

FABRÍCIO DE OLIVEIRA FERREIRA

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E DA OCTANAGEM
DE GASOLINAS C POR ESPECTROSCOPIA DE RMN ^1H E
MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, no curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira

Araraquara
2006

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nome: Fabrício de Oliveira Ferreira

1.2 Nascimento: 29/05/1981

1.3 Nacionalidade: Brasileira

1.4 Naturalidade: Frutal-MG

1.5 Estado civil: Solteiro

1.6 Filiação: Cleomar Neves Ferreira e Maria Viana de Oliveira Ferreira

1.7 Endereço: Rua 4 de outubro, 442 - Alto da Boa Vista - CEP 38200-000 - Frutal-MG - Brasil.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Mestrando em Química, ingressando em 03/2004 e concluído em 11/2006, do programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Química Orgânica, do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara-SP.

2.2 Licenciando em Química, ingressando em 03/2005 - atualmente, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara-SP.

2.3 Bacharel em Química, ingressando em 03/2000 e concluído em 12/2003, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara-SP.

3. CURSO DE CURTA DURAÇÃO MINISTRADO/EXTENSÃO

3.1 “Introdução ao Software ACDLabs/ChemSketch”. Instituto de Química, UNESP, Araraquara-SP, 2003. (Carga horária: 16h).

4. ATIVIDADES DE EXTENSÃO REALIZADAS

4.1 Bolsista BAE (Bolsa de Auxílio ao Estudante), atuando na aplicação de modelos matemáticos na Química, no período de 08/2000 a 01/2001, sob orientação da Prof^a Dr^a Maria Helena S. Sahão Bizelli, do Departamento de Físico-Química e Matemática.

4.2 Bolsista SESU/CAPES/MEC do Programa Especial de Treinamento (PET) atualmente Programa de Educação Tutorial, atuando na área de Ensino, Pesquisa e Extensão, no período de 02/2001 a 05/2003, sob orientação do Prof. Dr. Luiz Antônio Andrade de Oliveira, do Departamento de Química Geral e Inorgânica.

5. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

5.1 Estagiário do Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC), no período de 01/2002 a 12/2003, sob orientação do Prof. Dr. José Eduardo de Oliveira, do Departamento de Química Orgânica.

5.2 Laboratório de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas (CENTERLAB), no período de 11/2005 - atualmente. Cargo: Gerente da Qualidade.

6. ARTIGOS PUBLICADOS

6.1 “Um Projeto de Extensão Universitária na Pesquisa do Ensino de Química”. In: ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Instituto Biosfera, Instituição de Ensino e Pesquisa. ISBN 85-98990-91-9, lançada em CD Room, Goiânia-GO, 2005.

6.2 “A Extensão Universitária Auxiliando a Formação de Químicos”. In: REVISTA CIÊNCIA EM EXTENSÃO, v. 1, n. 1 (Supl.1), p. 248-248, São Paulo-SP, 2004.

6.3 “Grupo PET-Química e Extensão Universitária: Ações Internas”. In: REVISTA CIÊNCIA EM EXTENSÃO, v. 1, n. 1 (Supl.1), p. 115-115, São Paulo-SP, 2004.

7. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- 7.1 “Brazilian Automotive Gasoline Quality Prediction Applying Multivariate Data Analysis Techniques SIMCA in Chromatographic Data” na 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, realizado de 10 a 15 de setembro de 2006, Águas de Lindóia-SP.
- 7.2 “Partial Least Square Prediction of Density and Distillation Curve of Gasoline Fuel from its Chromatographic Profiles determined by CG-FID” na 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, realizado de 10 a 15 de setembro de 2006, Águas de Lindóia-SP.
- 7.3 “Physical-Chemical Parameters Determination of Brazilian C Gasoline from ^1H NMR Spectroscopy and Multiple Linear Regression (MLR)” na 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, realizado de 10 a 15 de setembro de 2006, Águas de Lindóia-SP.
- 7.4 “Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos das Gasolinas C Brasileiras por RMN ^1H e Regressão Linear Múltipla (MLR)”, na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, realizado de 19 a 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia-SP.
- 7.5 “Nova Estratégia para Avaliação da Qualidade das Gasolinas Comerciais Brasileiras Utilizando CG-DIC e Ferramentas Quimiométricas”, na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química -SBQ, realizado de 19 a 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia-SP.
- 7.6 “Análise de Saturados, Aromáticos e Etanol em Gasolinas C Brasileiras, contendo Baixos Teores de Olefinas, através de Espectrometria de RMN ^1H ”, no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, realizado de 02 a 05 de outubro de 2005, Salvador-BA.
- 7.7 “Detecção de Hidrocarbonetos Parafínicos e Etanol, através da ASTM D6733-01, como Método Exploratório para Gasolinas Não Conformes”, no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, realizado de 02 a 05 de outubro de 2005, Salvador-BA.

