dados são expressos em grandezas diferentes e dependendo do tipo de informação que se deseja extrair, isto poderá ou não comprometer a análise. Um

tratamento prévio para ajustar as grandezas em valores equivalentes ou de possível comparação resolverá este problema.⁶

2.5.1.2. Tipos de Processamentos Prévios nos Dados

Antes de se iniciar qualquer tipo de análise multivariada é necessária a realização de uma manipulação matemática prévia do conjunto de dados para adequação, ou às vezes até mesmo remoção de possíveis fontes de variação. Por exemplo, muitas vezes as variáveis possuem diferentes dimensões e amplitudes e é necessário um tratamento prévio para expressar cada observação em dimensões e amplitudes equivalentes, sem perda de informações.^{5,8,88}

Há várias maneiras de realizar o processamento prévio nos dados, os mais comuns são: centrado na média, escalado pela variância e autoescalado. Todos estes métodos são sensíveis à presença de amostras anômalas, que são amostras apresentando um comportamento muito diferente do restante do conjunto. Além disso, o processamento centrado na média é mais empregado para dados espectrais, enquanto o autoescalado é empregado quando se quer dar a mesma importância para todas as variáveis.^{88,89}

- *Dados Centrados na Média:* este processamento é utilizado quando há presença de sinais caracterizados como ruído e é normalmente utilizado na construção de modelos de calibração. No caso de centrado na média, calcula-se a média de cada variável, segundo a **Equação 1**, onde $\bar{x}_j$ é a média dos dados x_{ij} contidos em uma coluna (variáveis). Em seguida, subtrai-se os dados originais pela média calculada (**Equação 2**), onde, n é o número de amostras. Desta forma, a origem dos eixos nos quais os dados se encontram é deslocada de modo a colocá-los numa forma mais conveniente à análise e visualização.

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

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad \text{(Equação 2)}$$

- *Dados Escalados pela Variância:* neste processamento, cada valor da variável j é dividido pelo seu desvio padrão, como na **Equação 3**; em que, x_{ij} é o valor da variável j na amostra i , $x_{ij(ev)}$ é o valor escalado pela variância para a variável j na amostra i , e S_j é o desvio padrão dos valores da variável j , calculado a partir da

variância S_j^2 dada pela **Equação 4**; onde, n é o número de amostras; x_{ij} é o valor escalado pela variância para a variável j na amostra i ; e $\bar{x}_j$ é a média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela **Equação 1**. 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.

$$x_{ij(ev)} = \frac{x_{ij}}{S_j} \quad (\text{Equação 3})$$

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \quad (\text{Equação 4})$$

- *Dados Autoescalados*: este processamento aplica ambas as técnicas descritas anteriormente de uma só vez, de modo que a transformação realizada sobre o conjunto dos dados permite que cada variável apresente média zero e variância igual a um (autoescalar). Desta forma será dada à mesma importância para todas as variáveis, independente da sua dimensão. Para tanto, calcula-se a variância dos dados S_j^2 (**Equação 4**), em seguida, subtrai-se os dados originais pela média (ver **Equação 1**), e divide-se pelo desvio padrão, segundo a **Equação 4**, onde, $x_{ij(as)}$ = valor autoescalado da variável j para a amostra i , $\bar{x}_j$ = média dos valores das amostras na coluna j e S_j = desvio padrão dos valores da variável j , calculado a partir da variância S_j^2 dada pela **Equação 5**.

$$x_{ij(as)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{S_j} \quad (\text{Equação 5})$$

A **Figura 9** mostra uma ilustração dos tipos de processamentos prévios discutidos anteriormente. Na **Figura 9a** temos 10 variáveis (representadas por retângulos) e, como pode ser facilmente observado, elas possuem tamanhos muito diferentes. Ao se aplicar o processamento centrado na média colocamos todas as médias em zero (ver **Figura 9b**). Já na **Figura 9c** temos os dados autoescalados e o tamanho das variáveis é basicamente o mesmo. Após tratamento matemático prévio do conjunto de dados para adequação, ou às vezes até mesmo remoção de possíveis fontes de variação procede-se a análise quimiométrica multivariada, quais sejam, as análises de reconhecimento de padrões não-supervisionados, supervisionados e de calibração multivariada.

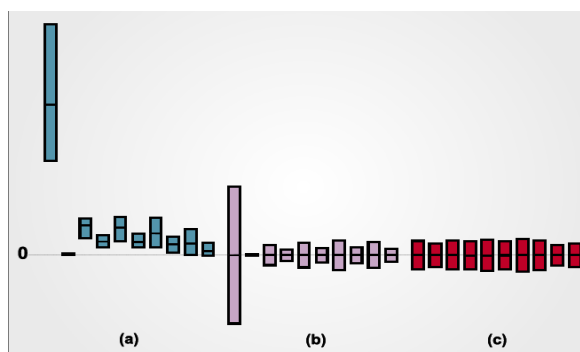


Figura 9. Exemplo de processamento de dados para 10 variáveis fictícias: (a) dados originais, (b) dados centrados na média (média igual a zero) e (c) dados autoescalados (média igual a zero e desvio padrão igual a 1). As linhas horizontais representam as médias de cada variável.

(Fonte: Matos, G.D., Pereira-Filho, E.R., Poppi, R.J., Arruda, M.A.Z. *Analytica*, v. 06, p. 38-50, 2003)⁸⁹

2.5.2. Métodos de Reconhecimento de Padrões

O reconhecimento de padrões visa classificar dados baseados em conhecimento *a priori* (preliminar ou dedutivo) ou informações estatísticas extraídas de padrões. Estes padrões a serem classificados normalmente são grupos de medidas ou observações que definem pontos em um espaço multidimensional apropriado.

Os métodos de reconhecimento de padrões podem ser aplicados com diferentes finalidades, entre elas a análise exploratória de dados (métodos não-supervisionados) e a classificação de amostras (métodos supervisionados). O reconhecimento não-supervisionado utiliza o conjunto de treinamento para criar novas categorias, ao invés de simplesmente separar os dados de acordo com as categorias já existentes. Por sua vez, o reconhecimento supervisionado utiliza o conjunto de treinamento para classificar os dados obtidos de acordo com as categorias já existentes e nelas organizá-los.

2.5.2.1. Métodos Não-Supervisionados

A finalidade preliminar dos métodos de reconhecimento de padrões não-supervisionados, ou análises exploratórias, é tentar detectar em um espaço multidimensional padrões de associação entre os dados, que demonstre a existência natural de agrupamentos definidos pelas medidas experimentais e sem utilizar, nos cálculos, informações a respeito de classes previamente definidas. Objetos presentes em um mesmo grupo apresentam relações naturais entre si, enquanto os objetos de diferentes grupos são diferentes uns dos outros. Por esta técnica, também é possível verificar a presença de amostras atípicas, ou seja, amostras que não seguem o mesmo comportamento padrão das demais.^{5,8,88}

As análises exploratórias, empregando métodos de reconhecimento de padrões não-supervisionados, podem ser realizadas via análise de agrupamento hierárquico (*Hierarchical Cluster Analysis* – HCA) ou via análise de componentes principais (*Principal Component Analysis* – PCA). Ambas as técnicas são baseadas na suposição de que quanto mais semelhantes forem as amostras entre si, mais próximas essas estarão quando em um espaço multidimensional.^{5,8}

a) *Análise Hierárquica de Agrupamentos – HCA*

A análise de agrupamentos por métodos hierárquicos é um método de reconhecimento de padrões usado para formar agrupamentos em um conjunto de dados, relacionando amostras ou variáveis de tal modo que os membros de cada grupo tenham atributos semelhantes. Esta é uma ferramenta excelente para análise preliminar dos dados sendo útil para determinar a semelhança entre objetos e identificar amostras anômalas. Como dito anteriormente, é um método não-supervisionado, isto é, que não faz uso do conhecimento *a priori* sobre a classificação ou de informações sobre a existência de agrupamentos naturais entre as amostras ou variáveis. Este tipo de análise pode ser especialmente adequado para descobrir “padrões” de comportamento.^{5,8}

Na análise de agrupamentos por métodos hierárquicos os dados são apresentados de forma que se enfatizem os agrupamentos naturais em um espaço bidimensional, o qual pode ser obtido considerando-se as amostras ou as variáveis. A técnica interliga as amostras por suas associações, na qual as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. O agrupamento de amostras revela as similaridades entre as mesmas, enquanto que o agrupamento das variáveis mostra uma idéia de correlação entre elas.^{5,89}

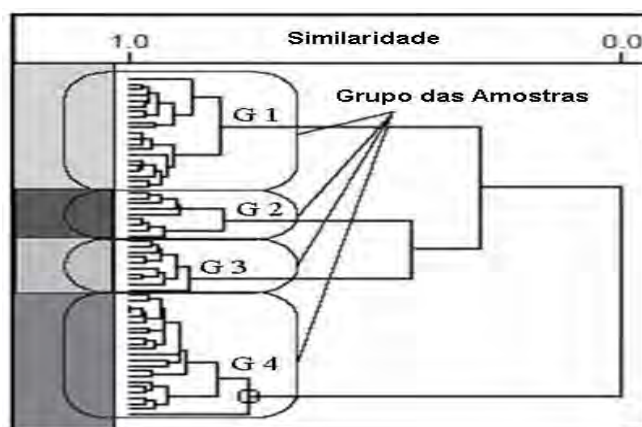


Figura 10. Exemplo de dendrograma obtido via HCA.

(Fonte: Moita Neto, J.; Moita, G.C. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998)⁵

Os resultados são apresentados sob a forma de uma árvore hierárquica, também conhecida com dendrograma (**Figura 10**), um gráfico que representa a estrutura hierárquica dos dados onde os comprimentos dos ramos das arvores representam graus de similaridades entre os objetos. A suposição básica de sua interpretação esta baseada no conceito de que quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendrogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três, onde a representação de gráficos convencionais não é possível.^{5,88}

Cabe ressaltar que a aplicação da análise de agrupamento hierárquico, quando as variáveis estão em escalas diferentes, deve ser precedida por um processamento prévio dos dados, conforme explicado anteriormente. Quando não é feito um processamento prévio, as variáveis com valores numéricos mais altos serão mais importantes no cálculo que as variáveis com valores numéricos mais baixos. O processamento prévio mais comumente empregado é o autoescalado, cuja finalidade consiste em equalizar a importância estatística de todas as variáveis utilizadas.⁸⁸

Cada amostra é representada como um ponto no espaço de n variáveis e, portanto, a questão fundamental reside em transformar a informação de um espaço n -dimensional para um espaço bidimensional. Existem muitas maneiras de procurar agrupamentos no espaço n -dimensional. A maneira matematicamente mais simples consiste em agrupar os pares de pontos que estão mais próximos, usando a *distância euclidiana*, e substituí-los por um novo ponto localizado na metade da distância entre eles. Este procedimento, quando repetido até que todos os pontos sejam agrupados em um só ponto, leva a construção do dendrograma, onde, no eixo horizontal são colocadas as amostras e, no eixo vertical, o índice de similaridade, s_{ij} , entre os pontos i e j , calculado segundo a **Equação 6**, onde d_{ij} é a distância entre os pontos i e j e $d_{máx}$ é a distância máxima entre qualquer par de pontos. Os dendrogramas, portanto, consistem em diagramas que representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupos de amostras) numa escala que vai de um (identidade – amostras idênticas) a zero (nenhuma similaridade).^{5,88}

$$s_{ij} = 1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{máx}} \right) \quad (\text{Equação 6})$$

Após o cálculo das similaridades, as duas amostras mais próximas são conectadas formando um agrupamento. Este processo é repetido até que todas as amostras sejam conectadas formando um único grupo. Uma vez que as amostras são conectadas pela

proximidade entre elas, é necessário definir a distância entre uma amostra e um grupo ou entre grupos de amostras e há várias técnicas para tal. As mais usuais são conexão pelo vizinho mais próximo (*single linkage* ou *nearest neighbour*), conexão pelo vizinho mais distante (*complete link* ou *farthest neighbour*) e conexão pela distância média (*average link*). Quando a distância entre dois agrupamentos for obtida pela distância média, pode-se utilizar a média aritmética ou ponderada. No primeiro caso, cada agrupamento tem o mesmo peso e no último, o coeficiente de ponderação é correspondente ao número de elementos nos respectivos agrupamentos e, neste caso, o método é denominado *incremental*.^{5,88}

Os dendrogramas resultantes possibilitam a visualização das distâncias entre as amostras pela observação do grau de similaridade existente, facilitando o reconhecimento de grupos naturais. São construídos diretamente por programas estatísticos, ou seja, pacotes computacionais que fazem todas as operações necessárias à classificação dos dados, inclusive com tratamento e processamentos prévios nos dados, como é o caso do *software* Pirouette 3.11 (Infometrix Co., Woodinville, WA).⁹⁰

b) Análise de Componentes Principais – PCA

A análise por componentes principais consiste em um método não-supervisionado de análise multivariada de dados, freqüentemente empregada na análise de dados espectroscópicos para auxiliar na observação de tendências ou fenômenos não perceptíveis por simples observações.^{5,88}

A análise por componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados e resulta da construção de um conjunto de novos vetores, ortogonais entre si, chamados de componentes principais. Esses novos componentes são combinações lineares das variáveis originais, construídos em ordem decrescente de variância, e, portanto, de quantidade de informações, resultantes do agrupamento das variáveis altamente correlacionadas. Em outras palavras, as n -variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n -componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante.^{5,88}

Sendo assim, este método permite a redução da dimensionalidade do conjunto de dados originais de forma que as informações mais relevantes fiquem concentradas nas primeiras componentes principais, enquanto as de menor importância fiquem no final. Dessa forma, as primeiras componentes principais são suficientes na descrição do sistema e fornecem uma janela estatisticamente privilegiada para observação dos pontos no espaço n -dimensional. Também podem ser usadas para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico. Portanto, a tarefa do pesquisador, consiste em interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais (*scores*) e identificar as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear das componentes principais mais importantes (**Figura 11**).⁸⁸

A PCA, assim como a HCA, é uma poderosa ferramenta de visualização, em que os resultados são mostrados na forma de gráficos bi ou tridimensionais, no qual as amostras são projetadas nos novos eixos vetores, sendo possível verificar o agrupamento das amostras semelhantes entre si e ainda a discriminação em classes. Além disso, os gráficos de *scores* e *loadings* são construídos diretamente por programas estatísticos, ou seja, pacotes computacionais que fazem todas as operações necessárias à classificação dos dados, inclusive com tratamento e processamentos prévios nos dados, como é o caso do *software* Pirouette 3.11 (Infometrix Co., Woodinville, WA).⁹⁰

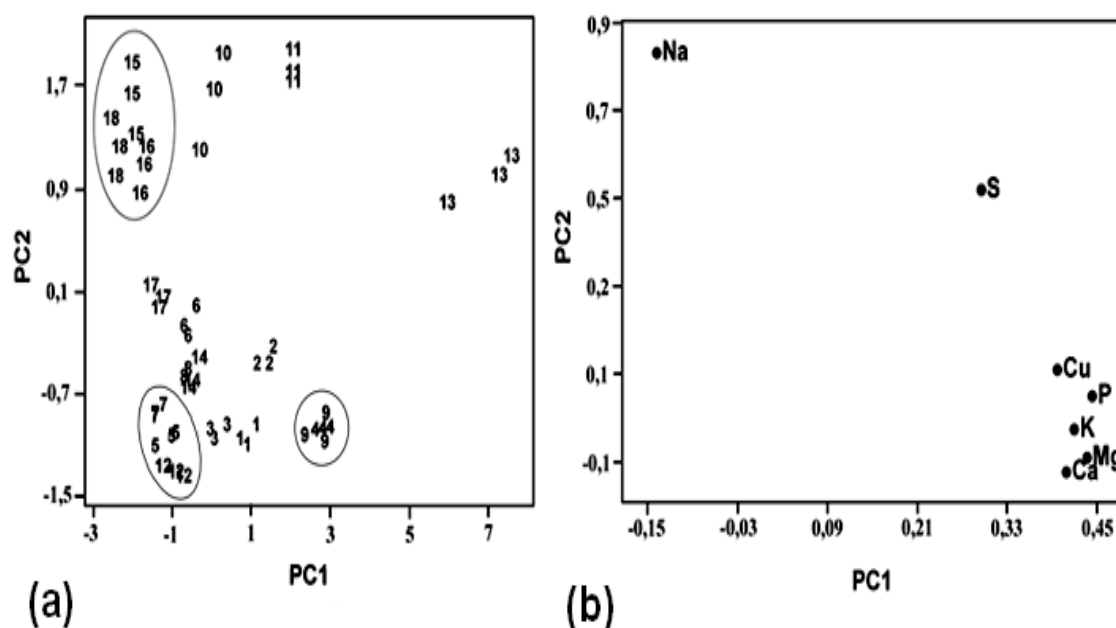


Figura 11. Gráficos de um sistema de dados bidimensional: (a) *scores* e (b) *loadings*.

(Fonte: Ferreira, E.C.; Rodrigues, S.H.B.G.; Ferreira, M.M.C.; Nóbrega, J.A.; Nogueira, A.R.A. *Eclética Química*, v. 27, p. 77-90, 2002)¹⁶

2.5.2.2. Métodos Supervisionados

Uma vez realizada a análise exploratória, o resultado obtido pode então ser utilizado na construção de modelos de classificação, os quais poderão ser empregados na previsão de amostras de origem desconhecidas. Portanto, a finalidade preliminar dos métodos de reconhecimento de padrões supervisionados, ou métodos de classificação, é agrupar amostras em categorias segundo suas similaridades, utilizando nos cálculos, informações a respeito de classes previamente definidas. Estes métodos permitem a construção de modelos de classificação, nos quais as informações das amostras tais como o sinal analítico instrumental, a formulação ou as características físico-químicas, podem ser associadas a atributos pré-definidos, como classes (atividade biológica, conformidade, parâmetros de qualidade etc.). Uma vez validados, estes modelos são utilizados para classificar novas amostras.⁸⁸

Os métodos de classificação, empregando métodos de reconhecimento de padrões supervisionados, mais comumente empregados são os algoritmos do vizinho mais próximo (*K-Nearest Neighbor* – KNN) e de analogia de classes (*Soft Independent Modeling of Class Analogy* – SIMCA). Ambos os algoritmos são baseados na suposição de que quanto mais as amostras se assemelham entre si em relação às variáveis medidas, mais próximas elas estarão no espaço multidimensional gerado por estas variáveis. O método KNN é bastante simples do ponto de vista matemático, enquanto o SIMCA é bem mais elaborado e sofisticado, embora ambos sejam capazes de apresentar bons desempenhos.^{5,8}

a) Modelagem Independente Suave de Analogia de Classes – SIMCA

O SIMCA é um método de classificação supervisionado baseado na análise de componentes principais. Para cada classe conhecida de amostras do conjunto de treinamento, um modelo de PCA é criado. Uma vez estabelecidos, os modelos são usados para classificar novas amostras (as amostras do conjunto de teste).^{35,36}

O número de componentes principais necessário na descrição de cada classe é determinado pelo menor valor de PRESS e finalmente, em torno de cada classe são geradas hipercaixas, nas quais os limites são definidos para o nível de confiança desejado, que geralmente é 95%. Nesse processo, o melhor número de componentes principais é obtido usando um procedimento chamado validação cruzada. A atribuição de amostras desconhecidas a uma determinada classe é baseada na projeção desta no espaço dos *scores* (**Figura 12**) e sua distância das fronteiras da classe em questão. Isto é

feito para todas as classes e, se os modelos não tiverem poder de discriminação suficiente, as amostras podem ser membros de mais de uma classe, ou ainda, quando uma amostra é anômala em relação ao conjunto de treinamento, ela não será atribuída a nenhuma das classes.⁸⁸

O poder de discriminação do modelo SIMCA pode ser verificado pela distância entre as classes. Quanto maior a distância entre duas classes, mais separadas elas estarão e, portanto, menores as chances de atribuições errôneas. Além disso, com o aumento do quantitativo de amostras, a distribuição deverá ficar cada vez mais uniforme, resultando em um melhor modelo.³⁶ Após otimizada a modelagem SIMCA, o poder de discriminação é avaliado pela sensibilidade, calculada pela razão percentual entre a soma dos valores previstos vs valores reais.

A **Figura 12** apresenta um exemplo de uma matriz, com três colunas (x_1 , x_2 e x_3), dividida em duas classes. A primeira é representada por duas componentes principais (CP1 e CP2), onde v_1 é a variância na primeira componente principal CP1 e v_2 a variância na segunda componente CP2.⁸⁸

Os algoritmos de classificação supervisionados SIMCA são construídos diretamente por programas estatísticos, ou seja, pacotes computacionais que fazem todas as operações necessárias à classificação dos dados, inclusive com tratamento e processamentos prévios nos dados, validação cruzada e níveis de confiança, como é o caso do *software* Pirouette 3.11 (Infometrix Co., Woodinville, WA).⁹⁰

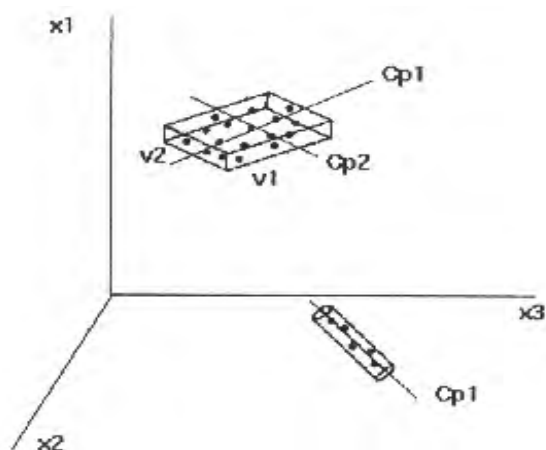


Figura 12. Representação gráfica das hipercaixas de uma matriz dividida em duas classes.
(Fonte: Ferreira, M.M.C. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, n. 6, p. 742-753, 2002)⁷

2.5.3. Métodos de Calibração Multivariada

Os métodos de calibração multivariada visam encontrar um algoritmo matemático que relacione as respostas de um instrumento com as propriedades de interesse. Uma

vez encontrado, a determinação de uma propriedade de interesse poderá ser prevista, usando a resposta instrumental das amostras. Esses algoritmos apresentam a vantagem de permitir o estudo de várias propriedades simultaneamente, não importando a existência ou ausência de diferenças entre as amostras, nem a existência de alta correlação entre os dados. Para isso, é necessário construir um modelo de calibração, ou seja, determinar a relação entre propriedades medidas e respostas instrumentais. Dois métodos de calibração comumente usados são os métodos de regressões por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares Regression* – PLS) e de regressões por componentes principais (*Principal Component Regression* – PCR) que variam basicamente na forma de decompor a matriz de dados.^{6,36,88}

O processo geral de calibração consiste em duas etapas: a) a modelagem, que estabelece uma relação matemática entre as variáveis independentes e a propriedade de interesse e b) a validação, que otimiza a relação buscando uma melhor descrição das propriedades de interesse. Uma vez concluída a calibração, o modelo está apto a ser aplicado na previsão de propriedades em amostras desconhecidas.^{6,36}

2.5.3.1. Regressões por Mínimos Quadrados Parciais – PLS

A regressão por mínimos quadrados parciais foi desenvolvida por Herman Wold na década de 70. A calibração na química analítica relaciona as respostas do instrumento à concentração da espécie em estudo. O processo de calibração pode ser dividido em dois passos: o primeiro, investiga as características de um método de análise ou instrumento que permita encontrar o melhor modelo para sua atuação entre dois grupos de variáveis, as dependentes e as independentes. Esta etapa é conhecida como conjunto de calibração ou treinamento. O segundo passo é o da previsão, onde um segundo conjunto de medidas (variáveis independentes) é obtida para uma ou mais amostras e, é utilizado para prever as concentrações (variáveis dependentes) das referidas amostras. Este conjunto é chamado de conjunto teste ou de previsão.^{6,35}

A matriz de dados é então dividida em duas partes: o bloco das variáveis independentes (respostas dos instrumentos analíticos) e o bloco das variáveis dependentes (concentração da espécie). O método PLS estima simultaneamente as componentes principais em ambas as matrizes. O modelo consiste em uma regressão linear que descreve a curva de calibração entre as matrizes, ou seja, no método PLS, durante o cálculo dos *scores* e *loadings*, resultantes das componentes principais, são incluídas informações sobre as variáveis independentes e as variáveis dependentes.