- 7.8** “Avaliação da Qualidade das Gasolinas Brasileiras, através da Relação Aromáticos/Olefinas”, no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, realizado de 02 a 05 de outubro de 2005, Salvador-BA.
- 7.9** “Desenvolvimento, Avaliação e Utilização de Método Cromatográfico (CG) para Análise de Gasolinas Brasileiras, Utilizando-se Análise de Componentes Principais”, no 13º Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, realizado de 12 a 16 de setembro de 2005, Niterói-RJ.
- 7.10** “Análise da Qualidade das Gasolinas baseado no Estudo de sua Composição: Relação Aromáticos/Olefinas”, na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, realizado de 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas-MG.
- 7.11** “Desenvolvimento e Otimização de Metodologia Analítica Cromatográfica para Análise de Gasolinas Brasileiras”, na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, realizado de 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas-MG.
- 7.12** “Detecção de Adulteração de Gasolinas por Solventes Alifáticos e Etanol através da ASTM D6733-01”, na 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, realizado de 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas-MG.
- 7.13** “Quantificação de Saturados, Aromáticos e Teor de Etanol em Gasolinas C Contendo Baixos Teores de Olefinas por RMN ^1H ”, no XLIV Congresso Brasileiro de Química - CBQ, realizado de 20 a 24 de setembro de 2004, Fortaleza-CE.
- 7.14** “A Experimentação e o Dia-a-Dia no Ensino de Química”, no XXIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química - ENEQUI, realizado de 01 a 07 de fevereiro de 2004, São Carlos-SP.
- 7.15** “Introdução ao Software ACDLabs/Chemsketch como Extensão Universitária”, no XXIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química - ENEQUI, realizado de 01 a 07 de fevereiro de 2004, São Carlos-SP.

7.16 “O Ensino de Química Frente os Parâmetros Curriculares Nacionais: Uma visão das Escolas Públicas de Araraquara-SP”, no XII Encontro Nacional de Ensino de Química - ENEQ, realizado de 27 a 30 de julho de 2004, Goiânia-GO.

7.17 “Um Dia na Universidade”, no I Evento de Educação em Química - EVEQ, realizado de 19 a 21 de maio de 2003, Araraquara-SP.

8. CO-ORIENTAÇÃO DE MONOGRAFIA

8.1 Co-orientação da monografia de iniciação à pesquisa científica para obtenção do título de bacharel em Química, intitulada “Análise da Qualidade de Gasolinas brasileiras baseada no estudo de sua composição aromáticos/olefinas” do aluno Guilherme Tsugio Tanaka durante os anos de 2003 e 2004.

DEDICATÓRIA

Dedico este espaço para agradecer de coração, àqueles que me permitiram ser a pessoa que sou hoje. Pessoas estas que se desdobraram para prover a mim a alegria de viver, de sonhar e de querer vencer na vida. Estes responsáveis são meus pais, Cleomar e Maria, meus irmãos: Leandro, Alex e Rodrigo e a todos que de alguma forma contribuíram para a superação de mais esta etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. José Eduardo de Oliveira pela orientação, discussões, confiança e apoio ao meu trabalho.

Por participarem da banca examinadora de qualificação deste trabalho e pela colaboração minha gratidão aos professores Dr. Nelson Ramos Stradiotto e Dr. João Olímpio Tognolli.

A todos os Professores do IQ pelo aprendizado durante o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao Doutorando MSc. Danilo Flumignan e ao Dr. Aristeu Tininis pelas discussões e contribuição desta dissertação.

Aos Funcionários do CEMPEQC: Carlos Eduardo Silva, Juliano Cardozo, Maria Luiza Morelli e José Ricardo Vargas, e aos Estagiários pela atenção, colaboração e amizade.

Também aos Funcionários da Unesp Marco Gonçalves, Marcos Alves e Aparecida de Lourdes.

Aos colegas de pesquisa Guilherme Tsugio Tanaka, Grazielle Anaia e Tainara Rigo, agradeço pela amizade e pela confiança ao longo de seus estágios.

As minhas amigas do Laboratório CenterLab Ambiental agradeço pela confiança e amizade.

Ao Dr. Nivaldo Boralle pela realização dos espectros e as valiosas sugestões.

A todos os meus amigos, pela amizade e contribuição durante o desenvolvimento desta dissertação.

Ao CNPq e a Fundunesp por terem confiado no desenvolvimento deste projeto e por seu financiamento.

EPIGRAFE

“Não importa o quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso”.

William Shakespeare

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos dois métodos de análise por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio a 500 MHz (RMN ^1H), para estabelecer a composição (Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos, Etanol e Benzeno) e as octanagens (MON e IAD) em amostras de gasolinas C, utilizando os métodos quimiométricos: Regressão Linear Múltipla (MLR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Para este estudo foram analisadas 181 amostras de gasolinas C conformes, não-conformes e adulteradas em laboratório. As composições das amostras foram determinadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (CG-DIC), por um método desenvolvido em nosso laboratório, enquanto que as octanagens foram determinadas pelos métodos padrão de análise ASTM D2700-99 e ASTM D2699-99 em motores CFR. Para a determinação da composição e das octanagens obtidas por MLR, foram utilizados os espectros de RMN ^1H divididos em 16 regiões, correspondentes aos grupos estruturais (CH_3 , CH_2 , CH e OH) dos compostos presentes na gasolina. Na determinação da composição e das octanagens por PLS, foram utilizados os espectros de RMN ^1H convertidos para o formato ASC II. Foram obtidos bons resultados para ambos os métodos MLR e PLS.

Palavras chaves: Gasolina C, espectroscopia de RMN ^1H , MLR e PLS.

ABSTRACT

In this work, two Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) methods have been developed to determine the composition (Paraffins, Olefins, Naphthenes, Aromatics, Ethanol and Benzene) and the octane numbers (MON and AKI) in samples of C gasoline, using the chemometric methods: Multiple Linear Regression (MLR) and Partial Least Squares Regression (PLS). For this study 181 in conformity, and no-conformity samples and adulterated in laboratory C gasoline were analysed. The compositions of the samples were determined by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID), method developed in our laboratory, while the octane numbers were determined by standard methods ASTM D2700-99 and ASTM D2699-99 in CFR motors. To the determination of the composition and octane numbers obtained by MLR it was used the ^1H NMR spectrum divided in 16 regions, related to the structural groups (CH_3 , CH_2 , CH e OH) of the compounds present in the gasoline. In the determination of the composition and octane numbers by PLS, the ^1H NMR spectra converted for the ASC II format were used. Good results were obtained for both methods MLR e PLS.

Keywords: C Gasoline, ^1H NMR spectroscopy, MLR and PLS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de petróleo extraído das bacias brasileiras.....	24
Figura 2. Refinarias de petróleo e fábricas de lubrificantes e fertilizantes estatais atuantes no Brasil.	25
Figura 3. Principais produtos obtidos no refino do petróleo.....	26
Figura 4. Proporções relativas aos compostos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos dos processos de refino mais utilizados.....	27
Figura 5. Motor CFR do laboratório da ANP em Brasília -DF.	32
Figura 6. Sistema de um cromatógrafo gasoso.....	37
Figura 7. Esquema de funcionamento do detector de ionização de chama.	39
Figura 8. Esquema geral dos componentes de um espectrômetro de massas.....	42
Figura 9. Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas.	44
Figura 10. Principais componentes de um espectrômetro de RMN.	46
Figura 11. Principais etapas para a obtenção de um de um sinal de RMN.	46
Figura 12. Ilustração de uma probe de um magneto supercondutor.....	47
Figura 13. Matriz de dados X.....	50
Figura 14. Representação da amostra x nos eixos das variáveis: 1, 2 e 3.....	50
Figura 15. Organização dos dados para calibração, validação e previsão.....	55
Figura 16. Representação do cálculo no método de MLR.	56
Figura 17. Representação matricial dos dados (X), <i>scores</i> (T) e <i>loadings</i> (P).	57
Figura 18. Gráfico dos dados num sistema bidimensional, com os eixos das variáveis 1 e 2 e das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2).	58
Figura 19. Gráficos dos (a) <i>scores</i> e (b) dos <i>loadings</i> de um sistema de dados bidimensional.....	60
Figura 20. Representação matricial das Equações 17 e 18.	63
Figura 21. Representação geométrica do PLS com uma PC. Os dados de X são formados por três variáveis e os dados de Y por duas variáveis.....	65
Figura 22. Comparação dos espectros de massa do principal adulterante obtido da amostra M 3-20%, “A” Espectro da amostra e “B” Espectro da espectroteca NIST Library 98 Edition.	74
Figura 23. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 1 (50 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).	79
Figura 24. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 2 (40 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).	79
Figura 25. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 3 (30 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).	80
Figura 26. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 4 (20 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).	80
Figura 27. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 5 (10 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).	81