Durante a decomposição da matriz de dados, as informações extraídas das variáveis independentes são passadas ao vetor y e vice-versa.⁶

Nesse processo, é necessário achar o melhor número de componentes principais, o que normalmente é feito usando um procedimento chamado validação cruzada, no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Neste procedimento, é definida a “janela de validação cruzada”, que representa a quantidade de amostras que serão retiradas a cada passo do processo. A cada sucessiva retirada da “janela de validação cruzada”, as amostras restantes formarão o conjunto de treinamento, no qual será construído um novo modelo de regressão, e estimado o valor da amostra retirada segundo o modelo construído. A “janela de validação” percorre circularmente todos os pontos da série e, nesse sentido, é construída uma série prevista pela validação cruzada, procedendo em seguida o cálculo da média da soma dos quadrados dos erros. Na validação cruzada *leave-one-out*, processo de validação mais comumente empregado, uma amostra é deixada fora uma vez e sua concentração (variável dependente) e erro padrão de validação (*Root Mean Square Error of Validation* – RMSEV) são calculados por um modelo constituído com as amostras remanescentes, Isto é repetido até todas as amostras serem deixadas de fora, pelo menos uma vez. Ou seja, a partir da equação de calibração é feita uma correlação com o método de referência com base no coeficiente de correlação (R^2) e dos erros padrões de calibração (*Root Mean Square Error of Calibration* – RMSEC) e de validação (*Root Mean Square Error of Validation* – RMSEV).⁶

Para a previsão da variável dependente em um objeto externo, para o qual só são conhecidas as variáveis independentes, segue-se o seguinte roteiro: o ponto apresentado na **Figura 13**, no espaço X é projetado no eixo t . Este valor é transferido para o gráfico $u \times t$, obtendo-se o valor de u correspondente. Finalmente, o valor de u é localizado no eixo das componentes no espaço Y . Os valores das variáveis Y são determinados por projeções sobre os eixos originais.⁹¹ O poder da modelagem é definido pelo cálculo da média da soma dos quadrados dos erros de previsão (*Predicted Residual Error Sum of Squares* – PRESS) e pela média dos erros padrões de previsão (*Root Mean Square Error of Prediction* – RMSEP). Resumidamente, o melhor modelo, com o número ótimo de fatores (ou, componente principais), é o correspondente ao menor valor de PRESS e RMSEP.

Os modelos PLS podem ser construídos em mais de uma relação entre blocos independentes. Sendo assim o método PLS se tornou um dos mais populares nos últimos dez anos devido ao seu bom desempenho.⁶

Os modelos de regressões PLS são construídos diretamente por programas estatísticos, ou seja, pacotes computacionais que fazem todas as operações necessárias, inclusive com tratamento e processamentos prévios nos dados, validação cruzada e níveis de confiança, como é o caso do *software* Pirouette 3.11 (Infometrix Co., Woodinville, WA).⁹⁰

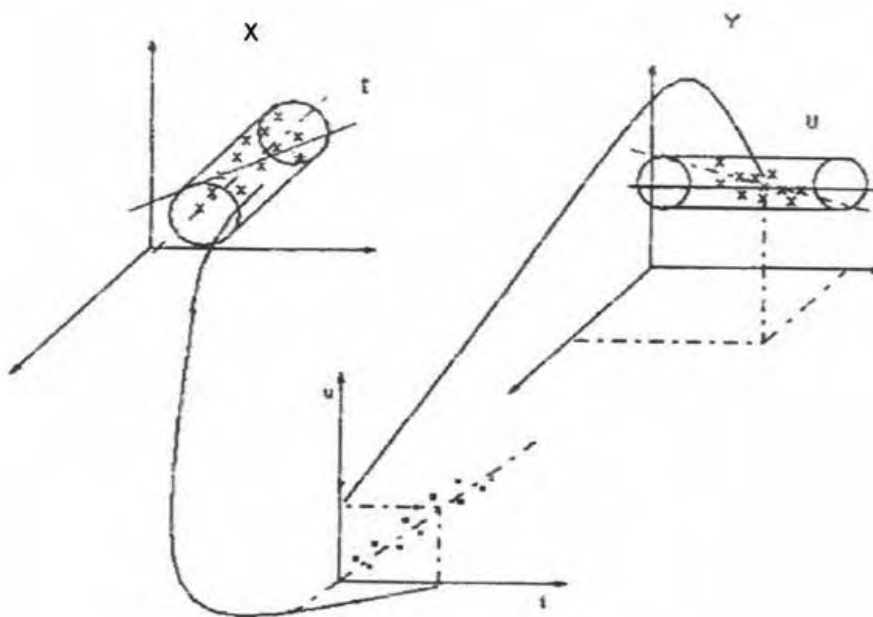


Figura 13. Ilustração geométrica do modelo PLS.

(Fonte: Sjöström, M.; Wold, S.; Lindberg, W.; Persson, J.A.; Martens, H. *Analytica Chimica Acta*, v. 150, p. 61-70, 1983)⁹¹

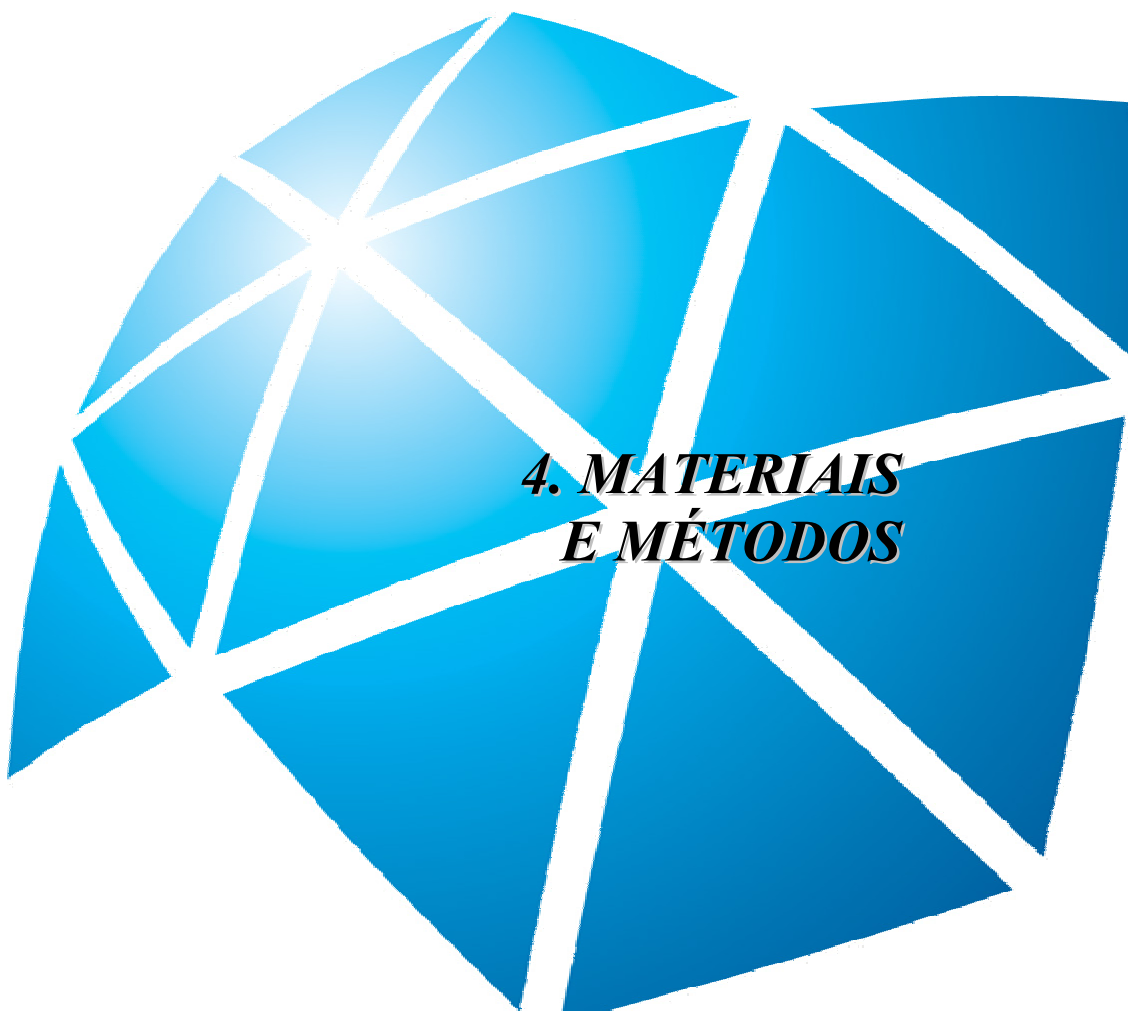


3. OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é desenvolver e aplicar metodologia analítica rápida, confiável e sensível de ressonância magnética unidimensional (RMN ^1H e ^{13}C) na obtenção de perfis espectroscópicos (*fingerprintings*) que, acoplados a métodos quimiométricos de análise multivariada, proceda ampla caracterização da qualidade e dos parâmetros físico-químicos de gasolinas comerciais brasileiras de forma alternativa para utilização no controle de qualidade de gasolina.

Detalhadamente este objetivo contempla as seguintes etapas::

1. Analisar parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP nº. 309 em amostras de gasolinas comerciais coletadas em postos revendedores da região centro-oeste do Estado de São Paulo;
2. Selecionar amostras representativas das gasolinas coletadas por método quimiométrico exploratório (*Hierarchical Cluster Analysis* – HCA) usando os resultados dos parâmetros físico-químicos;
3. Elaborar um banco de dados das amostras representativas com os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP nº. 309, bem como com suas respectivas características de qualidade;
4. Otimizar e aplicar método analítico rápido, confiável e sensível de ressonância magnética unidimensional (RMN ^1H e ^{13}C) na obtenção de perfis (*fingerprintings*) espectroscópicos das amostras representativas de gasolinas comerciais brasileiras;
5. Elaborar um banco de dados das amostras representativas com os perfis espectroscópicos (*fingerprintings*), constituído das intensidades espectrais de cada perfil para cada deslocamento químico;
6. Caracterizar as amostras representativas de acordo com sua característica de qualidade (conforme ou não conforme) usando método de reconhecimento de padrão supervisionado (*Soft Independent Modeling of Class Analogy* – SIMCA);
7. Determinar os parâmetros físico-químicos (temperatura equivalentes a 10, 50 e 90% de volume destilado, ponto final de evaporação, resíduo, número octano motor, número octano pesquisa, índice antidetonante, densidade relativa, e porcentagens de álcool etílico anidro, benzeno, saturados, olefinas, naftênicos e aromáticos) das amostras representativas usando método de calibração multivariada (*Partial Least Squares Regression* – PLS).



4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Fluxograma Geral

Para o desenvolvimento do trabalho e alcance dos objetivos propostos seguimos o fluxograma geral apresentado na **Figura 14**:

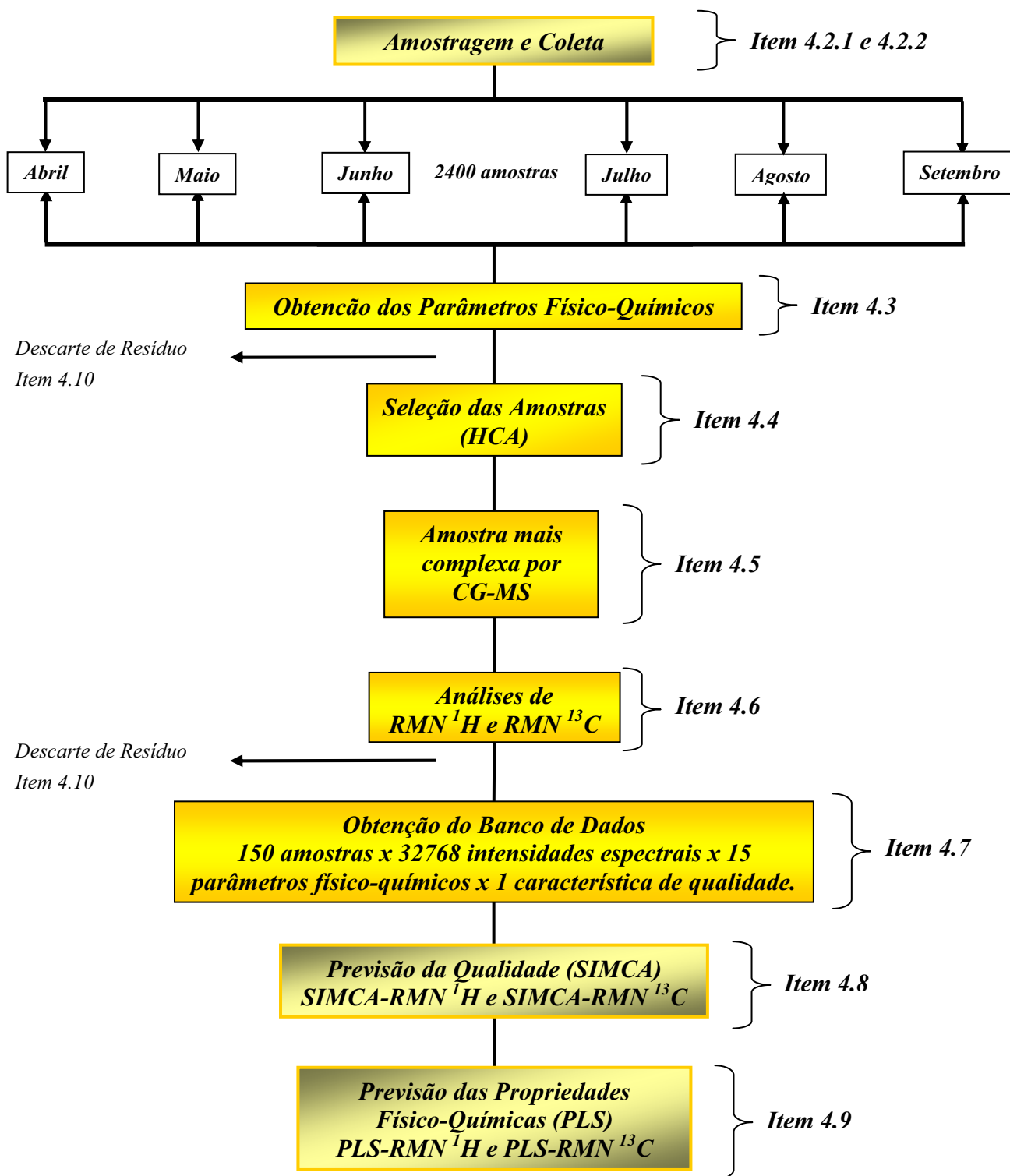


Figura 14. Fluxograma Geral de Desenvolvimento do Trabalho.

4.2. Coleta, Transporte e Armazenamento das Amostras

4.2.1. Universo de Amostragem

Objetivo: Verificar, avaliar e organizar o universo de amostragem.

Mensalmente, foram coletadas 400 amostras de gasolinas comerciais, destas 75% foram gasolinas comuns e 25% foram gasolinas aditivadas, que representam aproximadamente 20% dos postos revendedores existentes na região amostral. A coleta das amostras de gasolinas foi efetuada aleatoriamente e diretamente da bomba dos postos revendedores de combustíveis em 228 municípios da região centro-oeste do estado de São Paulo, durante abril a setembro de 2005. As amostras foram devidamente identificadas, sendo as etiquetas de identificação baseadas em códigos alfanuméricos, garantindo o necessário sigilo das informações.

4.2.2. Coleta, Transporte e Armazenamento das Amostras

Objetivo: Garantir a integridade das amostras no processo de coleta e transporte.

No total, 2400 amostras de gasolinas comerciais foram coletadas em frascos PET de 1L de cor âmbar, com tampas lacráveis e preenchidos em até 80% de sua capacidade. Os frascos para coleta, não-reutilizáveis, contendo as amostras coletadas foram, durante o transporte ao laboratório, acondicionados em caixas térmicas com fundo absorvente, sob constante refrigeração, de modo a permitir, preferencialmente, temperaturas abaixo de 13 °C, visando minimizar a volatilização. O transporte das amostras ao laboratório foi realizado com o auxílio de viaturas equipadas e preparadas exclusivamente para transporte de produtos inflamáveis. Após a chegada ao laboratório, as amostras foram mantidas sob refrigeração, em temperatura entre 4 e 10 °C, até serem analisadas, segundo ensaios estabelecidos pela Resolução ANP nº. 309, dentro de um período de 48 horas. As amostras não passaram por nenhum tratamento antes de serem analisadas.

4.3. Análises dos Parâmetros Físico-Químicos das Gasolinas

Objetivo: Executar os ensaios de acordo com as normas vigentes e atualizadas, bem como avaliar os resultados obtidos de modo a garantir sua imparcialidade e credibilidade.

Todas as amostras coletadas foram analisadas de acordo com métodos oficiais estabelecidos na Resolução ANP nº. 309.

Destiladores atmosféricos manuais Quimis Q286 e automáticos Normalab NDI440 v.1.70C. (ASTM D86 / NBR 9619)^{69,70}, densímetro Anton-Paar DMA4500 v.4.600.b. (ASTM D4052 / NBR 14065)^{72,73} e analisador portátil por infravermelho Grabner IROX2000 v.2.02. (ASTM D6277⁸¹ e correlações com ASTM D1319⁸², ASTM D2699 e ASTM D2700^{74,75}) foram os equipamentos usados nas determinações dos parâmetros físico-químicos das temperaturas equivalentes a 10, 50 e 90% de volume destilado, ponto final de evaporação (PFE), resíduo, densidade relativa, número octano motor (MON), número octano pesquisa (RON), índice antidetonante (IAD) e teores (% v/v) de benzeno, saturados, olefinas, naftênicos e aromáticos.

O ensaio de aspecto e cor foi realizado visualmente, enquanto o teor (% v/v) de álcool etílico anidro combustível (AEAC – NBR 13992⁷¹) foi determinado pelo método de extração aquosa, onde se usou 50 mL de amostra e 50 mL de uma solução aquosa 10 % m/v de NaCl. A **Tabela 3**, descreve resumidamente os equipamentos e os métodos oficiais utilizados em cada ensaio.

Tabela 3. Ensaios realizados com suas respectivas normas e equipamentos utilizados na execução.

<i>PARÂMETRO FÍSICO-QUÍMICO</i>	<i>UNIDADE</i>	<i>MÉTODO</i>	<i>EQUIPAMENTO</i>
Aspecto	—	Visual	Proveta de Vidro (1000 mL)
Cor			
Teor de Álcool			
AEAC	% vol	NBR 13992	Proveta Calibradas Pyrex (100 mL)
Massa Específica	Kg/m ³	NBR 14065 ASTM D1298	Densímetro Digital DMA 4500
Destilação			
10% evaporado	°C	NBR 9619 ASTM D86	Destilador Manual - Quimis Q286 Destilador Automático - Normalab
50% evaporado			
90% evaporado			
PFE			
Resíduo	% vol		
Octanagem			
MON	—	Infravermelho	Analisador Portátil IROX 2000
RON			
IAD			
Hidrocarbonetos			
Aromáticos	% v/v	Infravermelho	Analisador Portátil IROX 2000
Olefinicos			
Saturados			
Benzeno		ASTM D6277	

Os resultados obtidos, transferidos automaticamente dos equipamentos e/ou digitados em uma planilha do Microsoft Excel, foram comparados com as

especificações estabelecidas na Resolução ANP nº. 309 (**Tabela 1**), e indicaram a característica de qualidade da gasolina. Os mesmos resultados foram utilizados como variáveis na análise quimiométrica exploratória, cuja finalidade foi selecionar mensalmente amostras representativas com diferentes similaridades, ou seja, amostras presentes nos diversos agrupamentos formados.

4.4. Seleção das Amostras (HCA)

Objetivo: Investigar a possibilidade de classificação das amostras de gasolina de acordo com suas similaridades nos parâmetros físico-químicos.

A seleção das amostras de gasolinas comerciais representativas foi realizada através da análise quimiométrica de reconhecimento de padrões não-supervisionada, ou análise exploratória, mais especificamente, pela análise hierárquica de agrupamentos (HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*), através da qual foram selecionadas 150 amostras representativas com diferentes similaridades nos parâmetros físico-químicos.

A seleção das amostras ocorreu após analisadas 400 amostras de gasolinas mensais através dos ensaios estabelecidos na Resolução ANP nº. 309 e coletados dados das variáveis: aspecto, cor, densidade, destilação 10%, 50%, 90%, PFE, resíduo, MON, RON, IAD, e teores de benzeno, aromáticos, saturados, olefinas e álcool etílico anidro (AEAC).

A análise quimiométrica exploratória (HCA) foi executada utilizando o *software* Pirouette version 3.11 (Infometrix, Woodinville, WA)⁹⁰ e aplicada nas planilhas mensais dos parâmetros físico-químicos. Inicialmente nesta análise, devido às diferentes intensidades de resposta advindas dos diferentes parâmetros físico-químicos, foi utilizado no conjunto de dados o préprocessamento autoescalado, cujas variáveis são centradas na média e escaladas em função da variância dos resultados simultaneamente. Posteriormente, estabelecido o conceito da distância entre duas amostras a e b (d_{ab}) em um espaço de m variáveis; neste caso, foi utilizada a distância euclidiana, que corresponde ao sentido trivial de distância no plano. Após o cálculo das similaridades utilizando a distância euclidiana, 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. Finalmente, definiu-se a técnica de agrupamento a ser

utilizada, neste caso, a denominada incremental, técnica na qual os agrupamentos são conectados pela distância média.

4.5. Amostra mais Complexa por CG-MS

Objetivo: Determinar a amostra mais complexa através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS).

Através da análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) das 25 amostras mensais representativas selecionadas por HCA, foi possível obter a amostra mais complexa, cuja avaliação apresentou maior número de picos cromatográficos. Esta seleção foi realizada durante a dissertação de mestrado de Danilo Luiz Flumignan.⁹² Utilizando esta amostra foi promovida a otimização das condições espectroscópicas das técnicas de RMN ^1H e ^{13}C , para posterior análise de todas as amostras de gasolinas comerciais representativas selecionadas.

4.6. Análises Espectroscópicas Unidimensionais (RMN ^1H e ^{13}C)

Objetivo: Desenvolver e aplicar um método de análise espectroscópico univariado (RMN ^1H e ^{13}C) para obter os perfis espectrais (*fingerprintings*) das amostras de gasolinas representativas.

As amostras representativas selecionadas foram analisadas sem sofrer pré-tratamento. Os *fingerprintings* espectrais foram obtidos usando clorofórmio deuterado (CDCl_3), como solvente. Os perfis espectrais foram obtidos usando um espectrômetro de RMN VARIAN INOVA, frequência de 500 MHz para ^1H e 125 MHz para ^{13}C , a aproximadamente 300,1K acoplado a uma “*probe broadband*” de 5 mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal do clorofórmio (CHCl_3) δ 7,26, no caso de RMN ^1H e δ 77,0, no caso de RMN ^{13}C . Os espectros obtidos foram referenciados usando o sinal do solvente e com transformada de Fourier. Além disso, foi realizada a correção da linha base automaticamente em todos os perfis espectrais. Particularmente, os espectros de RMN ^1H foram registrados com 45° de pulso, 12 ppm de largura espectral, 64 “*transients*” e 1 s de “*relaxation delays*”, enquanto os perfis espectrais de RMN ^{13}C foram registrados com 45° de pulso, 230 ppm de largura espectral, 296 “*transients*” e 0,957 s de “*relaxation delays*”. Cada perfil espectral foi gravado como ASCII e transferido a um computador para posterior análise quimiométrica multivariada.

Na preparação da amostra, tanto na RMN ^1H e ^{13}C foi mantido o volume de solvente fixo (600 μL) e variou o volume de gasolina e o tempo de aquisição. Na RMN ^1H , o volume de gasolina variou entre 10 e 50 μL e o tempo de aquisição entre 1 e 3 min., enquanto na RMN ^{13}C , o volume de gasolina variou entre 50 e 250 μL e o tempo de aquisição entre 10 e 30 min.

4.7. Banco de Dados dos Perfis Espectrais (RMN ^1H e ^{13}C) e dos Parâmetros Físico-Químicos das Amostras Representativas

Objetivo: Elaborar um banco de dados dos *fingerprintings* espectroscópicos (perfis espectrais), constituído das intensidades espectrais para cada deslocamento químico, bem como dos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP n.º. 309 e de suas respectivas características de qualidade, para as amostras representativas.

Foi construído um banco de dados independente com os perfis espectrais provenientes das análises espectroscópicas de RMN ^1H e ^{13}C , sob as condições ótimas, de 150 amostras comerciais representativas de gasolinas, selecionadas pela análise quimiométrica exploratória (HCA). Estes perfis forneceram intensidades espectrais para cada deslocamento químico, totalizando 32768 intensidades em cada matriz. Também, foram adicionados aos bancos de dados as características de qualidade e os resultados provenientes dos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução n.º. 309.

Os bancos de dados independentes, um para RMN ^1H e outro para RMN ^{13}C , formaram matrizes $32768 \times 150 \times 15 \times 1$, constituídas das intensidades espectrais $\times$ amostras representativas $\times$ parâmetros físico-químicos $\times$ características de qualidade. As matrizes de dados foram construídas e importadas pelo *software* Pirouette version 3.11 (InfoMetrix Co., Woodinville, WA)⁹⁰ para o desenvolvimento do algoritmo SIMCA e dos modelos de regressões PLS. As linhas na matriz representaram as amostras representativas, enquanto as colunas representaram as intensidades espectrais para cada deslocamento químico (variáveis independentes), os parâmetros físico-químicos (variáveis dependentes) e a característica de qualidade (classe supervisionada).

Estes bancos de dados serviram como base na caracterização da qualidade por método quimiométrico SIMCA de reconhecimento de padrões supervisionado e na interpretação dos parâmetros físico-químicos pelo método quimiométrico PLS de calibração multivariada.

4.8. Caracterização da Qualidade das Amostras Representativas pelo Método SIMCA de Reconhecimento de Padrões Supervisionado

Objetivo: Estabelecer um algoritmo quimiométrico multivariado SIMCA de reconhecimento de padrões, que promova a caracterização da qualidade de amostras de gasolina comerciais, estabelecida pela Resolução n°. 309, através do uso dos *fingerprintings* espectroscópicos (RMN ^1H e ^{13}C).

Nos modelos de classificação, as intensidades espectroscópicas foram utilizadas como variáveis independentes, enquanto as características de qualidade como classe de supervisão. Os modelos matemáticos de classificação foram aplicados usando o *software* Pirouette version 3.11 (Infometrix Co., Woodinville, WA).⁹⁰

No algoritmo SIMCA, as matrizes foram divididas em dois conjuntos, treinamento e previsão, através de análise quimiométrica exploratória HCA dos perfis espectrais das 150 amostras representativas, onde foram selecionadas 50 amostras com diferentes similaridades que constituíram o conjunto externo de previsão. Portanto, o conjunto de treinamento foi constituído de 100 amostras representativas remanescentes.

Na análise SIMCA de reconhecimento de padrões supervisionado foram utilizadas diversas transformações matemáticas, bem como vários processamentos prévios, com intuito de melhor promover a classificação das amostras de acordo com suas características de qualidade. Além disso, para obtenção de um melhor poder de modelagem no conjunto de treinamento foi aplicado o processo de validação cruzada *leave-one-out* e estabelecido um índice de confiança de 95%. Por fim, o poder de discriminação do modelo SIMCA foi avaliado através da sensibilidade, calculada pela razão percentual entre a soma dos valores previstos vs reais.

4.9. Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos das Amostras Representativas pelo Método PLS de Calibração Multivariada

Objetivo: Estabelecer modelos multivariados de regressões por mínimos quadrados parciais, que promovam a determinação dos parâmetros físico-químicos (temperatura equivalentes a 10, 50 e 90% de volume destilado, ponto final de evaporação, resíduo, número octano motor, número octano pesquisa, índice antidetonante, densidade relativa e porcentagens de álcool etílico anidro, benzeno, saturados, olefinas, naftênicos e aromáticos), estabelecidos pela Resolução n°. 309, através do uso dos *fingerprintings* espectroscópicos (RMN ^1H e ^{13}C).

Nos modelos de regressões, as intensidades espectroscópicas foram utilizadas como variáveis independentes, enquanto os parâmetros físico-químicos, temperatura equivalentes a 10, 50 e 90% de volume destilado, ponto final de evaporação, resíduo, número octano motor, número octano pesquisa, índice antidetonante, densidade relativa e porcentagens de álcool etílico anidro, benzeno, saturados, olefinas, naftênicos e aromáticos como variáveis dependentes. Os modelos de regressão foram aplicados nos bancos de dados usando o *software* Pirouette version 3.11 (InfoMetrix Co., Woodinville, WA).⁹⁰

Na modelagem PLS, as matrizes foram divididas em dois conjuntos, treinamento e previsão, através de análise quimiométrica exploratória HCA dos perfis espectrais das 150 amostras representativas, onde foram selecionadas 50 amostras com diferentes similaridades que constituíram o conjunto externo de previsão. Portanto, o conjunto de treinamento foi constituído de 100 amostras representativas remanescentes.

Na análise multivariada de regressões por mínimos quadrados parciais foram utilizadas diversas transformações matemáticas, bem como vários preprocessamentos, com intuito de melhor promover a determinação dos parâmetros físico-químicos. Além disso, para obtenção de um melhor poder de modelagem no conjunto de treinamento foi aplicado o processo de validação cruzada *leave-one-out* e estabelecido um índice de confiança de 95%. Por fim, o poder da modelagem PLS foi avaliado através de uma correlação com o método de referência com base no coeficiente de correlação e pelo cálculo da média da soma dos quadrados dos erros de calibração (RMSEC), de validação (RMSEV) e de previsão (RMSEP).

4.10. Tratamento dos Resíduos

Objetivo: Dar destino adequado aos resíduos gerados durante a execução do trabalho experimental desta Tese.

Os resíduos gerados durante a execução do trabalho experimental desta Tese foram estocados em recipientes apropriados, onde permaneceram até serem encaminhados para serem incinerados em locais apropriados e por empresas especializadas no ramo. As amostras que apresentavam baixa qualidade tiveram o mesmo destino que os resíduos. Por outro lado, as amostras com qualidade satisfatória foram doadas à Instituição para abastecimento das viaturas. Os frascos utilizados na coleta também foram descartados através de empresas especializadas no ramo.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Banco de Dados dos Parâmetros Físico-Químicos das Gasolinas Comerciais Representativas Seleccionadas por HCA

Mensalmente, as amostras de gasolinas comerciais, coletadas aleatoriamente e submetidas à análise de diversos parâmetros físico-químicos, estabelecidos pela Resolução ANP nº. 309, resultaram em uma matriz com 400 amostras e 16 variáveis, sendo elas: aspecto, cor, densidade, destilação 10%, 50%, 90%, PFE, resíduo, MON, RON, IAD, e teores de benzeno, aromáticos, saturados, olefinas e álcool etílico anidro.

A partir deste banco de dados, constituído pelos resultados advindos dos parâmetros físico-químicos, foi realizada uma análise quimiométrica exploratória (HCA), que possibilitou à seleção de 25 amostras mensais representativas com diferentes similaridades, perfazendo um total de 150 amostras que posteriormente foram encaminhadas para análise espectroscópica de RMN ^1H e ^{13}C .

Cabe ressaltar, que durante a análise exploratória HCA, os parâmetros aspecto e cor não foram utilizados como base nas variáveis, visto que estas características foram invariantes. Por outro lado, como pode ser observado, diferentes parâmetros apresentam diferentes intensidades (**Figura 15**), ou seja, as faixas entre os valores máximos e mínimos apresentam valores absolutos com diferentes intensidades (**Tabela 4**). Desta forma, houve a necessidade da realização do processamento autoescalado nos dados, visto a necessidade das variáveis apresentarem à mesma importância, independente da sua dimensão ou intensidade.

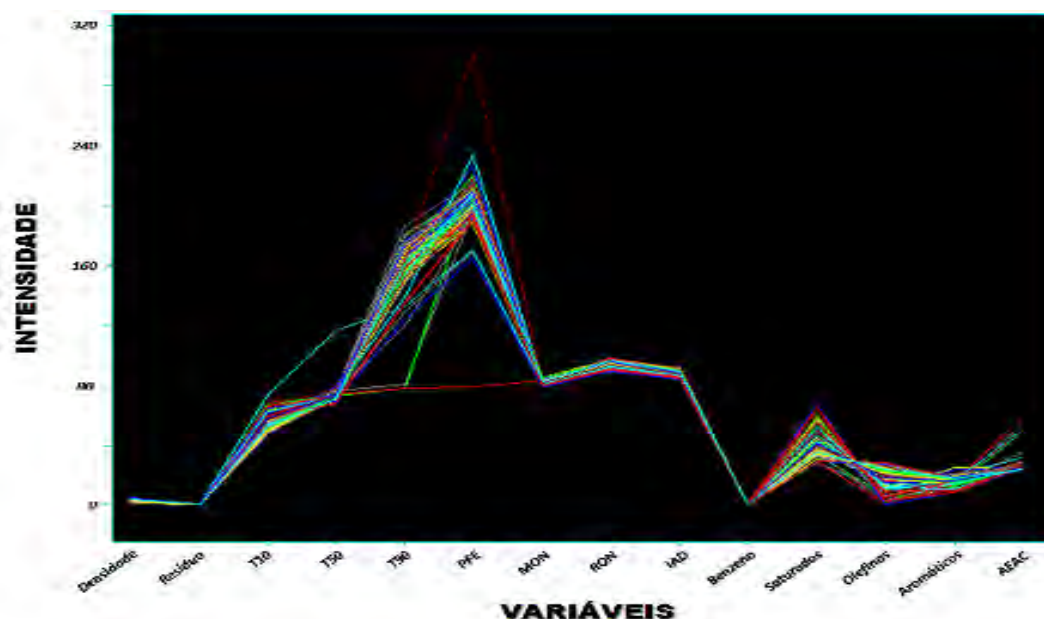


Figura 15. Valores absolutos representantes das intensidades das variáveis (parâmetros físico-químicos) na análise exploratória HCA.

Tabela 4. Resumo da variabilidade das intensidades dos parâmetros físico-químicos das gasolinas representativas selecionadas.

<i>PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS</i>	<i>CONJUNTO DAS GASOLINAS REPRESENTATIVAS</i>		
	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Faixa</i>
Teor de Álcool (AEAC)	23,0	66,0	43,0
Massa Específica	0,7298	0,7931	0,0633
Destilação			
10% evaporado (T10)	44,2	73,2	29,0
50% evaporado (T50)	63,3	116,5	53,2
90% evaporado (T90)	77,8	191,1	113,3
PFE	78,8	285,7	206,9
Resíduo	0,4	2,8	2,4
Octanagem			
MON	77,4	87,2	9,8
RON	89,8	98,4	8,6
IAD	84,6	91,4	6,8
Hidrocarbonetos			
Benzeno	0,0	0,62	0,62
Saturados	4,2	68,5	64,3
Olefinas	0,0	29,9	29,9
Aromáticos	7,1	26,4	19,3

Os dendrogramas mensais provenientes da seleção das amostras de gasolinas comerciais representativas estão apresentados na **Figura 16**. Por outro lado, as amostras mensais representativas selecionadas por HCA, bem como os resultados de seus parâmetros físico-químicos e suas características de qualidade encontram-se apresentadas nas **Tabelas 5 a 10**.

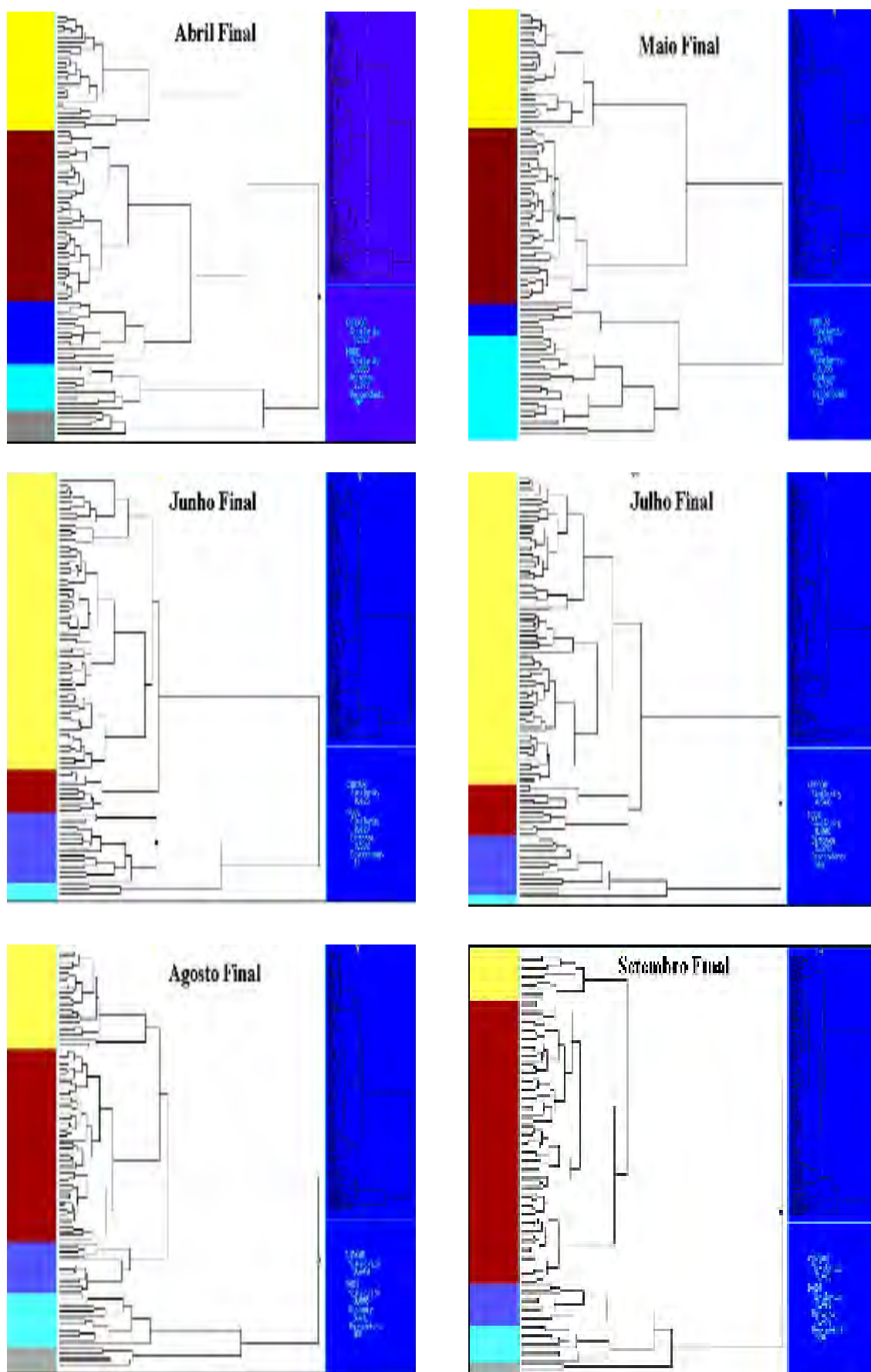


Figura 16. Dendrogramas obtidos da análise quimiométrica exploratória para seleção das amostras de gasolinas comerciais representativas.

Tabela 5. Amostras Representativas Seleccionadas e Coletadas no Mês de Abril

Mês: Abril – Amostras Representativas e Parâmetros Físico-Químicos																	
Amostras Representativas	Data	Cor	Dens.	Destilação				MON	RON	IAD	BZ	SAT	OLEF	AROM	AEAC	Res.	Carac. Reprov.
				10%	50%	90%	PFE										
1 - Abril	2/4	verde	0,7511	64,0	73,7	168,0	219,8	81,8	93,1	87,5	0,00	54,0	5,9	15,4	25	0,8	MON
2 - Abril	12/4	amarela	0,7553	68,4	74,7	157,5	217,9	83,9	95,7	89,8	0,00	51,5	4,9	16,1	29	1,3	T10 e AEAC
3 - Abril	12/4	laranja	0,7653	57,1	72,4	165,0	204,6	82,4	95,9	89,2	0,30	35,0	16,6	19,8	32	0,8	AEAC
4 - Abril	12/4	amarela	0,7505	53,9	71,2	161,2	203,8	82,7	95,6	89,2	0,40	36,1	24,6	14,9	25	0,8	
5 - Abril	5/4	amarela	0,7589	54,6	74,5	164,2	200,6	82,2	94,8	88,5	0,00	37,3	18,3	19,3	25	0,8	
6 - Abril	27/4	laranja	0,7538	61,7	73,3	77,8	78,8	83,6	98,4	91,0	0,29	28,9	0,0	14,9	59	0,5	T90 e AEAC
7 - Abril	27/4	amarela	0,7500	54,0	73,4	176,1	199,5	83,1	96,3	89,7	0,46	32,3	26,1	16,3	27	0,9	AEAC
8 - Abril	27/4	amarela	0,7454	50,3	72,3	163,5	199,5	82,2	95,4	88,8	0,55	33,5	24,1	17,4	25	1,2	
9 - Abril	16/4	amarela	0,7582	54,5	74,4	162,3	195,6	81,2	94,3	87,8	0,36	38,9	15,6	21,0	25	0,7	MON
10 - Abril	16/4	amarela	0,7493	56,5	74,5	138,7	233,7	80,8	95,2	88,0	0,33	35,2	0,0	15,7	50	1,4	T90; PFE; MON; AEAC
11 - Abril	16/4	amarela	0,7445	48,9	71,2	155,6	198,6	82,2	95,4	88,8	0,51	35,3	24	15,9	26	0,7	
12 - Abril	16/4	verde	0,7595	55,9	74,7	168,6	198,2	80,3	93,1	86,7	0,28	43,5	12,3	19,7	25	0,9	MON e IAD
13 - Abril	26/4	vermelha	0,7558	55,0	73,2	151,8	199,8	83,5	97,3	90,4	0,40	38,1	16,9	13,7	35	0,9	AEAC
14 - Abril	26/4	amarela	0,7465	52,2	72,5	171,3	203,7	81,9	94,4	88,2	0,42	41,4	18,9	16,0	24	1	MON
15 - Abril	26/4	vermelha	0,7473	51,1	72,2	156,3	202,6	82,4	95,5	89,0	0,48	37,0	22,2	15,4	25	0,9	
16 - Abril	28/4	verde	0,7484	54,5	72,1	161,1	206,6	82,4	95,6	89,0	0,50	32,5	24,4	17,6	25	0,5	
17 - Abril	28/4	verde	0,7475	52,8	72,2	157,3	199,7	82,2	95,4	88,8	0,46	36,5	20,8	16,1	28	1,2	AEAC
18 - Abril	13/4	amarela	0,7490	51,2	72,3	156,7	202,7	82,4	95,2	88,8	0,37	38,4	23,3	13,1	25	0,9	
19 - Abril	14/4	amarela	0,7447	49,2	71,4	151,2	197,6	82,2	95,4	88,8	0,47	33,2	25,6	15,6	25	0,9	
20 - Abril	23/4	amarela	0,7572	61,4	74,7	176,4	202,6	81,2	93,6	87,4	0,25	44,8	15,0	13,9	26	1,2	MON
21 - Abril	14/4	verde	0,7517	50,0	72,9	162,0	204,0	84,8	95,5	90,2	0,43	36,0	22,2	17,3	26	0,9	
22 - Abril	13/4	amarela	0,7550	73,2	116,5	132,7	170,5	79,7	91,5	85,6	0,00	52,2	11,9	10,8	24	0,9	T10; T50; T90; MON; PFE; IAD
23 - Abril	23/4	amarela	0,7547	55,0	72,7	169,1	211,7	82,2	95,4	88,8	0,41	32,8	26,5	16,5	25	0,6	
24 - Abril	23/4	amarela	0,7560	58,5	73,0	172,7	210,6	81,8	94,6	88,2	0,40	44,5	16,5	14,7	25	0,9	MON
25 - Abril	19/4	amarela	0,7471	62,4	72,9	154,4	208,3	80,9	92,5	86,7	0,30	46,9	13,6	14,7	25	0,5	MON e IAD

Tabela 6. Amostras Representativas Seleccionadas e Coletadas no Mês de Maio

Mês: Maio – Amostras Representativas e Parâmetros Físico-Químicos																	
Amostras Representativas	Data	Cor	Dens.	Destilação				MON	RON	IAD	BZ	SAT	OLEF	AROM	AEAC	Res.	Carac. Reprov.
				10%	50%	90%	PFE										
1 - Maio	4/5	amarela	0,7567	63,2	74,9	161,4	195,9	81,3	93,6	87,5	0,17	47,7	9,0	18,2	26	1	MON
2 - Maio	7/5	laranja	0,7489	51,8	72,4	156,6	202,6	83,5	97,7	90,6	0,49	36,4	22,4	16,8	25	0,9	
3 - Maio	7/5	amarela	0,7527	54,0	73,8	160,1	204,0	83,2	96,7	90,0	0,45	32,7	25,9	14,1	28	0,7	AEAC
4 - Maio	7/5	amarela	0,7439	51,2	71,3	151,2	184,5	82,4	95,4	88,9	0,41	30,4	28,5	16,3	25	1,1	
5 - Maio	7/5	verde	0,7472	55,1	72,3	153,4	189,9	82,8	95,5	89,2	0,37	34,6	24,6	16,0	25	0,7	
6 - Maio	10/5	verde	0,7480	50,7	71,4	151,7	192,7	82,8	95,5	89,2	0,48	39,0	20,5	16,3	25	1,1	
7 - Maio	10/5	verde	0,7564	56,9	75,4	157,9	201,7	83,8	96,1	90,0	0,25	43,6	8,6	23,0	26	1	
8 - Maio	11/5	vermelha	0,7463	54,8	71,6	152,9	203,7	82,5	95,4	89,0	0,43	31,4	29,5	14,1	25	0,8	
9 - Maio	11/5	amarela	0,7454	51,2	72,4	151,8	196,7	82,4	95,0	88,7	0,46	36,5	26,1	13,0	25	0,9	
10 - Maio	11/5	amarela	0,7581	56,1	74,8	134,8	194,7	80,9	94,6	87,8	0,32	55,2	0,0	10,4	44	0,7	T90; MON; AEAC
11 - Maio	11/5	verde	0,7379	52,6	71,5	153,3	200,8	82,5	95,3	88,9	0,48	39,1	20,1	15,9	26	0,9	
12 - Maio	14/5	amarela	0,7528	53,0	73,3	155,1	204,7	83,1	95,7	89,4	0,35	36,8	20,6	17,4	25	0,8	
13 - Maio	14/5	amarela	0,7450	61,1	66,5	119,7	177,5	80,1	90,5	85,3	0,00	62,7	4,4	8,2	25	0,7	T90; MON; IAD
14 - Maio	18/5	amarela	0,7502	52,6	72,5	158,0	208,5	82,0	94,7	88,4	0,33	38,7	23,3	13,2	26	0,6	
15 - Maio	18/5	amarela	0,7549	57,1	74,3	153,1	186,7	81,0	93,5	87,3	0,00	35,1	22,9	17,6	25	0,8	MON
16 - Maio	18/5	amarela	0,7466	62,1	72,6	160,3	224,6	80,2	91,1	85,7	0,14	55,5	9,4	9,8	25	1,9	PFE; MON; IAD
17 - Maio	17/5	incolor	0,7549	58,0	74,2	152,2	183,5	81,6	94,5	88,1	0,00	28,1	26,5	20,1	25	0,8	MON
18 - Maio	17/5	amarela	0,7527	51,2	70,3	153,9	199,5	81,7	94,5	88,1	0,30	27,9	29,9	18,1	26	1,1	MON
19 - Maio	21/5	laranja	0,7573	57,3	72,5	171,5	210,6	82,4	95,6	89,0	0,45	34,8	20,4	19,3	26	0,9	
20 - Maio	21/5	vermelha	0,7492	58,1	67,5	139,7	201,5	80,5	92,3	86,4	0,26	52,0	10,3	12,9	27	0,7	T90; MON; IAD; AEAC
21 - Maio	21/5	amarela	0,7379	55,3	71,8	146,2	193,0	81,2	92,3	86,8	0,36	52,6	4,3	16,8	27	0,7	MON; IAD; AEAC
22 - Maio	21/5	amarela	0,7571	56,1	72,9	173,7	210,0	82,2	95,4	88,8	0,42	36,2	21,4	17,1	25	0,8	
23 - Maio	25/5	amarela	0,7510	49,3	72,6	157,0	200,6	87,2	95,5	91,4	0,43	33,6	26,6	15,4	25	0,8	
24 - Maio	25/5	vermelha	0,7566	53,1	73,7	173,2	221,0	82,4	95,5	89,0	0,41	37,5	23,2	15,7	24	0,6	PFE
25 - Maio	25/5	amarela	0,7503	52,8	73,4	158,8	209,6	82,3	95,5	88,9	0,44	32,1	27,2	16,5	25	0,9	