Figura 28. Acoplamentos $J_{H,OH}$ e J_{H,CH_3} com os hidrogênios do grupo CH_2 do etanol.	82
Figura 29. Espectro de RMN 1H (δ) a 500MHz em $CDCl_3$ de uma típica gasolina C, com as regiões de integração (A a O) usadas na correlação.....	87
Figura 30. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %m/m de Parafinas.....	89
Figura 31. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %m/m de Olefinas.....	89
Figura 32. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %m/m Naftênicos.	90
Figura 33. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %m/m Aromáticos.....	90
Figura 34. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %m/m de Benzeno.....	90
Figura 36. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %m/m de Etanol.....	90
Figura 35. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %v/v de Benzeno.	90
Figura 37. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN 1H) para %v/v de Etanol.	90
Figura 38. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e preditos (RMN 1H) para o parâmetro MON.....	91
Figura 39. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e preditos (RMN 1H) para o parâmetro IAD.	91
Figura 40. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %m/m de Parafinas.	96
Figura 41. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %m/m de Olefinas.....	96
Figura 42. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %m/m de Naftênicos.	97
Figura 43. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %m/m de Aromáticos.....	97
Figura 44. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %m/m de Etanol.	97
Figura 45. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %v/v de Etanol.	97
Figura 46. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %m/m de Benzeno.....	97
Figura 47. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN 1H) para %v/v de Benzeno.....	97
Figura 48. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e previstos (RMN 1H) para o parâmetro MON.....	98
Figura 49. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e previstos (RMN 1H) para o parâmetro IAD.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Variância descrita pelas PCs para uma PCA.	61
Tabela II. Solventes, misturas de padrões e padrões utilizados.	67
Tabela III. Materiais utilizados.....	68
Tabela IV. Amostras de gasolina utilizadas no trabalho, com sua origem e tipo.	68
Tabela V. Condição cromatográfica usada na análise de gasolinas C por CG-DIC.....	70
Tabela VI. Comparação entre os valores nominais e encontrados para a classe dos naftênicos.....	76
Tabela VII. Valores das quantidades calculada e adicionada para cada substância.	76
Tabela VIII. Porcentagem Média de cada Amostra (em massa) das Refinarias por CG-DIC.....	83
Tabela IX. Atribuição dos deslocamentos químicos para as classes PIONA e etanol.	86
Tabela X. Coeficientes de correlação entre os métodos CG-DIC e RMN ¹ H para a composição, e motor CFR e RMN ¹ H para a octanagem usando MLR.	89
Tabela XI. Tratamentos usados na matriz de dados pela PCA para teste, com as variâncias obtidas para uma componente principal.	92
Tabela XII. Tratamentos usados na matriz de dados pela PCA.....	93
Tabela XIII. Porcentagens de variâncias obtidas com a 1º análise de PCA.....	93
Tabela XIV. Porcentagens das variâncias obtidas com a 2º análise de PCA.....	93
Tabela XV. Tratamentos usados na matriz de calibração dos dados por PLS.....	94
Tabela XVI. Tratamentos usados na matriz de dados para prever os parâmetros analisados por PLS, com o número de PC, os coeficientes de correlação e os erros padrões, para os modelos de calibração e validação.....	95
Tabela XVII. SEP, R _{Previsão} , de acordo com o número de PC, para os modelos de previsão.....	95

LISTA DE EQUACÕES

Equação 133

Equação 240

Equação 340

Equação 440

Equação 541

Equação 641

Equação 751

Equação 852

Equação 952

Equação 1053

Equação 1153

Equação 1254

Equação 1355

Equação 1455

Equação 1556

Equação 1659

Equação 1762

Equação 1862

Equação 1963

Equação 2064

Equação 2164

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC - Álcool Etílico Anidro Combustível.