Tabela 7. Amostras Representativas Seleccionadas e Coletadas no Mês de Junho

Mês: Junho – Amostras Representativas e Parâmetros Físico-Químicos																	
Amostras Representativas	Data	Cor	Dens.	Destilação				MON	RON	IAD	BZ	SAT	OLEF	AROM	AEAC	Res.	Carac. Reprov.
				10%	50%	90%	PFE										
1 - Junho	4/6	Laranja	0,7564	48,7	71,6	163,6	203,9	82,5	95,7	89,1	0,46	27,3	29,3	18,2	25	0,8	
2 - Junho	23/6	amarela	0,7400	61,3	66,6	113,2	172,4	80,0	89,8	84,9	0,00	68,5	1,4	7,3	23	0,8	T90; MON; IAD; AEAC
3 - Junho	23/6	verde	0,7642	58,1	74,8	160,5	197,9	83,7	96,2	90,0	0,24	40,1	9,6	25,5	25	0,9	
4 - Junho	1/6	amarela	0,7419	52,1	71,3	148,9	177,5	82,2	95,3	88,8	0,35	36,3	25,3	13,5	25	0,9	
5 - Junho	1/6	verde	0,7434	51,0	72,4	149,2	183,7	82,7	95,7	89,2	0,33	31,1	28,9	14,9	25	1	
6 - Junho	1/6	amarela	0,7539	59,6	68,6	166,9	238,7	79,5	89,9	84,7	0,16	59,9	8,7	9,0	24	1,2	PFE; MON; IAD
7 - Junho	11/6	amarela	0,7500	54,5	72,0	169,2	203,9	83,0	96,4	89,7	0,45	30,1	29,4	16,0	25	0,7	
8 - Junho	11/6	verde	0,7521	52,5	72,5	158,1	229,9	82,4	95,5	89,0	0,45	33,5	25,1	16,1	25	0,8	PFE
9 - Junho	11/6	amarela	0,7520	63,0	73,4	77,8	203,4	81,0	94,5	87,8	0,00	53,3	0,0	8,1	31	0,9	T90; MON; AEAC
10 - Junho	11/6	amarela	0,7540	53,7	72,5	166,6	270,8	82,4	95,5	89,0	0,44	32,6	26,6	15,1	25	1,2	PFE
11 - Junho	11/6	amarela	0,7492	47,9	70,1	150,8	190,4	82,4	95,5	89,0	0,43	33,6	23,4	16,0	25	0,7	
12 - Junho	2/6	amarela	0,7616	57,6	73,6	169,4	212,4	82,8	96,4	89,6	0,39	31,6	25,4	15,4	33	0,8	AEAC
13 - Junho	2/6	verde	0,7437	56,6	73,5	156,1	208,6	80,3	92,3	86,3	0,28	44,1	18,2	13,6	25	0,8	MON e IAD
14 - Junho	3/6	verde	0,7541	50,2	72,2	166,6	206,5	83,5	97,7	90,6	0,50	31,5	26,7	17,9	26	1,1	
15 - Junho	15/6	laranja	0,7484	52,5	72,5	154,4	187,3	82,0	94,5	88,3	0,31	37,7	23,4	13,7	25	1	
16 - Junho	15/6	amarela	0,7553	61,5	72,7	176,2	259,7	80,1	91,3	85,7	0,17	54,5	8,6	11,4	25	2,2	PFE; MON; IAD; Resíduo
17 - Junho	14/6	laranja	0,7538	54,6	72,6	164,8	204,6	83,1	95,7	89,4	0,36	42,0	17,6	16,4	24	0,8	
18 - Junho	18/6	amarela	0,7502	51,6	72,2	160,4	202,4	82,6	95,8	89,2	0,41	38,4	22,6	14,5	25	0,4	
19 - Junho	7/6	verde	0,7451	45,2	71,2	154,0	188,4	80,9	93,7	87,3	0,37	37,7	21,9	15,5	26	1	MON
20 - Junho	18/6	amarela	0,7522	55,3	72,8	161,8	230,6	82,0	95,0	88,5	0,39	38,2	22,0	14,5	25	1,4	PFE
21 - Junho	18/6	amarela	0,7497	51,2	71,6	153,4	199,6	82,5	95,8	89,2	0,44	35,0	24,3	14,4	28	1,1	AEAC
22 - Junho	22/6	amarela	0,7522	50,5	70,3	153,6	197,4	81,7	94,2	88,0	0,39	45,6	15,0	14,9	25	0,8	MON
23 - Junho	21/6	verde	0,7553	57,3	72,6	167,5	208,9	81,8	94,6	88,2	0,42	45,0	14,9	16,1	25	0,6	MON
24 - Junho	18/6	laranja	0,7504	51,8	71,4	151,0	211,4	80,6	93,0	86,8	0,62	45,8	18,8	10,7	26	1	MON e IAD
25 - Junho	16/6	amarela	0,7532	67,4	74,6	162,9	198,5	82,5	94,0	88,3	0,00	54,5	5,0	14,3	27	1	T10 e AEAC

Tabela 8. Amostras Representativas Seleccionadas e Coletadas no Mês de Julho

Mês: Julho – Amostras Representativas e Parâmetros Físico-Químicos																	
Amostras Representativas	Data	Cor	Dens.	Destilação				MON	RON	IAD	BZ	SAT	OLEF	AROM	AEAC	Res.	Carac. Reprov.
				10%	50%	90%	PFE										
1 - Julho	23/7	amarela	0,7707	56,5	75,3	176,6	202,3	81,7	95,6	88,7	0,00	28,7	26,5	19,7	25	0,9	MON
2 - Julho	1/7	laranja	0,7514	52,4	72,6	164,4	207,1	82,5	95,7	89,1	0,43	32,4	25,9	17,1	25	0,8	
3 - Julho	1/7	verde	0,7485	49,0	70,2	152,1	198,5	82,4	95,5	89,0	0,46	38,7	22,3	14,9	24	0,9	
4 - Julho	1/7	amarela	0,7528	54,4	74,6	149,8	197,9	82,3	95,8	89,1	0,34	37,2	22,6	10,7	35	0,9	
5 - Julho	12/7	amarela	0,7618	61,2	74,4	161,8	214,9	82,7	95,4	89,1	0,27	44,8	7,2	23,0	26	1	
6 - Julho	13/7	amarela	0,7522	50,4	71,4	158,6	239,7	82,4	95,5	89,0	0,45	34,1	26,2	14,2	25	1,2	PFE
7 - Julho	13/7	verde	0,7520	53,3	72,5	159,1	232,7	82,4	95,5	89,0	0,44	34,4	24,8	15,2	27	1,1	PFE e AEAC
8 - Julho	2/7	amarela	0,7518	63,3	68,9	142,4	236,4	79,6	90,7	85,2	0,00	58,4	6,9	7,1	29	0,9	T90; PFE; MON; IAD; AEAC
9 - Julho	2/7	laranja	0,7490	54,1	72,4	172,3	207,5	81,8	94,6	88,2	0,38	41,0	21,4	12,9	26	1,1	MON
10 - Julho	2/7	verde	0,7466	54,0	72,0	159,2	207,6	82,2	95,4	88,8	0,52	35,0	25,3	15,5	26	0,8	
11 - Julho	12/7	amarela	0,7526	55,4	72,7	161,9	232,7	82,4	95,5	89,0	0,43	35,3	24,1	15,3	26	2,6	PFE e Resíduo
12 - Julho	2/7	verde	0,7515	60,2	74,8	175,3	217,8	80,8	92,6	86,7	0,21	51,5	9,7	14,2	25	1,2	MON e IAD
13 - Julho	5/7	laranja	0,7484	45,6	69,0	148,0	195,6	82,4	95,5	89,0	0,48	33,5	26,2	15,5	25	0,9	
14 - Julho	5/7	amarela	0,7506	51,3	72,4	161,9	201,6	82,9	96,5	89,7	0,47	35,2	25,1	15,8	25	1	
15 - Julho	5/7	amarela	0,7496	46,5	72,5	166,7	188,5	81,6	94,5	88,1	0,42	37,8	21,7	16,6	25	1,1	MON
16 - Julho	19/7	amarela	0,7478	54,3	71,1	159,6	199,4	82,7	95,5	89,1	0,44	32,0	28,3	16,5	23	0,8	AEAC
17 - Julho	19/7	amarela	0,7463	55,2	74,8	191,1	259,1	80,8	92,6	86,7	0,29	46,8	17,4	11,0	25	2,1	T90; PFE; MON; IAD e Resíduo
18 - Julho	21/7	amarela	0,7690	69,0	76,7	173,4	220,5	77,4	91,7	84,6	0,00	47,1	0,0	14,1	56	1,1	T10; PFE; MON; IAD e AEAC
19 - Julho	20/7	laranja	0,7501	54,7	71,9	159,1	207,6	82,4	95,5	89,0	0,44	33,7	22,9	16,0	25	0,7	
20 - Julho	21/7	amarela	0,7473	51,3	71,2	150,4	198,4	82,5	95,7	89,1	0,45	34,8	27,2	13,0	25	0,8	
21 - Julho	21/7	amarela	0,7453	55,2	72,2	155,7	193,4	81,6	93,8	87,7	0,31	41,9	22,4	10,8	25	1,1	MON
22 - Julho	21/7	verde	0,7523	55,6	72,4	163,8	206,4	82,3	94,9	88,6	0,35	35,3	24,8	14,6	24	0,8	
23 - Julho	21/7	laranja	0,7482	52,6	72,2	157,5	201,5	82,7	95,8	89,3	0,43	29,3	29,9	14,6	25	0,9	
24 - Julho	16/7	amarela	0,7525	53,2	72,5	154,2	201,5	82,9	96,2	89,6	0,38	34,7	26,9	11,4	30	1	AEAC
25 - Julho	16/7	amarela	0,7510	52,0	73,3	156,5	194,5	82,4	95,7	89,1	0,35	32,3	24,2	17,0	25	1,3	

Tabela 9. Amostras Representativas Seleccionadas e Coletadas no Mês de Agosto

Mês: Agosto – Amostras Representativas e Parâmetros Físico-Químicos																	
Amostras Representativas	Data	Cor	Dens.	Destilação				MON	RON	IAD	BZ	SAT	OLEF	AROM	AEAC	Res.	Carac. Reprov.
				10%	50%	90%	PFE										
1 - Agosto	25/8	amarela	0,7466	52,8	71,6	157,7	207,5	82,4	95,5	89,0	0,42	33,1	25,8	15,9	25	0,9	
2 - Agosto	25/8	amarela	0,7536	58,3	74,9	166,6	233,0	82,5	95,5	89,0	0,23	40,6	15,7	11,7	35	1,2	PFE e AEAC
3 - Agosto	25/8	verde	0,7599	55,6	72,1	166,8	204,8	82,2	95,4	88,8	0,46	32,7	22,6	19,7	27	0,7	AEAC
4 - Agosto	17/8	laranja	0,7503	56,3	72,4	152,9	204,4	82,2	95,4	88,8	0,40	37,4	19,9	17,4	25	0,9	
5 - Agosto	2/8	verde	0,7521	57,3	73,7	163,1	203,9	82,1	95,3	88,7	0,37	35,5	24,5	14,0	26	0,8	
6 - Agosto	4/8	amarela	0,7556	53,4	72,2	157,9	201,3	81,7	95,4	88,8	0,32	28,5	28,0	18,1	25	0,9	MON
7 - Agosto	17/8	amarela	0,7541	57,9	74,5	164,6	202,3	83,1	96,5	89,8	0,33	34,9	22,6	13,1	32	0,6	AEAC
8 - Agosto	4/8	verde	0,7616	56,9	74,5	176,0	207,6	81,4	95,2	88,3	0,29	28,4	28,6	17,6	25	1,2	MON
9 - Agosto	17/8	amarela	0,7526	54,4	71,5	165,9	202,4	83,5	96,8	90,2	0,46	36,4	19,3	19,3	26	0,7	
10 - Agosto	3/8	verde	0,7666	62,2	75,3	150,7	196,3	84,2	97,4	90,8	0,22	34,1	14,2	26,4	25	0,7	T10; T90; MON e AEAC
11 - Agosto	3/8	amarela	0,7707	65,7	77,5	79,7	186,2	81,2	96,5	88,9	0,00	4,2	23,5	9,6	66	1,1	
12 - Agosto	16/8	amarela	0,7931	51,0	72,1	162,3	206,4	82,4	95,5	89,0	0,39	27,7	29,5	17,1	26	0,9	
13 - Agosto	16/8	verde	0,7419	59,9	75,5	156,0	198,4	83,6	96,7	90,2	0,25	41,2	9,4	23,9	26	1	
14 - Agosto	11/8	amarela	0,7517	53,9	73,0	165,5	219,7	83,1	96,6	89,9	0,42	32,8	26,8	14,9	25	1,1	
15 - Agosto	11/8	amarela	0,7528	50,2	67,5	154,5	207,7	82,7	95,9	89,3	0,37	33,5	27,4	13,5	26	1,1	
16 - Agosto	11/8	amarela	0,7510	55,5	73,5	158,2	203,6	82,7	95,5	89,1	0,35	31,2	24,9	17,2	25	0,9	
17 - Agosto	20/8	amarela	0,7499	47,2	72,2	161,6	198,5	82,2	95,4	88,8	0,44	35,6	21,8	17,3	25	0,9	
18 - Agosto	20/8	laranja	0,7514	52,4	72,3	162,2	204,6	83,4	97,2	90,3	0,45	28,4	29,5	16,8	25	0,8	
19 - Agosto	9/8	amarela	0,7525	63,5	73,6	169,3	285,7	81,4	93,0	87,2	0,00	51,5	10,0	12,4	26	2,8	PFE; MON; Res.
20 - Agosto	9/8	verde	0,7492	44,2	72,1	169,6	201,4	83,0	96,3	89,7	0,42	31,3	29,7	14,0	25	1	
21 - Agosto	9/8	verde	0,7544	54,6	74,2	157,8	203,3	83,3	96,3	89,8	0,29	39,7	16,9	18,0	26	1	
22 - Agosto	13/8	amarela	0,7522	48,5	72,3	160,9	201,3	83,2	96,8	90,0	0,40	34,6	27,2	13,2	25	1	
23 - Agosto	4/8	laranja	0,7703	63,0	76,4	78,7	192,3	79,3	94,3	86,8	0,00	42,2	0,0	16,8	57	0,9	T90; MON; IAD e AEAC
24 - Agosto	2/8	amarela	0,7516	62,4	76,7	164,0	212,9	79,8	93,1	86,5	0,00	53,9	0,0	11,6	43	1	MON; IAD; AEAC
25 - Agosto	4/8	amarela	0,7468	59,5	68,6	159,2	241,7	80,5	91,1	85,8	0,00	59,6	8,5	7,1	26	1,1	PFE; MON; IAD

Tabela 10. Amostras Representativas Seleccionadas e Coletadas no Mês de Setembro

Mês: Setembro – Amostras Representativas e Parâmetros Físico-Químicos																	
Amostras Representativas	Data	Cor	Dens.	Destilação				MON	RON	IAD	BZ	SAT	OLEF	AROM	AEAC	Res.	Carac. Reprov.
				10%	50%	90%	PFE										
1 - Setembro	8/9	verde	0,7505	56,6	73,4	156,3	196,4	82,8	95,2	89,0	0,26	46,6	9,6	18,5	25	1,1	
2 - Setembro	8/9	vermelha	0,7400	64,6	71,6	168,0	196,4	79,9	90,5	85,2	0,15	62,6	3,7	8,9	25	0,7	MON e IAD
3 - Setembro	8/9	verde	0,7567	50,6	74,2	174,4	204,5	81,7	95,3	88,5	0,44	42,8	13,3	19,4	24	0,9	MON
4 - Setembro	8/9	amarela	0,7473	59,2	71,9	135,8	196,3	82,6	96,1	89,4	0,37	51,6	2,5	13,2	39	0,6	T90 e AEAC
5 - Setembro	24/9	verde	0,7516	53,6	73,3	159,3	210,8	82,7	96,2	89,5	0,49	30,5	23,6	20,3	25	0,9	
6 - Setembro	24/9	verde	0,7514	55,8	73,5	164,4	202,6	83,4	96,9	90,2	0,53	33,2	19,9	21,5	24	1	
7 - Setembro	10/9	amarela	0,7298	56,4	63,3	153,2	177,3	80,1	90,5	85,3	0,00	62,2	3,3	9,0	26	1,1	MON e IAD
8 - Setembro	1/9	verde	0,7494	54,2	72,1	164,6	202,8	82,8	96,5	89,7	0,48	30,9	25,3	19,1	25	0,7	
9 - Setembro	1/9	amarela	0,7516	52,2	73,3	163,5	202,5	82,9	96,6	89,8	0,50	28,1	28,4	18,5	25	1,2	
10 - Setembro	1/9	verde	0,7581	58,5	74,5	151,8	203,5	84,2	96,7	90,5	0,22	40,8	8,0	26,2	26	0,9	
11 - Setembro	1/9	vermelha	0,7500	49,0	72,5	158,1	199,8	83,3	96,8	90,1	0,44	34,1	24,4	16,5	25	0,6	
12 - Setembro	15/9	amarela	0,7530	54,0	72,9	154,5	200,9	83,8	97,0	90,4	0,36	31,9	21,4	20,1	26	0,7	
13 - Setembro	15/9	amarela	0,7387	63,1	71,7	146,7	194,6	81,3	92,3	86,8	0,00	51,3	6,7	12,8	29	1,2	MON; IAD e AEAC
14 - Setembro	16/9	amarela	0,7492	47,2	69,0	148,1	191,5	82,6	96,2	89,4	0,43	32,2	25,6	17,5	24	0,6	
15 - Setembro	17/9	amarela	0,7543	56,9	74,0	170,0	214,3	82,4	95,5	89,0	0,48	31,3	27,1	16,8	24	0,9	
16 - Setembro	17/9	laranja	0,7548	55,7	73,7	159,3	202,6	83,5	96,9	90,2	0,36	29,8	25,2	18,9	25	0,9	
17 - Setembro	17/9	amarela	0,7605	57,5	74,7	173,2	209,2	82,5	96,2	89,4	0,48	33,2	21,7	20,1	25	1,3	
18 - Setembro	23/9	amarela	0,7471	54,8	72,5	160,0	201,6	82,3	94,8	88,6	0,38	43,5	14,7	15,9	25	1	
19 - Setembro	23/9	amarela	0,7566	51,5	71,5	160,9	206,5	83,1	96,6	89,9	0,52	33,5	19,4	21,1	25	1	
20 - Setembro	22/9	amarela	0,7530	57,4	73,1	158,5	201,2	83,1	96,0	89,6	0,39	38,6	15,2	21,0	24	0,9	
21 - Setembro	23/9	amarela	0,7485	62,5	73,0	173,4	268,4	80,6	92,1	86,4	0,26	56,9	2,5	15,3	25	1,5	PFE; MON; IAD
22 - Setembro	13/9	verde	0,7557	51,8	71,5	161,5	205,7	82,7	96,1	89,4	0,52	31,6	21,3	21,4	25	1	
23 - Setembro	13/9	amarela	0,7497	52,4	69,0	158,3	199,6	82,4	95,6	89,0	0,40	28,6	28,1	16,9	25	0,8	
24 - Setembro	13/9	amarela	0,7560	62,1	72,5	120,9	190,4	81,1	93,9	87,5	0,00	51,6	0,0	15,5	42	0,8	T90; MON e AEAC
25 - Setembro	21/9	vermelha	0,7497	53,1	73,4	160,2	207,9	82,2	95,4	88,8	0,45	29,7	27,3	17,7	24	0,7	

Analisando detalhadamente o banco de dados das amostras de gasolinas representativas, pode ser observada a proporção equilibrada nas suas características de qualidade, resultado este típico de uma seleção bem realizada. Resumindo, 79 amostras representativas selecionadas, ou seja, aproximadamente 53% do total de amostras, apresentaram características de qualidade adequadas segundo a Resolução ANP n° 309, sendo, portanto, amostras “conformes”. Por outro lado, 71 amostras representativas selecionadas, ou seja, aproximadamente 47% do total apresentaram algumas características de reprovação em sua qualidade, sendo portanto classificadas como amostras “não conformes”, segundo a Resolução ANP n° 309 (**Figura 17**). Do total de amostras representativas não conformes, 35 amostras (aproximadamente 50%), apresentaram somente um parâmetro físico-químico, como característica de reprovação (**Figura 18**). Dentre os parâmetros mais abundantes estão o MON, a % v/v de AEAC e o IAD (**Figura 19**).

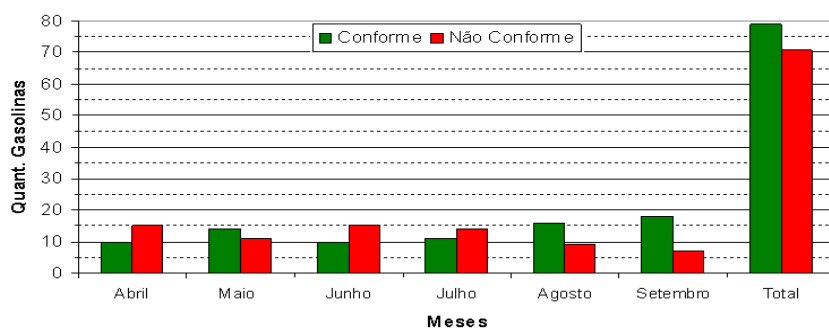


Figura 17. Quantidades mensais de gasolinas selecionadas de acordo com sua característica de qualidade.

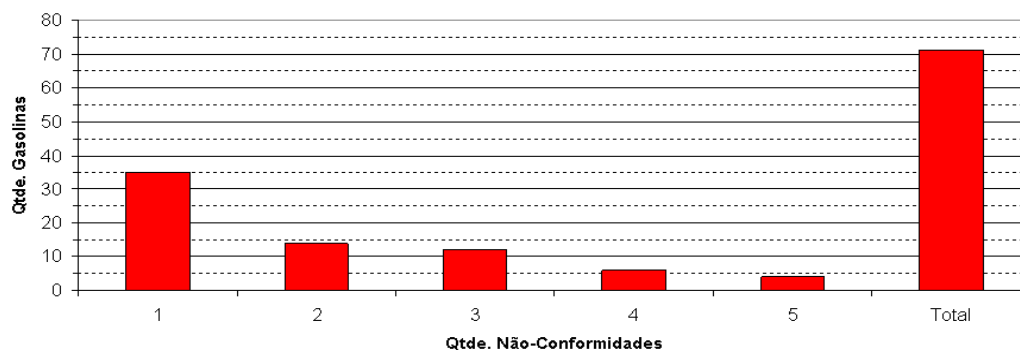


Figura 18. Quantidade de parâmetros não conformes presentes nas gasolinas representativas selecionadas.

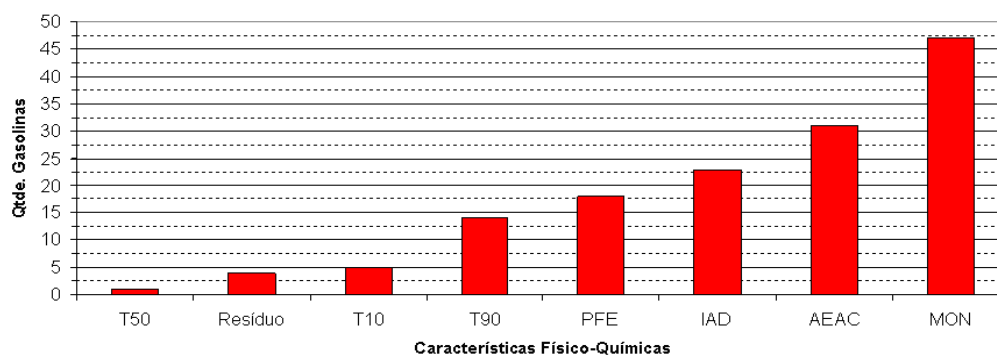


Figura 19. Parâmetros físico-químicos não conformes mais abundantes presentes nas gasolinas selecionadas.

5.2. Amostra mais Complexa

A partir do lote de 150 amostras representativas selecionadas por análise exploratória (HCA) foi possível determinar a amostra mais complexa (23 - Abril), ou seja, a que apresentou maior número de picos cromatográficos, conforme detalhado no Item 4.5.

5.3. Condições das Análises Espectroscópicas de RMN ^1H e ^{13}C

O planejamento para otimização das condições espectroscópicas de RMN ^1H e ^{13}C consistiu em manter o volume de solvente fixo (600 μL) e ajustar o volume de gasolina e o tempo de aquisição, num total de seis experimentos. O solvente usado neste planejamento foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3), por ser um solvente inerte, apolar, de baixo ponto de ebulição e barato. Além disso, os sinais do CHCl_3 , pequenos e finos, raramente interferem nos espectros obtidos.

Para aquisição dos dados de RMN ^1H , o volume de gasolina variou entre 10 e 50 μL e o tempo de aquisição entre 1 e 3 min, enquanto para RMN ^{13}C , o volume de gasolina variou entre 50 e 250 μL e o tempo de aquisição entre 10 e 30 min. As resoluções espectrais foram calculadas através da razão sinal/ruído e os deslocamentos químicos foram referenciados em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal CHCl_3 δ 7,26, no caso de RMN ^1H e δ 77,0, no caso de RMN ^{13}C .

Durante o planejamento, o primeiro passo foi otimizar o volume de amostra, mantendo o mesmo tempo de aquisição. Neste caso, foi verificado que o aumento da quantidade de amostra acarreta um aumento na resolução espectral (**Tabela 11**). Isto ocorreu devido ao aumento significativo do ruído da linha base durante o tempo de aquisição (ver **Figura 20** e **Figura 21**). Portanto, na RMN ^1H , foi definido 30 μL como melhor volume de amostra, enquanto na RMN ^{13}C , definimos 200 μL .

Tabela 11. Razão sinal/ruído obtida nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C na otimização do volume de amostra.

Amostra Complexa	RMN ^1H		RMN ^{13}C	
	Volume	Razão Sinal/Ruído	Volume	Razão Sinal/Ruído
23 – Abril	10 μL	1361,1	50 μL	96,5
	30 μL	3233,7	150 μL	595,4
	50 μL	3663,1	250 μL	1224,8

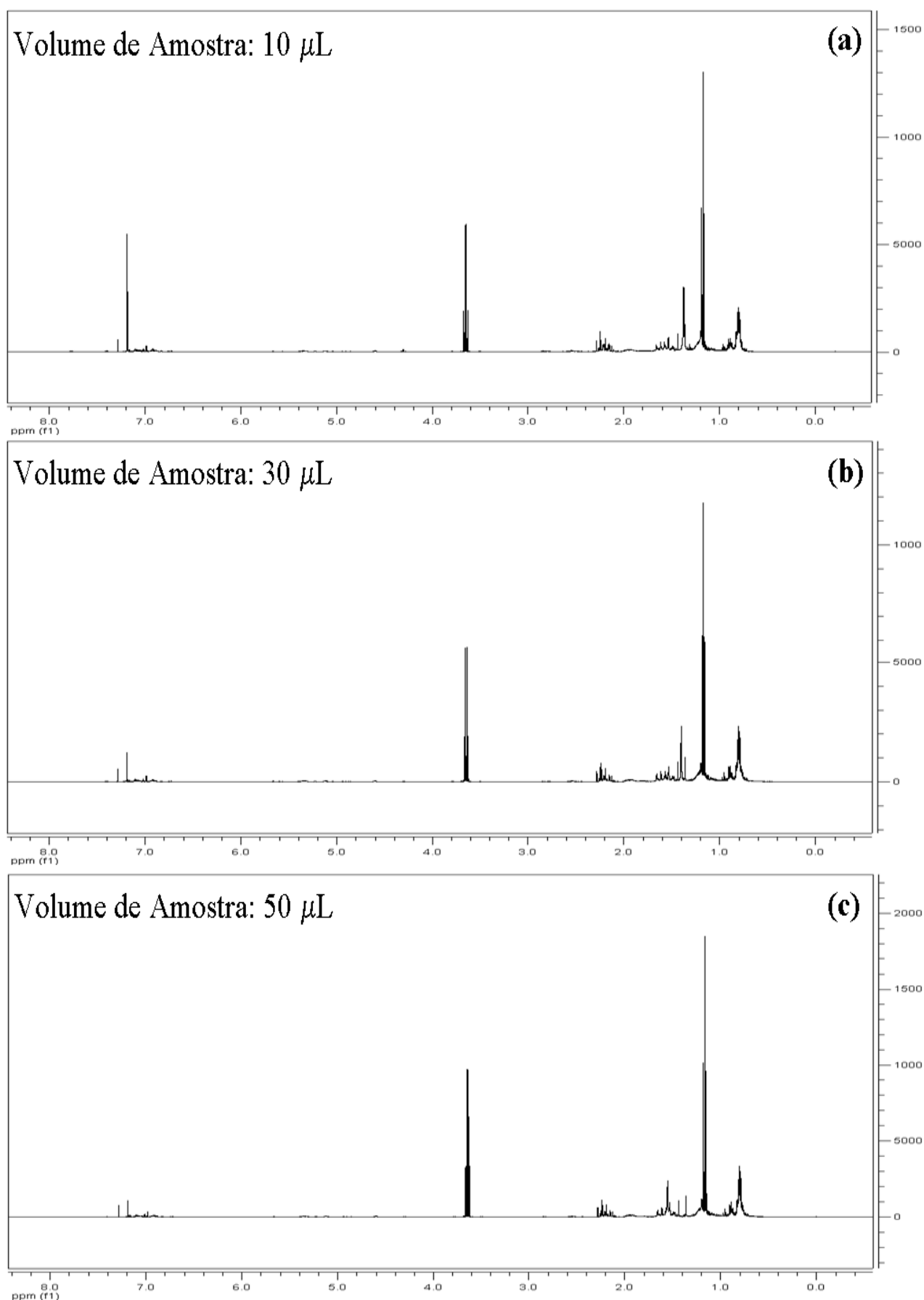


Figura 20. Perfis espectrais de RMN ^1H a 500MHz em CDCl_3 obtidos variando o volume de amostra de gasolina mais complexa (23 – Abril): (a) 10 μL , (b) 30 μL e (c) 50 μL .

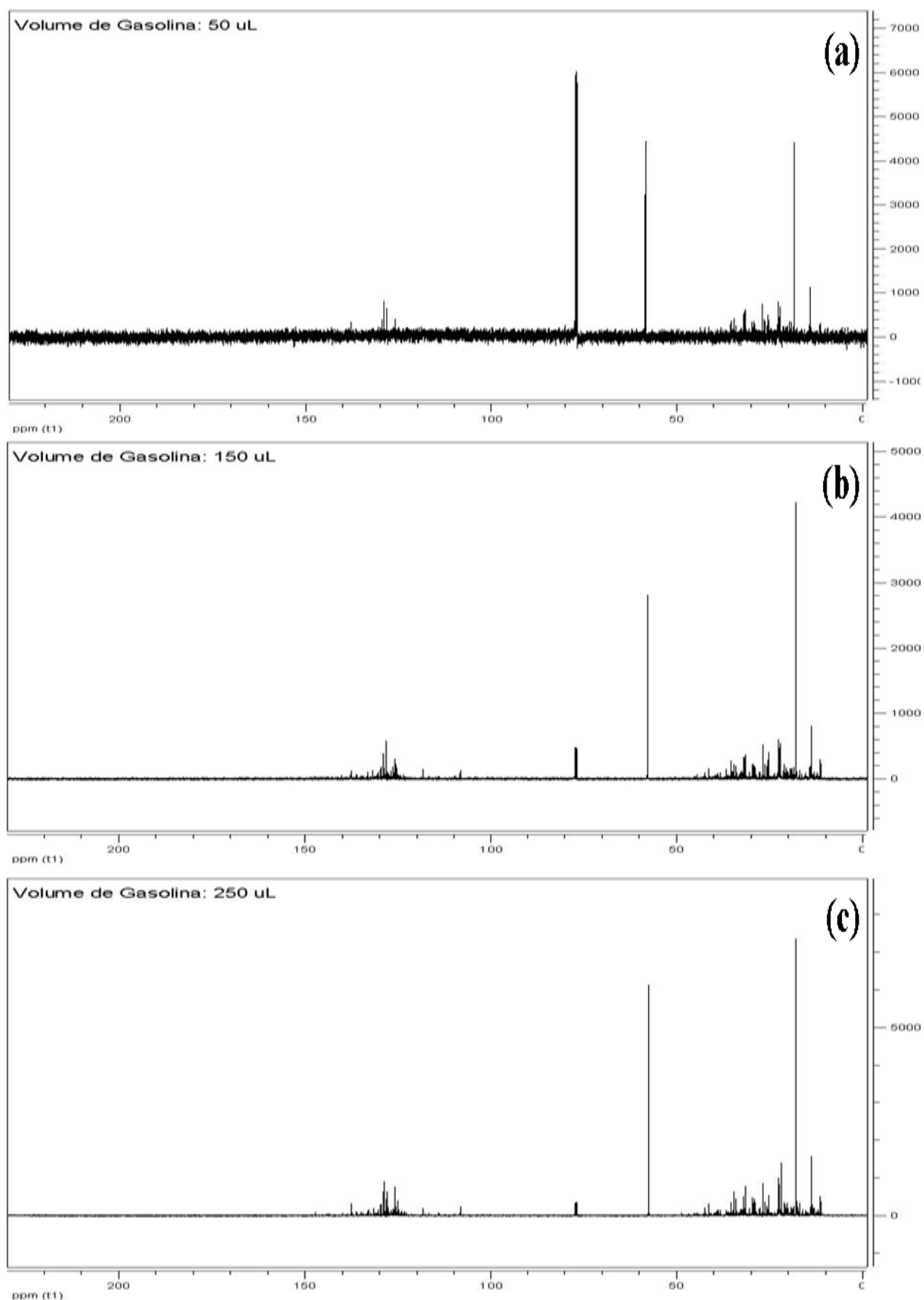


Figura 21. Perfis espectrais de RMN ^{13}C a 125MHz em CDCl_3 obtidos variando o volume de amostra de gasolina mais complexa (23 – Abril): (a) 50 μL , (b) 150 μL e (c) 250 μL .

Seguindo o planejamento, o próximo passo foi otimizar o tempo de aquisição dos espectros, visando agilizar o processo de análise, o que é recomendado em aplicações de rotina. Mantendo-se o mesmo volume de amostra, foi verificado variando o tempo de aquisição, as razões sinal ruído dos perfis espectrais apresentaram valores aceitáveis (**Tabela 12**). Esta observação pode ser visualizada na **Figura 22**. Devido a alta produtividade desejada em análises de rotina, na RMN ^1H , definimos 2 min como tempo ideal de aquisição, enquanto na RMN ^{13}C , definimos 10 min.

Tabela 12. Razão sinal/ruído obtida nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C na otimização do tempo de aquisição.

Amostra Complexa	Volume de Amostra	RMN ^1H		Volume de Amostra	RMN ^{13}C	
		Tempo de Aquisição	Razão Sinal/Ruído		Tempo de Aquisição	Razão Sinal/Ruído
23 – Abril	30 μL	1 min	2946,9	200 μL	10 min	264,8
		2 min	4093,1		20 min	368,1
		3 min	4911,7		30 min	444,2

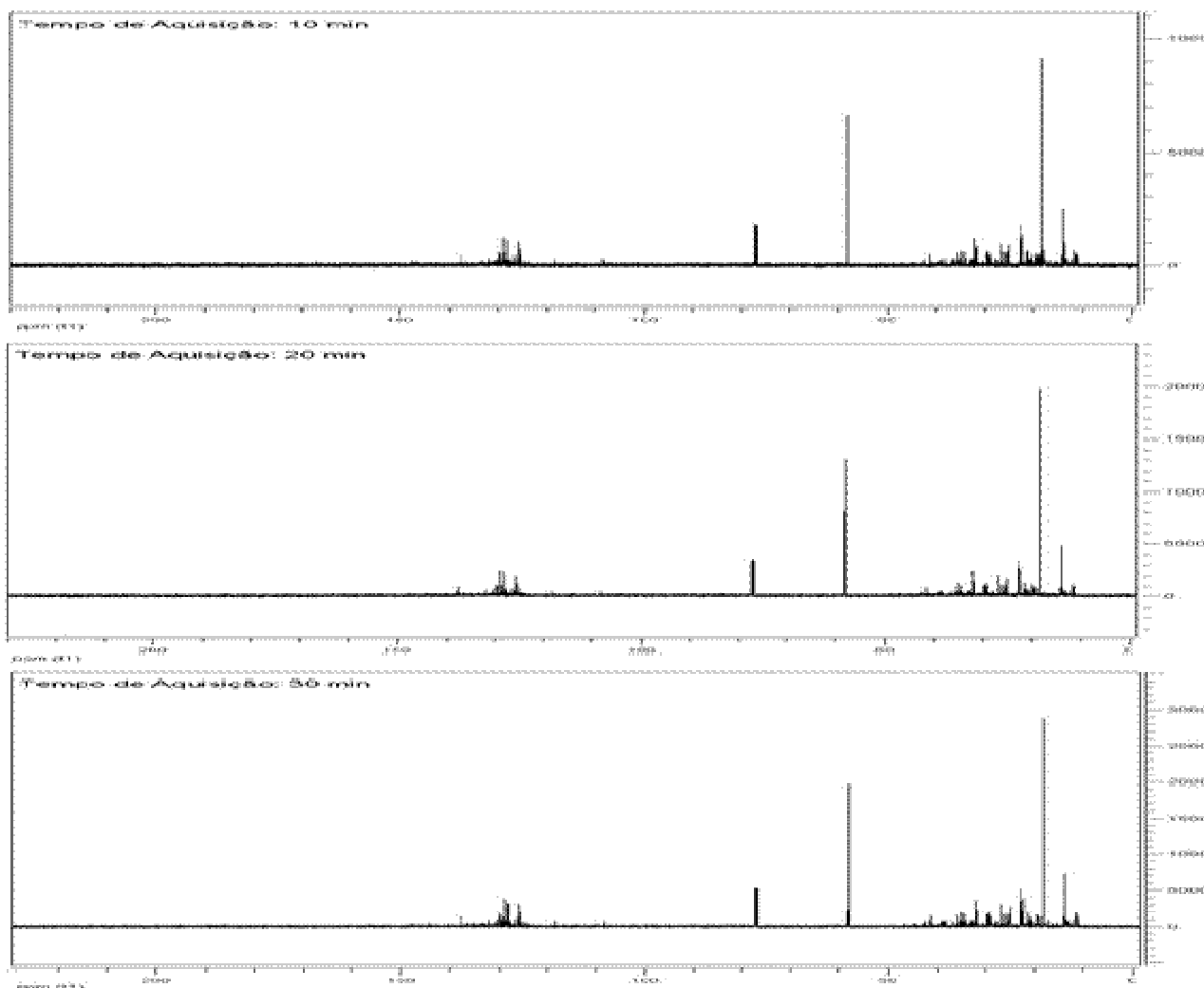


Figura 22. Perfis espectrais de RMN ^{13}C a 125MHz em CDCl_3 obtidos variando o tempo de aquisição:

(a) 10 min, (b) 20 min e (c) 30 min.

Finalmente, após definidas as melhores condições de análise: a) para RMN ^1H : 30 μL , como volume de amostra e 2 min, como tempo de aquisição e b) para RMN ^{13}C : 200 μL , como volume de amostra e 10 min, como tempo de aquisição; foram realizados os experimentos em todas as amostras representativas selecionadas.

5.4. Perfis Espectrais de RMN ^1H e ^{13}C das Gasolinas Representativas

Após a otimização das condições analíticas de RMN ^1H e ^{13}C , foi possível analisar todas as amostras representativas selecionadas por HCA. Com o propósito de ilustrar a complexidade do sistema investigado, perfis espectrais típicos, ou *fingerprintings*, de RMN ^1H (**Figura 23**) e RMN ^{13}C (**Figura 24**) sobrepostos, das amostras de gasolinas representativas são apresentados. As figuras ilustram também todas as intensidades espectrais usadas na construção do banco de dados dos *fingerprintings* espectrais das gasolinas comerciais representativas selecionadas por HCA.

Todos os perfis espectroscópicos são muito similares, pois o processo de refino petroquímico é o mesmo. Fica claro que, uma inspeção visual destes perfis não será eficiente na identificação da não conformidade presente nas amostras. Sendo assim uma tentativa de distinguir estas não conformidades requer a aplicação de ferramentas quimiométricas de classificação e uma quantidade alta de variáveis, neste caso, as intensidades dos sinais espectroscópicos.

Em geral, no caso de RMN ^1H , classes de compostos (não substâncias individuais) estão associadas a regiões espectrais específicas. Por exemplo, compostos aromáticos podem ser associados com sinais na região entre 6,0 e 8,5 ppm, enquanto a região entre 0,5 e 2,0 ppm contém sinais, principalmente, de alcanos e cicloalcanos. Os deslocamentos químicos para RMN ^{13}C seguem os mesmos princípios, embora as regiões espectrais dos deslocamentos químicos são muito maiores, geralmente, multiplicadas por um fator 20, ou seja, compostos aromáticos estão associados a sinais na região entre 100 e 170 ppm, enquanto os alcanos e cicloalcanos contém sinais na região entre 10 e 50 ppm.⁹³ Tabelas e figuras que ilustram as faixas aproximadas dos deslocamentos químicos para RMN ^1H e ^{13}C estão disponíveis na literatura.⁹³

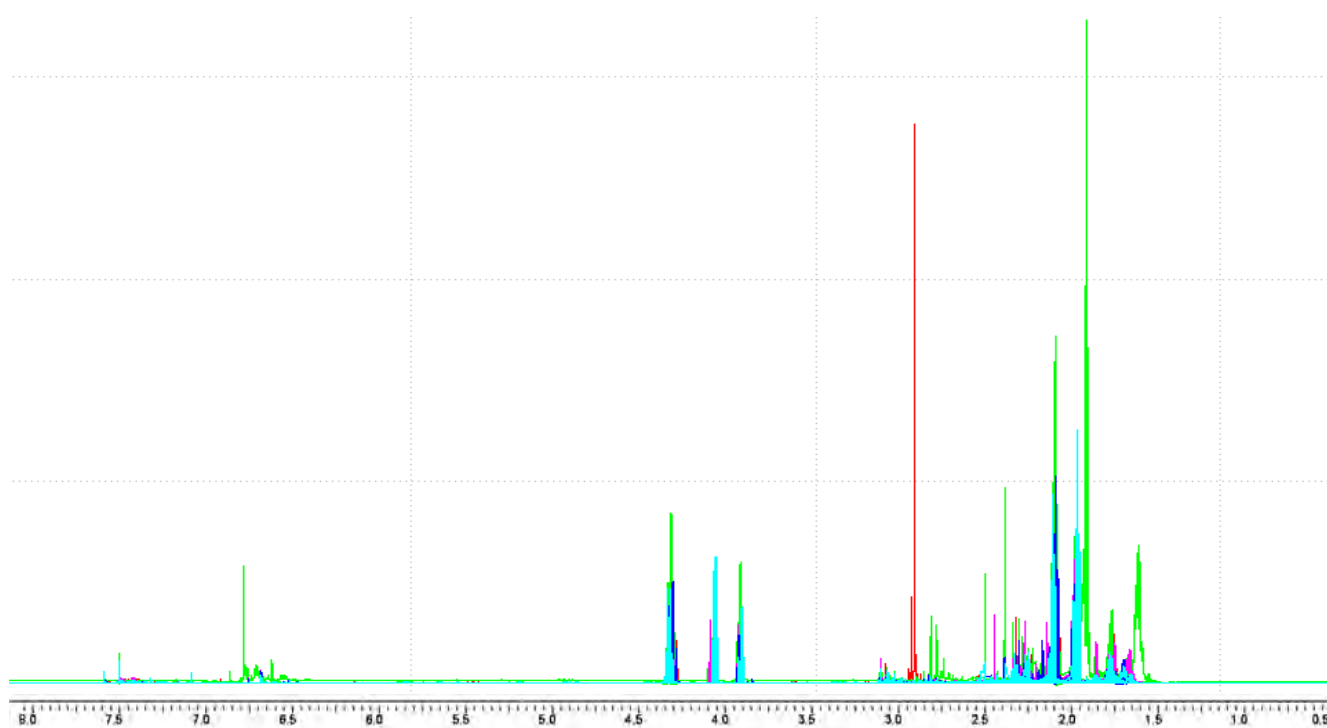


Figura 23. Espectros típicos de RMN ^1H (500MHz em CDCl_3) sobrepostos, das 150 amostras de gasolinas comerciais representativas selecionadas por HCA.

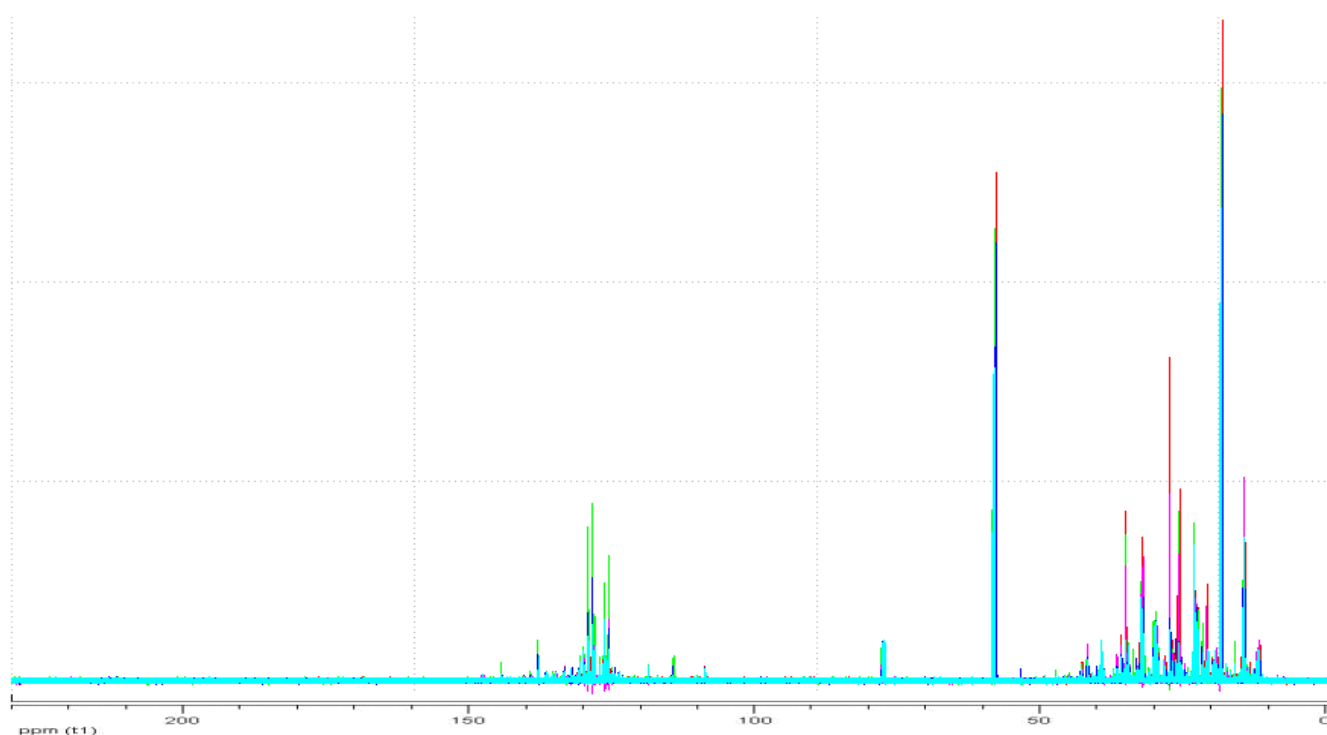


Figura 24. Espectros típicos de RMN ^{13}C (125MHz em CDCl_3) sobrepostos, das 150 amostras de gasolinas comerciais representativas selecionadas por HCA.