AKI - Antiknock Index (Índice Antidetonante).

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASTM - American Society for Testing and Materials.

CEMPEQC - Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados.

CEPAT - Laboratório de Combustíveis do Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

CFR - Cooperative Fuel Research Committee.

CG-DIC - Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização de Chama.

CG-EM - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas.

FAFEN - Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados - Camaçari-BA e Laranjeiras-SE.

FID - Free Induction Decay (Decaimento Livre de Indução).

FT - Fourier Transform (Transformada de Fourier).

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo.

HCA - Hierarchical Cluster Analysis (Análise Hierárquica por Agrupamentos).

HPLC - High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

IAD - Índice Antidetonante.

IV - Infravermelho.

KNN - K Nearest Neighbor (K Vizinho mais Próximo).

LABCOM - Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo.

LUBNOR - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste - Fortaleza-CE.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

MLR - Multiple Linear Regression (Regressão Linear Múltipla).

MON - Motor Octano Number (Número de Octano Motor).

NIST - National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia).

PC - Principal Components (Componentes Principais).

PCA - Principal Components Analysis (Análise de Componentes Principais).

PCR - Principal Components Regression (Regressão por Componentes Principais).

PFE - Ponto Final de Ebulição.

PIONA - Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos.

PIC - Programas Interlaboratoriais de Calibração dos Analisadores Portáteis por IV.

PLS - Partial Least Squares Regression (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais).

PRESS - Prediction Residual Error Sum of Squares (Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão Estimados).

PV - Pressão de Vapor.

RECAP - Refinaria de Capuava - Mauá-SP.

REDUC - Refinaria Duque de Caxias-RJ.

REFAP - Refinaria Alberto Pasqualini - Canoas-RS.

REGAP - Refinaria Gabriel Passos - Betim-MG.

REM - Radiação Eletromagnética.

REMAN - Refinaria Issac Sabbá - Manaus-AM.

REPAR - Refinaria Presidente Getúlio Vargas - Araucária-PR

REPLAN - Refinaria de Paulínia-SP.

REVAP - Refinaria Henrique Lage - São José dos Campos-SP.

RF - Radiofrequência.

RLAM - Refinaria Landulpho Alves Mataripe - São Francisco do Conde-BA.

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.

RON - Research Octane Number (Número de Octano Pesquisa).

RPBC - Refinaria Presidente Bernardes Cubatão-SP.

SEC - Standard Error of Calibration (Erro Padrão de Calibração).

SEE - Standard Error of Estimate (Erro Padrão Estimado).

SEP - Standard Error of Prediction (Erro Padrão de Previsão).

SEV - Standard Error of Validation (Erro Padrão de Validação).

SIMCA - Soft Independent Modeling of Class Analogy.

SNV - Standard Normal Variate (Transformação Padrão Normal de Variação).

SIX - Superintendência da Industrialização do Xisto - São Mateus do Sul-PR.

SUMÁRIO

DADOS CURRICULARES	1
DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS	7
EPIGRAFE	8
RESUMO	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE EQUACÕES	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	15
SUMÁRIO	17
1- INTRODUÇÃO:	19
2- OBJETIVOS:	23
3- FUNDAMENTOS:	24
3.1- Petróleo:	24
3.2- Refino e Produtos do Petróleo:	25
3.3- Gasolina:	27
3.4- Especificações de Qualidade da Gasolina e Seus Significados:	29
3.4.1- Porcentagem de Álcool Etílico Anidro Combustível:	29
3.4.2- Octanagem:	30
3.4.2.1- Método MON (Motor Octano Number) ou Método Motor:	31
3.4.2.2- Método RON (Research Octane Number) ou Método Pesquisa:	32
3.4.2.3- Índice Antidetonante (IAD):	33
3.4.3- Composição da Gasolina:	33
3.4.4- Tipos de Gasolinas:	34
3.4.4.1- Gasolina Tipo A-Comum:	34
3.4.4.2- Gasolina Tipo A-Premium:	35
3.4.4.3- Gasolina Tipo C-Comum:	35
3