5.5. Banco de Dados dos Perfis Espectrais das Gasolinas Comerciais Representativas Seleccionadas por HCA

O banco de dados, na realização da análise quimiométrica SIMCA de reconhecimento de padrões e de método PLS de regressões por mínimos quadrados parciais, foi baseado nas intensidades dos sinais presentes nos perfis espectrais de RMN ^1H (**Figura 23**) e RMN ^{13}C (**Figura 24**) das amostras de gasolinas representativas seleccionadas por HCA e nos seus respectivos deslocamentos químicos.

Na análise SIMCA de reconhecimento de padrões, o banco de dados provenientes destes perfis espectrais foi analisado através do software Pirouette 3.11 como uma matriz de dados $32768 \times 150 \times 1$, representando as 32768 variáveis independentes (intensidades espectrais), as 150 amostras representativas seleccionadas (79 amostras conformes e 71 amostras não conformes) e 1 classe de supervisão (característica de qualidade proveniente dos parâmetros físico-químicos estabelecidos segundo a Resolução ANP n°. 309).

No método PLS de regressões por mínimos quadrados parciais, o banco de dados provenientes destes perfis espectrais foi analisado através do software Pirouette 3.11 como uma matriz de dados $32768 \times 150 \times 15$, representando as 32768 variáveis independentes (intensidades espectrais), as 150 amostras representativas seleccionadas (79 amostras conformes e 71 amostras não conformes) e 15 variáveis dependentes (parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução n°. 309: temperatura equivalentes a 10, 50 e 90% de volume destilado, ponto final de evaporação, resíduo, número octano motor, número octano pesquisa, índice antidetonante, densidade relativa e porcentagens de álcool etílico anidro, benzeno, saturados, olefinas, naftênicos e aromáticos).

Em ambas análises, os perfis espectrais de 100 amostras representativas de gasolina foram usados no conjunto de treinamento, das quais 54 eram conformes e 46 não conformes. As 50 amostras representativas restantes, sendo 25 conformes e 25 não conformes, formaram o conjunto de previsão. A seleção das amostras presentes no conjunto de calibração e previsão foi realizada através da análise exploratória quimiométrica (HCA) das 150 amostras representativas (**Figura 25**). As condições utilizadas na análise quimiométrica exploratória (HCA) para seleção dos conjuntos foram semelhantes às utilizadas na seleção das amostras representativas, ou seja, préprocessamento autoescalado, distância euclidiana e técnica de agrupamento incremental.

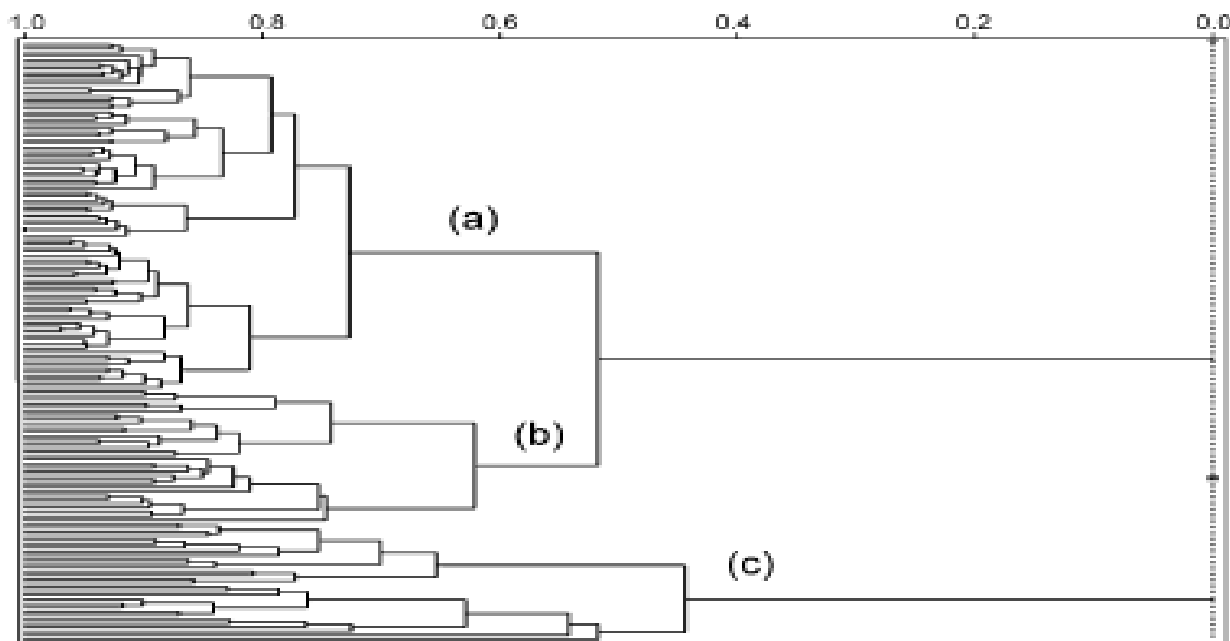


Figura 25. Dendrograma para seleção das 50 amostras representativas presentes no conjunto de previsão:

(a) 32 amostras, (b) 10 amostras e (c) 8 amostras.

5.6. *Análise Quimiométrica SIMCA de Reconhecimento de Padrões Supervisionado (Soft Independent Modeling of Class Analogy)*

A análise SIMCA de reconhecimento de padrões supervisionado foi selecionada, pois permite a classificação de uma amostra desconhecida baseado em regras definidas em um conjunto de treinamento. O SIMCA foi primeiramente conduzido no conjunto de calibração para avaliar a possibilidade de classificação das gasolinas e, posteriormente, no conjunto de previsão para avaliar se o modelo classificava novas amostras corretamente. Vários foram os tipos de pré-processamentos (autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e escalado pela variância) e transformações matemáticas (primeira e segunda derivada, logarítmica e normalizada) utilizados nesta classificação, porém foi mantido um índice de confiança de 95%, de forma a obter a melhor correlação possível.

5.6.1. Classificação e Previsão da Qualidade por SIMCA dos perfis de RMN ^1H

No conjunto de treinamento dos perfis espectrais de RMN ^1H , três componentes principais descreveram 90% da variabilidade do conjunto de dados. A maior porcentagem de amostras classificadas corretamente no conjunto de treinamento foi obtida usando dados autoescalados e transformados por 1ª derivada. Pode ser observado pela inspeção visual da **Figura 26**, que o tipo de processamento e transformação utilizados apresentaram a melhor tendência na formação dos agrupamentos, dentre todas as combinações de métodos possíveis.

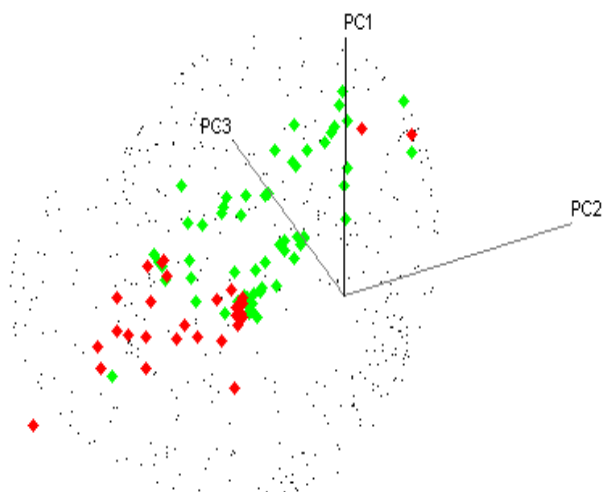


Figura 26. Projeção 3D das classes dos perfis espectrais de RMN ^1H das amostras no gráfico de scores.

Nota: Pontos verdes e vermelhos representam a classe conforme e não conforme, respectivamente.

A classificação do conjunto de calibração (**Figura 27**), após processo de validação cruzada *leave-one-out*, mostrou que 94% das amostras presentes são classificadas corretamente em comparação com a qualidade obtida através dos parâmetros físico-químicos (Resolução ANP n°. 309¹), exceto para seis amostras (20 – Abril, 24 – Abril, 11 – Maio, 10 – Junho, 23 – Junho e 11 – Julho). Destas, cinco amostras (20 – Abril, 24 – Abril, 10 – Junho, 23 – Junho e 11 – Julho), previamente classificadas como não conformes pelos parâmetros estabelecidos pela Resolução, foram classificadas por SIMCA como conformes. Entretanto uma amostra (11 – Maio) classificada previamente como conforme, foi classificada como não conforme por SIMCA (**Tabela 13**). Os parâmetros, fora das especificações da Resolução ANP n° 309¹, nas amostras classificadas de forma distinta são PFE, MON e resíduo.

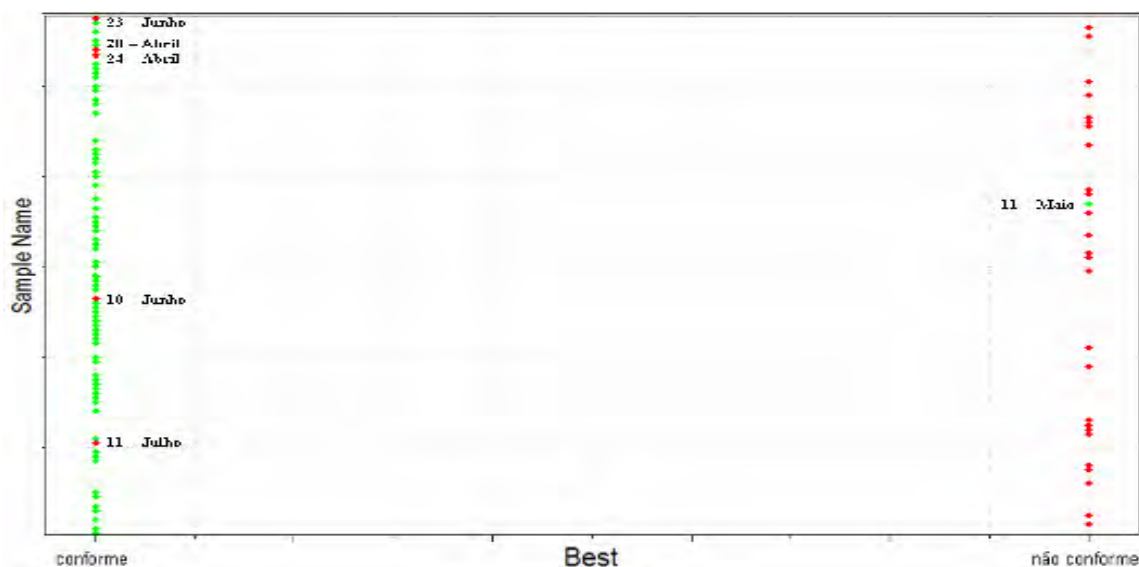


Figura 27. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n°. 309¹, dos perfis espectrais de RMN ^1H de 100 amostras de gasolinas do conjunto de calibração após análise SIMCA.

Tabela 13. Parâmetros, fora das especificações da Resolução ANP n° 309¹ (em destaque), das amostras de gasolinas presentes no conjunto de calibração classificadas equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ¹H.

Amostra	Densidade	Destilação				MON	RON	IAD	Benz.	Sat.	Olef.	Arom.	AEAC	Res.
		10%	50%	90%	PFE									
Amostras em Conformidade por SIMCA														
20 – Abril	0,7572	61,4	74,7	176,4	202,6	81,2	93,6	87,4	0,25	44,8	15	13,9	26	1,2
24 – Abril	0,7560	58,5	73,0	172,7	210,6	81,8	94,6	88,2	0,40	44,5	16,5	14,7	25	0,9
10 – Junho	0,7540	53,7	72,5	166,6	270,8	82,4	95,5	89,0	0,40	32,6	26,6	15,1	25	1,2
23 – Junho	0,7553	57,3	72,6	167,5	208,9	81,8	94,6	88,2	0,40	45,0	14,9	16,1	24	0,6
11 – Julho	0,7526	55,4	72,7	161,9	232,7	82,4	95,5	89,0	0,43	35,3	24,1	15,3	26	2,6
Amostras em Não Conformidade por SIMCA														
11 – Maio	0,7379	52,6	71,5	153,3	200,8	82,5	95,3	88,9	0,48	39,1	20,1	15,9	26	0,9

Após otimizado o modelo SIMCA RMN ¹H com o conjunto de calibração, foi procedida a previsão de amostras externas de um conjunto, conhecido também como conjunto de previsão ou conjunto teste, composto por 25 amostras conformes e 25 não conformes (**Figura 28**). Das amostras presentes neste conjunto, 86% foram classificadas corretamente, ou seja, sete amostras (14 – Abril, 3 – Maio, 5 – Maio, 10 – Maio, 20 – Junho, 6 – Agosto e 8 – Agosto) estão discordantes com relação a qualidade obtida através dos parâmetros físico-químicos (Resolução ANP n°. 309¹), das quais seis amostras (14 – Abril, 3 – Maio, 10 – Maio, 20 – Junho, 6 – Agosto e 8 – Agosto) estão classificadas como conformes e uma (5 – Maio) como não conforme (**Tabela 14**). Os parâmetros, fora das especificações da Resolução ANP n° 309¹, nas amostras classificadas de forma distinta são AEAC, MON, PFE e T90%.

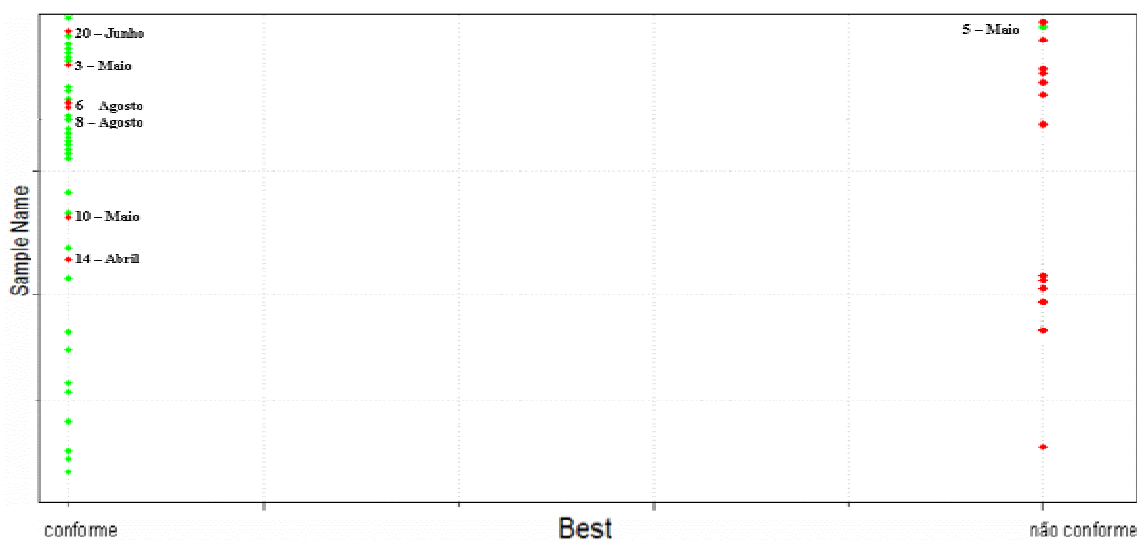


Figura 28. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n°. 309¹, dos perfis espectrais de RMN ¹H de 50 amostras externas de gasolinas do conjunto de previsão após análise SIMCA.

Tabela 14. Parâmetros, fora das especificações da Resolução ANP nº 309¹ (em destaque), das amostras de gasolinas presentes no conjunto de previsão classificadas equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ¹H.

Amostra	Densidade	Destilação				MON	RON	IAD	Benz.	Sat.	Olef.	Arom.	AEAC	Res.
		10%	50%	90%	PFE									
Amostras em Conformidade por SIMCA														
14 – Abril	0,7465	52,2	72,5	171,3	203,7	81,9	94,4	88,2	0,42	41,4	18,9	16	24	1,0
3 – Maio	0,7527	54,0	73,8	160,1	204,0	83,2	96,7	90,0	0,45	32,7	25,9	14,1	28	0,7
10 – Maio	0,7581	56,1	74,8	134,8	194,7	80,9	94,6	87,8	0,32	55,2	0	10,4	44	0,7
20 – Junho	0,7522	55,3	72,8	161,8	230,6	82,0	95,0	88,5	0,39	38,2	22	14,5	25	1,4
6 – Agosto	0,7556	53,4	72,2	157,9	201,3	81,7	95,4	88,8	0,32	28,5	28	18,1	25	0,9
8 – Agosto	0,7616	56,9	74,5	176,0	207,6	81,4	95,2	88,3	0,29	28,4	28,6	17,6	25	1,2
Amostras em Não Conformidade por SIMCA														
5 – Maio	0,7472	55,1	72,3	153,4	189,9	82,8	95,5	89,2	0,37	34,6	24,6	16	25	0,7

Quando avaliados os valores estabelecidos pela Resolução ANP nº 309¹, verificamos que os resultados de MON com valores entre 81,4 e 81,9 são discutíveis^{79,80}, pois estão próximos aos limites estabelecidos, neste caso, limite mínimo de 82,0. Os valores obtidos segundo os métodos oficiais da Resolução ANP nº. 309¹, como mostrados, estão dentro do limite de confiabilidade do método, restando apenas às amostras com teor de AEAC, PFE e T90%. Portanto, elevando para 92% o número de acertos na caracterização da conformidade das gasolinas no conjunto de previsão.

Resumidamente, a sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ¹H no conjunto de treinamento e no conjunto de previsão, calculada pela razão percentual entre a soma dos valores previstos vs reais, foi de 94% e 92%, respectivamente (**Tabela 15 e 16**).

Tabela 15. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ¹H no conjunto de treinamento com validação cruzada.

<i>Conjunto de Treinamento com Validação Cruzada Leave-One-Out</i>			
<i>Valor Real</i>	<i>Conforme</i>	<i>Não Conforme</i>	<i>Total de Amostras</i>
Conforme	53	1	54
Não Conforme	5	41	46
<i>Amostras Classificadas</i>	53	41	<i>94 / 100</i>
<i>Sensibilidade (%)</i>	<i>94,0%</i>		

Tabela 16. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ¹H no conjunto de previsão ou conjunto teste.

<i>Conjunto de Previsão ou Conjunto Teste</i>			
<i>Valor Real</i>	<i>Conforme</i>	<i>Não Conforme</i>	<i>Total de Amostras</i>
Conforme	24	1	25
Não Conforme	3	22	25
<i>Amostras Classificadas</i>	24	22	<i>46 / 50</i>
<i>Sensibilidade (%)</i>	<i>92,0%</i>		

5.6.2. Classificação e Previsão da Qualidade por SIMCA dos perfis de RMN ^{13}C

No conjunto de treinamento dos perfis espectrais de RMN ^{13}C , seis componentes principais descreveram 70% da variabilidade do conjunto de dados. A maior porcentagem de amostras classificadas corretamente no conjunto de treinamento foi obtida usando dados autoescalados e transformados logaritmicamente. Pode ser observado pela inspeção visual da **Figura 29**, que este tipo de processamento e transformação apresentou a melhor tendência na formação dos agrupamentos, dentre todas as combinações de métodos possíveis.

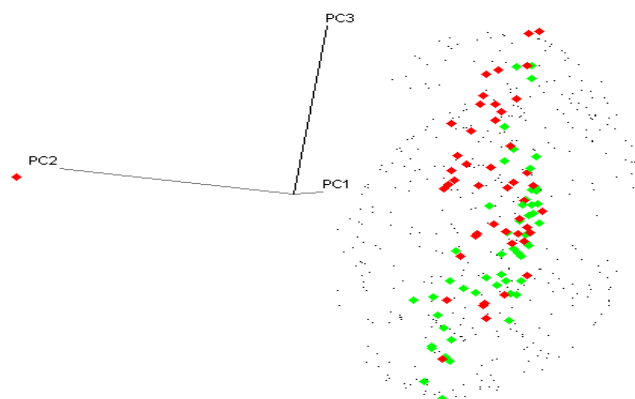


Figura 29. Projeção 3D das classes dos perfis espectrais de RMN ^{13}C das amostras no gráfico de scores.

Nota: Pontos verdes e vermelhos representam a classe conforme e não conforme, respectivamente.

A classificação do conjunto de calibração (**Figura 30**), após processo de validação cruzada *leave-one-out*, mostrou que 99% das amostras presentes são classificadas corretamente em comparação com a qualidade obtida através dos parâmetros físico-químicos (Resolução ANP n.º. 309¹), exceto uma amostra (13 – Abril). Esta amostra, previamente classificada como não conforme pelos parâmetros estabelecidos pela Resolução, foi classificada por SIMCA como conforme (**Tabela 17**). O parâmetro, fora da especificação da Resolução ANP n.º 309¹, nesta amostra é o AEAC.

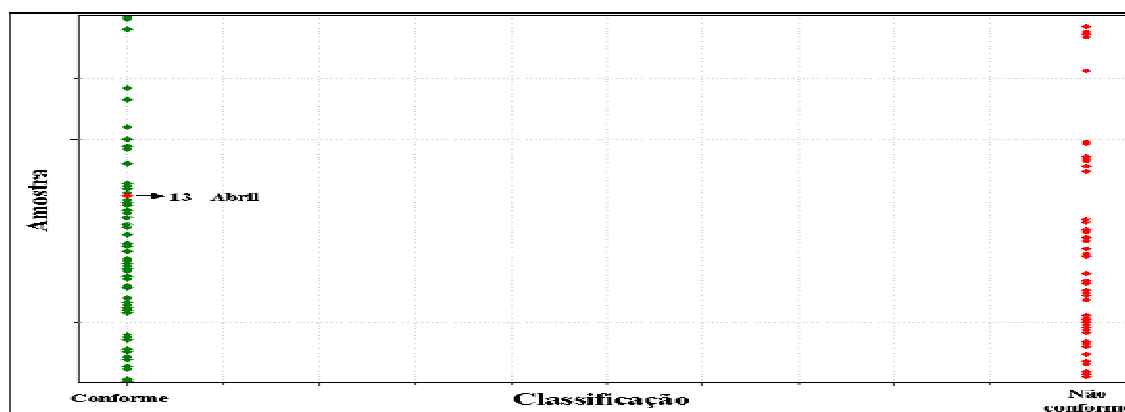


Figura 30. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n.º. 309¹, dos perfis espectrais de RMN ^{13}C de 100 amostras de gasolinas do conjunto de calibração após análise SIMCA.

Tabela 17. Parâmetro, fora da especificação da Resolução ANP n° 309¹ (em destaque), da amostra de gasolina presente no conjunto de calibração classificada equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ¹³C.

Amostra	Densidade	Destilação				MON	RON	IAD	Benz.	Sat.	Olef.	Arom.	AEAC	Res.
		10%	50%	90%	PFE									
Amostras em Conformidade por SIMCA														
13 – Abril	0,7558	55,0	73,2	151,8	199,8	83,5	97,3	90,4	0,40	38,1	16,9	13,7	35	0,9

Após otimizado o modelo SIMCA RMN ¹³C com o conjunto de calibração, foi procedida a previsão de amostras externas de um conjunto, conhecido também como conjunto de previsão ou conjunto teste, composto por 25 amostras conformes e 25 não conformes (**Figura 31**). Das amostras presentes neste conjunto, 84% foram classificadas corretamente, ou seja, oito amostras (19 – Abril, 1 – Maio, 24 – Maio, 15 – Junho, 21 – Junho, 22 – Junho, 19 – Julho e 21 – Julho) estão discordantes com relação a qualidade obtida através dos parâmetros físico-químicos (Resolução ANP n° 309¹), das quais cinco amostras (1 – Maio, 24 – Maio, 21 – Junho, 22 – Junho e 21 – Julho) estão classificadas como conformes e três (19 – Abril, 15 – Junho e 19 – Julho) como não conforme (**Tabela 18**). Os parâmetros, fora das especificações da Resolução ANP n° 309¹, nas amostras classificadas de forma distinta são AEAC, MON e PFE.

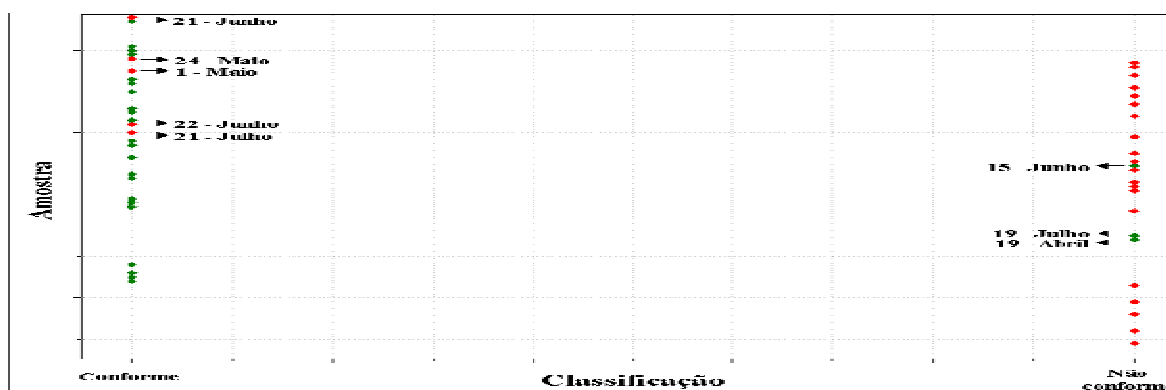


Figura 31. Classificação, de acordo com a qualidade estabelecida pela Resolução ANP n° 309¹, dos perfis espectrais de RMN ¹³C de 50 amostras externas de gasolinas do conjunto de previsão após análise SIMCA.

Tabela 18. Parâmetros, fora das especificações da Resolução ANP n° 309¹ (em destaque), das amostras de gasolinas presentes no conjunto de previsão classificadas equivocadamente pela modelagem SIMCA RMN ¹³C.

Amostra	Densidade	Destilação				MON	RON	IAD	Benz.	Sat.	Olef.	Arom.	AEAC	Res.
		10%	50%	90%	PFE									
Amostras em Conformidade por SIMCA														
1 – Maio	0,7567	63,2	74,9	161,4	195,9	81,3	93,6	87,5	0,17	47,7	9,0	18,2	26	1,0
24 – Maio	0,7566	53,1	73,7	173,2	221,0	82,4	95,5	89,0	0,41	37,5	23,2	15,7	24	0,6
21 – Junho	0,7497	51,2	71,6	153,4	199,6	82,5	95,8	89,2	0,44	35,0	24,3	14,4	28	1,1
22 – Junho	0,7522	50,5	70,3	153,6	197,4	81,7	94,2	88,0	0,39	45,6	15,0	14,9	25	0,8
21 – Julho	0,7453	55,2	72,2	155,7	193,4	81,6	93,8	87,7	0,31	41,9	22,4	10,8	25	1,1
Amostras em Não Conformidade por SIMCA														
19 – Abril	0,7447	49,2	71,4	151,2	197,6	82,2	95,4	88,8	0,47	33,2	25,6	15,6	25	0,9
15 – Junho	0,7484	52,5	72,5	154,4	187,3	82,0	94,5	88,3	0,31	37,7	23,4	13,7	25	1,0
19 – Julho	0,7501	54,7	71,9	159,1	207,6	82,4	95,5	89,0	0,44	33,7	22,9	16	25	0,7

Quando avaliados os valores estabelecidos pela Resolução ANP n° 309¹, verificamos que os resultados de MON (valores entre 81,3 e 81,9) e PFE (temperatura de 221 °C), são discutíveis^{69,79,80}, pois estão próximos aos limites estabelecidos; neste caso, limite mínimo de 82,0 para MON e limite máximo de 220 °C para PFE. Os valores obtidos segundo os métodos oficiais da Resolução ANP n°. 309¹, como mostrados, estão dentro do limite de confiabilidade do método, restando apenas às amostras com teor de AEAC. Portanto, elevando para 92% o número de acertos na caracterização da conformidade das gasolinas no conjunto de previsão.

Resumidamente, a sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ¹³C no conjunto de treinamento e no conjunto de previsão, calculada pela razão percentual entre a soma dos valores previstos vs reais, foi de 99% e 92%, respectivamente (**Tabela 19 e 20**).

Tabela 19. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ¹³C no conjunto de treinamento com validação cruzada.

<i>Conjunto de Treinamento com Validação Cruzada Leave-One-Out</i>			
<i>Valor Real</i>	<i>Conforme</i>	<i>Não Conforme</i>	<i>Total de Amostras</i>
Conforme	54	0	54
Não Conforme	1	45	46
<i>Amostras Classificadas</i>	54	45	<i>99 / 100</i>
<i>Sensibilidade (%)</i>	<i>99,0%</i>		

Tabela 20. Sensibilidade do algoritmo SIMCA-RMN ¹³C no conjunto de previsão ou conjunto teste.

<i>Conjunto de Previsão ou Conjunto Teste</i>			
<i>Valor Real</i>	<i>Conforme</i>	<i>Não Conforme</i>	<i>Total de Amostras</i>
Conforme	22	3	25
Não Conforme	1	24	25
<i>Amostras Classificadas</i>	22	24	<i>46 / 50</i>
<i>Sensibilidade (%)</i>	<i>92,0%</i>		

5.7. Método de Regressões por Mínimos Quadrados Parciais PLS de Calibração Multivariada (Partial Least Squares)

O modelo de regressões PLS por mínimos quadrados parciais foi conduzido, para avaliar a possibilidade de elaboração de um modelo de regressão linear que correlacione as variáveis independentes (dados espectroscópicos) com as variáveis dependentes (parâmetros físico-químicos). O PLS foi primeiramente conduzido no conjunto de calibração para avaliar a possibilidade de encontrar os melhores coeficientes de correlação entre os modelos contituídos das variáveis dependentes (parâmetros físico-químicos) e independentes

(intensidades espectroscópicas) e, posteriormente, no conjunto de previsão ou teste, para avaliar o poder de previsão dos parâmetros físico-químicos em amostras externas. Além disso, no conjunto de calibração foi aplicado o processo de validação cruzada *leave-one-out*. Vários foram os tipos de pré-processamentos (autoescalado, centrado na média, escalado pela faixa e escalado pela variância) e transformações matemáticas (primeira e segunda derivada, logarítmica e normalizada) usados nos modelos de regressão, porém foi mantido um índice de confiança de 95%, de forma a obter a melhor correlação possível. O poder da modelagem PLS foi avaliado através de uma correlação com o método de referência com base no coeficiente de correlação (R^2) e pelo cálculo da média da soma dos quadrados dos erros de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP).

5.7.1. Previsão dos Parâmetros Físico-Químicos por PLS dos perfis de RMN ^1H

Para os modelos dos perfis espectrais de RMN ^1H , o número ótimo de fatores (ou, componente principais) foi selecionado a partir do método de validação cruzada, no qual se avaliou a magnitude dos erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e a soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS).

Nestes modelos, os menores valores de PRESS e de RMSEP, e consequentemente, o número ótimo de fatores (ou componentes principais), foram obtidos usando o processamento prévio escalado na faixa e a transformação matemática 2ª derivada nos dados, independentemente do parâmetro físico-químico que se estudava (**Tabela 21**). Estes baixos valores obtidos em PRESS e RMSEP, bem como nos respectivos erros padrões de calibração (RMSEC) e de validação (RMSEV) caracterizaram o desempenho do modelo de regressão multivariado, comprovando assim a qualidade do modelo. Cabe ressaltar que, foi estabelecido durante o desenvolvimento do modelo, que as variabilidades nos dados descritas pelos fatores e os coeficientes de regressões para cada parâmetro físico-químico deveriam ser superiores a 70% e 0,80, respectivamente.

Verificamos que quando comparados os RMSEC, RMSEV e RMSEP com os valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) (**Tabela 21**), os erros padrões apresentaram valores acima dos atualmente usados nas normais oficiais estabelecidas na Resolução ANP n°. 309, exceto nos parâmetros físico-químicos de massa específica, destilação e octanagem, ou seja, parâmetros que dependem da composição química da amostra como um todo.

Tabela 21. Número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ^1H na previsão dos parâmetros físico-químicos e valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) da respectiva norma oficial (ver Tabela 2).

<i>Parâmetros Físico-Químicos</i>	<i>Modelo PLS-RMN ^1H</i>					<i>Método Oficial</i>	
	<i>CP</i>	<i>RMSEC</i>	<i>RMSEV</i>	<i>RMSEP</i>	<i>PRESS</i>	<i>r</i>	<i>R</i>
Teor de Álcool	3	0,6	6,6	6,6	4352,4	1	2
Massa Específica	3	0,0003	0,0015	0,0010	0,0058	0,0001	0,0005
Destilação							
10% evaporado (T10)	2	0,8	4,5	5,7	2063,3	3,3	6,8
50% evaporado (T50)	2	0,2	2,1	6,5	426,0	7,3	19,0
90% evaporado (T90)	4	1,1	3,2	2,9	35159,4	1,4	2,7
PFE	3	2,2	16,3	12,9	22,5	3,5	10,5
Resíduo	5	0,1	0,3	0,3	0,3	-	-
Octanagem							
MON	3	0,1	1,1	1,5	113,5	0,4	1,0
RON	3	0,2	1,7	1,7	290,3	0,4	1,1
IAD	3	0,2	1,3	1,5	182,8	-	-
Hidrocarbonetos							
Benzeno	6	0,02	0,16	0,15	2,8	0,045	0,095
Saturados	2	1,35	9,77	9,12	9547,8	1,2	3,2
Olefinas	3	1,48	8,73	8,27	7627,9	0,9	1,7
Aromáticos	3	0,67	3,88	3,10	1510,4	0,8	1,8

No caso, dos parâmetros físico-químicos de teor de AEAC, benzeno, saturados, olefinas e aromáticos, foi promovida uma seleção de variáveis de acordo com os deslocamentos químicos característicos aproximados dos prótons⁹³ (**Tabela 22**), o qual contribuiu com o desempenho do poder de previsão do modelo de regressão, ou seja, diminuiu os valores dos erros padrões RMSEC, RMSEV e RMSEP a intensidades proporcionais aos valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) das normais oficiais estabelecidas na Resolução ANP n°. 309.

Este fato contribui com a utilização viável do modelo de regressão PLS-RMN ^1H na previsão dos parâmetros físico-químicos, como um método alternativo, ou seja, que complemente os atualmente aplicados de forma rotineira.

Tabela 22. Deslocamentos químicos, número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ^1H na previsão dos parâmetros físico-químicos de teor de AEAC, benzeno, saturados, olefinas e aromáticos após seleção de variáveis e valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) da respectiva norma oficial (ver Tabela 2).

Parâmetros Físico-Químicos	Deslocamentos Químicos (ppm)	Modelo PLS-RMN ^1H					Método Oficial	
		CP	RMSEC	RMSEV	RMSEP	PRESS	r	R
Teor de Álcool	3,3 a 4,0	3	0,2	2,8	2,2	1038,5	1	2
Hidrocarbonetos								
Benzeno	6,0 a 8,5	3	0,01	0,11	0,08	1,2	0,045	0,095
Saturados	0,5 a 2,0	3	0,89	3,62	2,98	3987,0	1,2	3,2
Olefinas	2,0 a 3,0	3	1,13	2,86	1,96	2563,1	0,9	1,7
Aromáticos	6,0 a 8,5	3	0,48	2,67	1,75	749,4	0,8	1,8

5.7.2. Previsão dos Parametros Físico-Químicos por PLS dos perfis de RMN ^{13}C

Para os modelos dos perfis espectrais de RMN ^{13}C , o número ótimo de fatores (ou componente principais) foi selecionado a partir do método de validação cruzada, no qual se avaliou a magnitude dos erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e a soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS).

Nestes modelos, os menores valores de PRESS e de RMSEP, e consequentemente, o número ótimo de fatores (ou, componentes principais), foram obtidos usando o processamento prévio centrado na média e a transformação matemática 1ª derivada nos dados, independentemente do parâmetro físico-químico que se estudava (**Tabela 23**). Estes baixos valores obtidos em PRESS e RMSEP, bem como nos respectivos erros padrões de calibração (RMSEC) e de validação (RMSEV) caracterizaram o desempenho do modelo de regressão multivariado, comprovando assim a qualidade do modelo. Cabe ressaltar que, foi estabelecido durante o desenvolvimento do modelo, que a variabilidade nos dados descritas pelos fatores e os coeficientes de regressões para cada parâmetro físico-químicos deveriam ser superiores a 70% e 0,80, respectivamente.

Verificamos que quando comparado os RMSEC, RMSEV e RMSEP com os valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) (**Tabela 23**), os erros padrões apresentaram valores acima dos atualmente usados nas normais oficiais estabelecidas na Resolução ANP n°. 309, exceto nos parâmetros físico-químicos de massa específica, destilação e octanagem, ou seja, parâmetros que dependem da composição química da amostra como um todo.

Tabela 23. Número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ^{13}C na previsão dos parâmetros físico-químicos e valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) da respectiva norma oficial (ver Tabela 2).

<i>Parâmetros Físico-Químicos</i>	<i>Modelo PLS-RMN ^{13}C</i>					<i>Método Oficial</i>	
	<i>CP</i>	<i>RMSEC</i>	<i>RMSEV</i>	<i>RMSEP</i>	<i>PRESS</i>	<i>r</i>	<i>R</i>
Teor de Álcool	5	0,8	6,2	5,9	3278,9	1	2
Massa Específica	5	0,0002	0,0011	0,0009	0,0049	0,0001	0,0005
Destilação							
10% evaporado (T10)	3	1,0	5,3	6,2	1821,5	3,3	6,8
50% evaporado (T50)	3	0,5	2,4	9,6	315,0	7,3	19,0
90% evaporado (T90)	5	1,5	3,8	3,2	29467,0	1,4	2,7
PFE	4	2,5	16,9	13,4	19,5	3,5	10,5
Resíduo	5	0,2	0,5	0,5	0,9	-	-
Octanagem							
MON	4	0,2	1,3	1,9	151,5	0,4	1,0
RON	4	0,3	2,1	2,1	262,3	0,4	1,1
IAD	4	0,3	1,7	2,1	196,8	-	-
Hidrocarbonetos							
Benzeno	6	0,05	0,21	0,19	5,9	0,045	0,095
Saturados	3	1,68	9,89	8,68	8636,8	1,2	3,2
Olefinas	3	1,87	7,54	7,87	6294,9	0,9	1,7
Aromáticos	3	0,78	3,33	2,96	1311,4	0,8	1,8

No caso, dos parâmetros físico-químicos de teor de AEAC, benzeno, saturados, olefinas e aromáticos, foi promovida uma seleção de variáveis de acordo com os deslocamentos químicos característicos aproximados dos carbonos⁹³ (Tabela 24), o qual contribuiu com o desempenho do poder de previsão do modelo de regressão, ou seja, diminuiu os valores dos erros padrões RMSEC, RMSEV e RMSEP a intensidades proporcionais aos valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) das normais oficiais estabelecidas na Resolução ANP n°. 309.

Este fato contribui para viabilização do modelo de regressão PLS-RMN ^{13}C na previsão dos parâmetros físico-químicos, como um método alternativo, ou seja, que complemente os atualmente aplicados de forma rotineira.

Tabela 24. Deslocamentos químicos, número ótimo de componente principais (CP), erros padrões de calibração (RMSEC), validação (RMSEV) e previsão (RMSEP) e soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) obtidos para os modelos de regressões PLS dos perfis espectrais de RMN ^{13}C na previsão dos parâmetros físico-químicos de teor de AEAC, benzeno, saturados, olefinas e aromáticos após seleção de variáveis e valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) da respectiva norma oficial (ver Tabela 2).

<i>Parâmetros Físico-Químicos</i>	<i>Deslocamentos Químicos (ppm)</i>	<i>Modelo PLS-RMN ^1H</i>					<i>Método Oficial</i>	
		<i>CP</i>	<i>RMSEC</i>	<i>RMSEV</i>	<i>RMSEP</i>	<i>PRESS</i>	<i>r</i>	<i>R</i>
Teor de Álcool	50 a 90	5	0,5	3,2	2,6	2568,5	1	2
Hidrocarbonetos								
Benzeno	100 a 170	5	0,03	0,15	0,12	1,2	0,045	0,095
Saturados	10 a 50	5	1,31	4,57	3,16	3987,0	1,2	3,2
Olefinas	100 a 170	5	1,52	3,97	2,10	2563,1	0,9	1,7
Aromáticos	100 a 170	5	0,51	2,25	1,93	749,4	0,8	1,8



6. CONCLUSÃO

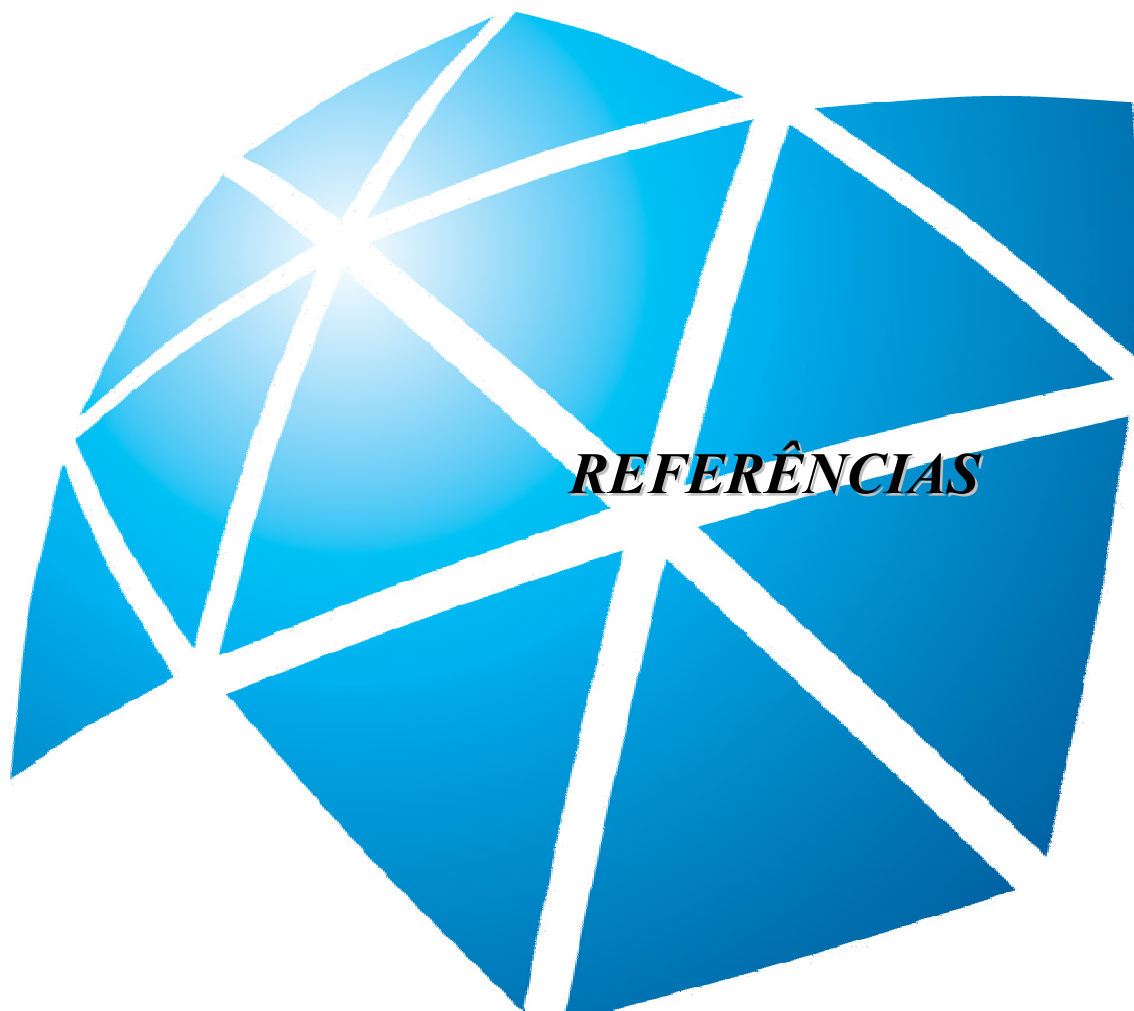
O método HCA de reconhecimento de padrão não supervisionado foi utilizado adequadamente como análise quimiométrica exploratória, o qual possibilitou a seleção de 25 amostras de gasolinas comerciais representativas por mês com diferentes similaridades, permitindo a construção do banco de dados representativo das gasolinas comerciais da região Centro-Oeste do Estado de São Paulo.

A partir da amostra representativa mais complexa (23 – Abril, selecionada durante o desenvolvimento do mestrado do autor desta Tese, Danilo Luiz Flumignan⁹²) foi possível obter as melhores condições da análise espectroscópica de RMN ^1H e ^{13}C . Os *fingerprintings* espectrais (ou, perfis espectrais) apresentaram-se com resolução adequada e a metodologia com tempo reduzido de análise, contribuindo de forma significativa, como método alternativo, para aplicações rotineiras. Com os perfis espectrais foi possível construir um banco de dados, tabulando-se as intensidades espectrais obtida para cada deslocamento químico referenciado, dos sinais provenientes em cada perfil.

Os algoritmos SIMCA-RMN ^1H e SIMCA-RMN ^{13}C de reconhecimento de padrões criaram modelos multivariados com sensibilidades de 92% e mostraram que os perfis espectrais podem ser correlacionados de forma satisfatória e confiável com a qualidade das gasolinas comerciais brasileiras obtida através dos parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Resolução ANP n°. 309.

Da mesma forma, os modelos de regressões multivariados por mínimos quadrados parciais (PLS-RMN ^1H e PLS-RMN ^{13}C) forneceram coeficientes de regressões satisfatórios e poderes de previsão adequados para todos parâmetros físico-químicos estabelecidos na Resolução ANP n°. 309, ou seja, apresentaram valores nos erros padrões RMSEC, RMSEV e RMSEP com intensidades proporcionais aos valores de repetibilidade (r) e reprodutibilidade (R) das normais oficiais.

Portanto, a combinação da ressonância magnética unidimensional de hidrogênio e carbono (RMN ^1H e ^{13}C) com o método quimiométrico SIMCA de reconhecimento de padrão, para caracterização da qualidade e com o modelo PLS de regressões multivariadas para previsão dos parâmetros físico-químicos, comprovou a viabilidade da aplicação desta técnica de forma alternativa em processo de controle de qualidade de combustíveis, ou seja, que complemente os atualmente aplicados de forma rotineira.



Referências

- 1 BRASIL. 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 ANP n. 309, de 28 dez. 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 dez. 2001.
- 2 CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HUMANOS SUDESTE. **Gasolinas brasileiras**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2000.
- 3 CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. **Petróleo e derivados**. Rio de Janeiro: Técnica, 1989.
- 4 PERRONE, R. C. **Introdução a refinação do petróleo**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1965.
- 5 MOITA NETO, J.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.
- 6 FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Chemometrics I: multivariate calibration, a tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- 7 FERREIRA, M. M. C. Multivariate QSAR. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 6, p. 742-753, 2002.
- 8 CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Non-supervised pattern recognition methods: Exploring chemometrical procedures for evaluating analytical data. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, 2007.
- 9 MARTIN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Application of pattern recognition to the discrimination of roasted coffees. **Analytica Chimica Acta**, v. 358, n. 2, p. 177- 183, 1998.
- 10 MARTIN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G. Characterization of arabica and robusta roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content. **Food Chemistry**, v. 66, n. 3, p. 365-370, 1999.
- 11 ALESSANDRINI, L.; ROMANI, S.; PINNAVAIA, G.; ROSA, M. D. Near infrared spectroscopy: an analytical tool to predict coffee roasting degree. **Analytica Chimica Acta**, v. 625, n. 1, p. 95- 102, 2008.

- 12 LATORRE, M. J.; PENA, R.; PITA, C. Chemometric classification of honeys according to their type. II. Metal content data. **Food Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 263-268, 1999.
- 13 PARAMÁS, A. M. G.; BÁREZ, J. A.; VILLANOVA, R. J. G. Geographical discrimination of honeys by using mineral composition and common chemical quality parameters. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 1, p. 157-165, 2000.
- 14 GALLARDO-VELÁZQUEZ, T.; OSORIO-REVILLA, G.; ZUÑIGA-DE LOA, M.; RIVERA-ESPINOZA, Y. Application of FTIR-HATR spectroscopy and multivariate analysis to the quantification of adulterants in Mexican honeys. **Food Research International**, v. 42, n. 3, p. 313-318, 2009.
- 15 FORVEFFLE, L.; VERCAUTEREN, J.; RUTLEDGE, D. N. Multivariate statistical analysis of two-dimensional NMR data to differentiate grapevine cultivars and clones. **Food Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 441-450, 1996.
- 16 FERREIRA, E. C.; RODRIGUES, S. H. B. G.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. **Eclética Química**, v. 27, p. 77-90, 2002. Número especial.
- 17 ARVANITOYANNIS, I. S.; KATSOTA, M. N.; PSARRA, E. P.; SOUFLEROS, E. H.; KALLITHRAKA, S. Application of quality control methods for assessing wine authenticity: use of multivariate analysis (chemometrics). **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 10, p. 321-336, 1999.
- 18 KALLITHRAKA, S.; ARVANITOYANNIS, I. S.; KEFALAS, P.; EL-ZAJOULI, A.; SOUFLEROS, E.; PSARRA, E. Instrumental and sensory analysis of Greek wines; implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin. **Food Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 501-514, 2001.
- 19 PONTES, M. J. C.; SANTOS, S. R. B.; ARAÚJO, M. C. U.; ALMEIDA, L. F.; LIMA, R. A. C.; GAIÃO, E. N.; SOUTO, U. T. C. P. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. **Food Research International**, v. 39, n. 2, p. 182-189, 2006.
- 20 BELTON, P. S.; COLQUHOUN, I. J.; KEMSLEY, E. K.; DELGADILLO, I.; ROMA, P.; DENNIS, M. J.; SHARMAN, M.; HOLMES, E.; NICHOLSON, J. K.; SPRAUL, M. Application of chemometrics to the ^1H NMR spectra of apple juices: discrimination between apple varieties. **Food Chemistry**, v. 61, n. 1-2, p. 207-213, 1998.

- 21 KAROUI, R.; BAERDEMAEKER, J. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products. **Food Chemistry**, v. 102, n. 3, p. 621-640, 2007.
- 22 ABBAS, O.; RÉBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J.; AZEVEDO, D. A. Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils. **Fuel**, v. 85, n. 17-18, p. 2653-2661, 2006.
- 23 CRAMER, J. A.; MORRIS, R. E.; GIORDANO, B.; ROSE-PEHRSSON, S. L. Partial least-squares predictions of nonpetroleum-derived fuel content and resultant properties when blended with petroleum-derived fuels. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 2, p. 894-902, 2009.
- 24 LIRA, L. F. B. de; VASCONCELOS, F. V. C. de; PEREIRA, C. F.; PAIM, A. P. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 405-409, 2010.
- 25 RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.; PADMAKUMARI, K. Artificial neural networks used for the prediction of the cetane number of biodiesel. **Renewable Energy**, v. 31, n. 15, p. 2524-2533, 2006.
- 26 WENNING, R. J.; ERICKSON, G. A. Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 446-457, 1994.
- 27 HUPP, A. M.; MARSHALL, L. J.; CAMPBELL, D. I.; WADDEL, S. R.; MCGUFFIN, V. L. Chemometric analysis of diesel fuel for forensic and environmental applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 2, p. 159-171, 2008.
- 28 FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J.; SENA, M. M. de; POPPI, R. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.
- 29 FERREIRA, M. M. C.; FARIA, C. G.; PAES, E. T. Oceanographic characterization of northern São Paulo Coast: a chemometric study. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 47, n. 2, p. 289-297, 1999.
- 30 SILVA, F. V.; KAMOGAWA, M. Y.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Geographical discrimination of mineral waters from São Paulo state through exploratory analysis. **Eclética Química**, v. 27, p. 91-102, 2002. Número especial.

- 31 DUPUY, N.; DUPONCHET, L.; HUVENNE, J. P.; SOMBRET, B.; LEGRAND, P. Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra. **Food Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 245-251, 1996.
- 32 GONZÁLEZ, Y.; PÉREZ, J. L.; MORENO, B.; GARCIA, C. Classification of vegetable oils by linear discriminant analysis of electronic nose data. **Analytica Chimica Acta**, v. 384, n. 1, p. 83-94, 1999.
- 33 MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, n. 10, p. 73-79, 1999.
- 34 BOMBARDA, I.; DUPUY, N.; LE VAN DA, J. P.; GAYDOU, E. M. Comparative chemometric analyses of geographic origins and compositions of lavandin var. Grosso essential oils by mid infrared spectroscopy and gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 613, n. 1, p. 31-39, 2008.
- 35 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.
- 36 BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 years of chemometrics in Brazil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.
- 37 BARBEIRA, P. J. S. Using statistical tools to detect gasoline adulteration. **Engenharia Térmica**, v. 2, p. 48-50, 2002.
- 38 BARBEIRA, P. J. S.; PEREIRA, R. C.; CORGOZINHO, C. N. C. Identification of gasoline origin by physical chemical properties and multivariate analysis. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2212- 2215, 2007.
- 39 ALEME, H.; COSTA, L.; BARBEIRA, P. Determination of gasoline origin by distillation curves and multivariate analysis. **Fuel**, v. 87, p. 3664-3668, 2008.
- 40 AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; D'ÁVILA, L. A. Automotive gasoline quality analysis by GC: study of adulteration. **Chromatographia**, v. 58, n. 7/8, p. 501-505, 2003.
- 41 AZEVEDO, D. A.; WEIDEMANN, L. S. M.; D'ÁVILA, L. A. Adulteration detection of Brazilian gasoline samples by statistical analysis. **Fuel**, v. 84, p. 467-473, 2005.

- 42 AZEVEDO, D. A.; WIEDEMANN, L. S. M.; D'ÁVILA, L. A. Study of adulteration by statistical analysis and gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 139-146, 2005.
- 43 SKROBOT, V. L.; CASTRO, E. V. R.; PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D.; FORTES, I. C. P. Identification of adulteration of gasoline applying multivariate data analysis techniques HCA and KNN in chromatographic data. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 6, p. 2350-2356, 2005.
- 44 FLUMIGNAN, D. L.; ANAIA, G. C.; FERREIRA, F. O.; TININIS, A. G.; OLIVEIRA, J. E. de. Screening Brazilian automotive gasoline quality through quantification of saturated hydrocarbons and anhydrous ethanol by gas chromatography and exploratory analysis. **Chromatographia**, v. 65, n. 9/10, p. 617-623, 2007.
- 45 FLUMIGNAN, D. L.; TININIS, A. G.; FERREIRA, F. O.; OLIVEIRA, J. E. de. 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.
- 46 FLUMIGNAN, D. L.; TININIS, A. G.; FERREIRA, F. O.; OLIVEIRA, J. E. de. Multivariate calibrations in gas chromatographic profiles for prediction of several physicochemical parameters of Brazilian commercial gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 92, p. 53-60, 2008.
- 47 FLUMIGNAN, D. L.; FERREIRA, F. 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 A**, v. 1202, p. 181-188, 2008.
- 48 GOMES, G. S.; SANTOS, B. C. D. B. dos; OLIVEIRA, J. E. de; FLUMIGNAN, D. L. Screening Brazilian commercial gasoline quality by ASTM D6733 GC and pattern-recognition multivariate SIMCA chemometric analysis. **Chromatographia**, v. 69, p. 719-727, 2009.
- 49 HATANAKA, R. R.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. GC fingerprintings coupled to pattern-recognition multivariate SIMCA chemometric analysis for Brazilian commercial gasoline quality study. **Chromatographia**, v. 70, p. 1135-1142, 2009.
- 50 ALAM, T. M.; ALAM, M. K. Chemometrics analysis of NMR spectroscopy data: a review. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, v. 54, p. 42-79, 2005.
- 51 IOB, A.; ALI, M. A.; TAWABINI, B. S.; ANABTAWI, J. A.; ALI, S. A.; AL-FARAYEDHI, A. Prediction of reformat research octane number by FTIR spectroscopy. **Fuel**, v. 74, n. 2, p. 227-231, 1995.

- 52 IOB, A.; ALI, M. A.; TAWABINI, B. S.; ABBAS, N. M. Hydrocarbon group (PONA) analysis of reformat by FTIR spectroscopy. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1060-1064, 1996.
- 53 MEUSINGER, R. Gasoline analysis by ^1H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 75, n. 10, p. 1235-1243, 1996.
- 54 MEUSINGER, R. Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasolines using ^1H NMR spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 3, p. 277-288, 1999.
- 55 KAPUR, G. S.; SINGH, A. P.; SARPAL, A. S. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by ^1H NMR spectroscopy. Part I. **Fuel**, v. 79, n. 9, p. 1023-1029, 2000.
- 56 SARPAL, A. S.; KAPUR, G. S.; MUKHERJEE, S.; TIWARI, A. K. PONA analyses of cracked gasoline by ^1H NMR spectroscopy. Part II. **Fuel**, v. 80, n. 4, p. 521-528, 2001.
- 57 BURRI, J.; CROCKETT, R.; HANY, R.; RENTSCH, D. Gasoline composition determined by ^1H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 83, n. 2, p. 187-193, 2004.
- 58 KAISER, C. R.; BORGES, J. L.; SANTOS, A. R.; AZEVEDO, D. A.; D'AVILA, L. A. Quality control of gasoline by ^1H NMR: aromatics, olefinics, paraffinics, and oxygenated and benzene contents. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 99-104, 2010.
- 59 MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ^1H NMR and chemometrics. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 660-664, 2009.
- 60 MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ^1H NMR. **Fuel**, v. 68, n. 4, p. 691-696, 2009.
- 61 RIGO, T. R. M.; BORALLE, N.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. de. ^1H NMR fingerprinting of Brazilian commercial gasoline: pattern-recognition analyses for origin authentication purposes. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3954-3959, 2009.
- 62 FLUMIGNAN, D. L.; BORALLE, N.; OLIVEIRA, J.E. de. Carbon nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprintings of Brazilian commercial gasoline: pattern-recognition analyses for screening quality control purposes. **Analytica Chimica Acta**, 2010. In press.

- 63 FLUMIGNAN, D. L.; BORALLE, N.; OLIVEIRA, J. E. de. Screening Brazilian commercial gasoline quality by hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopic fingerprintings and pattern-recognition multivariate chemometric analysis. **Talanta**, 2010. In press.
- 64 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Vendas, pelas distribuidoras, dos derivados combustíveis de petróleo (metros cúbicos)**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=15499&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1266757987365>>. Acesso em: 20 jan. 2010.
- 65 REFINARIA DE GABRIEL PASSOS. **Gasolina automotiva**. Betim: Petrobrás, 1997.
- 66 HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; COSTA, I. **Química tecnológica**. São Paulo: Thomson Learning, 2004.
- 67 BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Portaria MAPA n. 554, de 28 maio 2003. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 maio 2003.
- 68 DOHN, Y. K. A. **Controle químico de qualidade da gasolina comercializada nos postos revendedores**. 2003. 130 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2003.
- 69 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D86**: standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. West Conshohocken, 2009.
- 70 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6919**: produtos de petróleo - destilação a pressão atmosférica. Rio de Janeiro, 2009.
- 71 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13992**: gasolina automotiva - determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Rio de Janeiro, 2008.
- 72 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4052**: standard test method for density, relative density, and api gravity of liquids by digital density meter. West Conshohocken, 2009.
- 73 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14065**: destilados de petróleo e óleos viscosos - determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro, 2006.

74 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2699**: standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, 2009.

75 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2700**: standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, 2009.

76 PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G. **Introduction to spectroscopy**. 3rd ed. México, DF: Thomson Learning, 2001.

77 LANDRY, D. **Innovations in gasoline analysis by FTIR spectroscopy**. Petrolab Co. – Application Note. Fev. 1999. Disponível em: <www.grabner-instruments.com>. Acesso em: 25 jul. 2009.

78 SHERMAN, R. E. **An analytical family of spectrophotometers**: FTIR, NDIR and VIS. Chandler process instruments – application note. Ago. 2002. Disponível em: <www.grabner-instruments.com>. Acesso em: 25 jul. 2009.

79 GRABNER INSTRUMENTS. **IROX 2000**: gasoline analyzer – operation manual. Disponível em: <www.grabner-instruments.com>. Acesso em: 25 jul. 2009.

80 GRABNER INSTRUMENTS. **IROX 2000 and IROX diesel**. Disponível em: <www.grabner-instruments.com>. Acesso em: 25 jul. 2009.

81 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6277**: standard test method for determination of benzene in spark-ignition engine fuels using mid infrared spectroscopy. West Conshohocken, 2007.

82 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1319**: standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption. West Conshohocken, 2008.

83 McMURRY, J. **Química Orgânica**. 6. ed. São Paulo: Pioneira Thomsom Learning, 2005.

84 BALCI, M. **Basic ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy**. New York: Elsevier, 2005.

85 RIBEIRO, F. A. L.; BARBOZA, F. D.; BREITKREITZ, M. C.; MARTINS, J. A. Quimiometria: inovação no desenvolvimento e validação de métodos analíticos para controle de qualidade na indústria química. **Informativo CRQ 4ª Região**, n. 85, p. 14-15; 2007.

86 MILLER, J.; MILLER, J. **Estadística y quimiometria para química analítica**. 4. ed. Madrid: Pearson Education, 2002.

87 NASCIMENTO, J. A.; DIONÍSIO, A. G. G.; NASCIMENTO, E. C. L.; FREITAS, S. K. B.; ARAÚJO, M. C. U. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-Vis e quimiometria. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 351-357, 2010.

88 PIROUETTE. **Manual Pirouette user guide**: version 3.11. Woodinville: Infometrix, 2003. Disponível em: <<http://www.infometrix.com/software/dwnldPir.html>>. Acesso em: 19 nov. 2009.

89 MATOS, G. D.; PEREIRA FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**, v. 06, p. 38-50, 2003.

90 PIROUETTE. **Register Software**: license number 29d8e5782747b0b36f7, serial number 0506P311007. Woodinville: Infometrix, 2003.

91 SJÖSTRÖM, M.; WOLD, S.; LINDBERG, W.; PERSSON, J. A.; MARTENS, H. A multivariate calibration problem in analytical chemistry solved by partial least-squares models in latent variables. **Analytica Chimica Acta**, v. 150, p. 61-70, 1983.

92 FLUMIGNAN, D. L. **Caracterização da qualidade e interpretação das propriedades físico-químicas de gasolinas C brasileiras através de cromatografia gasosa e métodos quimiométricos**. 2006. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

93 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 9th ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

APÊNDICES – Publicações

Resumo

Os artigos científicos listados a seguir estão diretamente vinculados à tese ou foram produzidos ao longo do desenvolvimento do plano de trabalho vinculado ao projeto de pesquisa.

Apêndice A

Silva, F.L.N., Santos Jr, J.R., Moita Neto, J.M., Silva, R.L.G.N.P., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Commercial Gasoline from Piauí State.** *Química Nova* (Fator de Impacto: 0,9). v. 32, p. 56 - 60, 2009.

Apêndice B

Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Rainone, R., Cassap, M. **Elemental Analysis of Biodiesel.** *Application Note – Thermo Scientific.* v. 05, n. 43005, 2009.

Apêndice C

Hatanaka, R.R., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **GC Fingerprintings coupled to Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis for Brazilian Commercial Gasoline Quality Study.** *Chromatographia* (Fator de Impacto: 1,3). v. 70, p. 1135 - 1142, 2009.

Apêndice D

Gomes, G.S., dos Santos, B.C.D., de Oliveira, J.E., Flumignan, D.L. **Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by ASTM D6733 GC and Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis.** *Chromatographia* (Fator de Impacto: 1,3). v. 69, p. 719 - 727, 2009.

Apêndice E

Rigo, T.R.M., Boralle, N., Flumignan, D.L., de Oliveira, J. E. **¹H NMR Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Origin Authentication Purposes.** *Energy & Fuels* (Fator de Impacto: 2,1). v. 23, p. 3954 - 3959, 2009.

Apêndice F

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., Lopes, M.N., de Oliveira, J.E. **Development, Optimization and Validation of Gas Chromatographic Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline for Quality Control.** *Journal of Chromatography A* (Fator de Impacto: 3,8). v. 1202, p. 181 - 188, 2008.

Apêndice G

Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., de Oliveira, J.E. **Multivariate Calibrations in Gas Chromatographic Profiles for Prediction of Several Physicochemical Parameters of Brazilian Commercial Gasoline.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (Fator de Impacto: 1,9). v. 92, p. 53 - 60, 2008.

Apêndice H

Amorim Filho, V.R., Caldas, N.M., Raposo Jr., J.L., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E., Gomes Neto, J.A. **Simultaneous Determination of Ba, Cr, Mo, and of Cu, Fe, Ni and Pb in Commercial Fuel Ethanol by Graphite Furnace AAS.** *Atomic Spectroscopy (Fator de Impacto: 1,1)*. v. 29, p. 230 - 235, 2008.

Apêndice I

Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., Anaia, G.C., de Oliveira, J.E. **Screening Brazilian Automotive Gasoline Quality through Quantification of Saturated Hydrocarbons and Anhydrous Ethanol by Gas Chromatography and Exploratory Analysis.** *Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3)*. v. 65, p. 617 - 623, 2007.

Apêndice J

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., de Oliveira, J.E. **Screening Brazilian C Gasoline Quality: Application of the SIMCA Chemometric Method to Gas Chromatographic Data.** *Analytica Chimica Acta (Fator de Impacto: 3,1)*. v. 595, p. 128 - 135, 2007.

Apêndice K

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. **Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) Spectroscopic Fingerprintings and Pattern-Recognition Multivariate Chemometric Analysis.** *Talanta (Fator de Impacto: 3,2)*. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.002, 2010.

Apêndice L

Flumignan, D.L., Boralle, N., de Oliveira, J.E. **Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Fingerprintings of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Screening Quality Control Purposes.** *Talanta (Fator de Impacto: 3,2)*. Revisão: 23/04/2010 - TAL-D-10-00830R1, 2010.

Apêndice M

Tanaka, G.T., Ferreira, F.O., Silva, C.E.F., Flumignan, D.L., de Oliveira, J.E. **Chemometrics in Fuel Science: a Demonstration of the Feasibility of Exploratory Chemometric Analyses in Physicochemical Parameters to Screening Solvent Tracer in Brazilian Commercial Gasoline.** *Journal of Chemometrics (Fator de Impacto: 1,4)*. Revisão: 23/01/2010 - CEM-09-0120R1, 2010.

Apêndice A.

Silva, F.L.N., Santos Jr, J.R., Moita Neto, J.M., Silva, R.L.G.N.P., Flumignan, D.L.,

Oliveira, J.E.de

Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Commercial

Gasoline from Piauí State.

Química Nova (Fator de Impacto: 0,9).

v. 32, p. 56 - 60, 2009.

Apêndice B.

Flumignan, D.L., Oliveira, J.E. de, Rainone, R., Cassap, M.

Elemental Analysis of Biodiesel.

Application Note – Thermo Scientific.

v. 05, n. 43005, 2009.

Apêndice C.

Hatanaka, R.R., Flumignan, D.L., Oliveira, J.E. de

GC Fingerprintings coupled to Pattern-Recognition Multivariate SIMCA

Chemometric Analysis for Brazilian Commercial Gasoline Quality Study.

Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3).

v. 70, p. 1135 - 1142, 2009.

Apêndice D.

Gomes, G.S., dos Santos, B.C.D., Oliveira, J.E. de, Flumignan, D.L.

***Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by ASTM D6733 GC and
Pattern-Recognition Multivariate SIMCA Chemometric Analysis.***

Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3).

v. 69, p. 719 - 727, 2009.

Apêndice E.

Rigo, T.R.M., Boralle, N., Flumignan, D.L., Oliveira, J. E. de

¹H NMR Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline: Pattern-Recognition

Analyses for Origin Authentication Purposes.

Energy & Fuels (Fator de Impacto: 2,1).

v. 23, p. 3954 - 3959, 2009.

Apêndice F.

***Flumignan, D.L., Ferreira, F.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 A (Fator de Impacto: 3,8).
v. 1202, p. 181 - 188, 2008.***

Apêndice G.

Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., Oliveira, J.E. de

Multivariate Calibrations in Gas Chromatographic Profiles for Prediction of Several

Physicochemical Parameters of Brazilian Commercial Gasoline.

Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems (Fator de Impacto: 1,9).

v. 92, p. 53 - 60, 2008.

Apêndice H.

*Amorim Filho, V.R., Caldas, N.M., Raposo Jr., J.L., Flumignan, D.L., Oliveira, J.E.
de, Gomes Neto, J.A.*

*Simultaneous Determination of Ba, Cr, Mo, and of Cu, Fe, Ni and Pb in
Commercial Fuel Ethanol by Graphite Furnace AAS.*

Atomic Spectroscopy (Fator de Impacto: 1,1).

v. 29, p. 230 - 235, 2008.

Apêndice I.

*Flumignan, D.L., Tininis, A.G., Ferreira, F.O., Anaia, G.C., Oliveira, J.E. de
Screening Brazilian Automotive Gasoline Quality through Quantification of
Saturated Hydrocarbons and Anhydrous Ethanol by Gas Chromatography and
Exploratory Analysis.*

Chromatographia (Fator de Impacto: 1,3).

v. 65, p. 617 - 623, 2007.

Apêndice J.

Flumignan, D.L., Ferreira, F.O., Tininis, A.G., Oliveira, J.E. de

*Screening Brazilian C Gasoline Quality: Application of the SIMCA Chemometric
Method to Gas Chromatographic Data.*

Analytica Chimica Acta (Fator de Impacto: 3,1).

v. 595, p. 128 - 135, 2007.

Apêndice K.

Flumignan, D.L., Borallo, N., Oliveira, J.E. de

Screening Brazilian Commercial Gasoline Quality by Hydrogen Nuclear Magnetic

Resonance (^1H NMR) Spectroscopic Fingerprintings and Pattern-Recognition

Multivariate Chemometric Analysis

Talanta (Fator de Impacto: 3,2).

DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.002, 2010.

Apêndice L.

Flumignan, D.L., Borallo, N., Oliveira, J.E. de

***Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Fingerprints of Brazilian
Commercial Gasoline: Pattern-Recognition Analyses for Screening Quality Control
Purposes.***

Talanta (Fator de Impacto: 3,2).

Revisão: 23/04/2010 - TAL-D-10-00830R1, 2010

Apêndice M.

Tanaka, G.T., Ferreira, F.O., Silva, C.E.F., Flumignan, D.L., Oliveira, J.E. de
Chemometrics in Fuel Science: a Demonstration of the Feasibility of Exploratory
Chemometric Analyses in Physicochemical Parameters to Screening Solvent Tracer
in Brazilian Commercial Gasoline.

Journal of Chemometrics (Fator de Impacto: 1,4).

Revisão: 23/01/2010 - CEM-09-0120R1, 2010.

Banco de Dados

***(150 amostras representativas x 32768 intensidades espectrais x 14 parâmetros
físico-químicos x 1 característica de qualidade)***

Vide CD-ROM

Araraquara, 25 de abril de 2010.

Aluno: Danilo Luiz Flumignan

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira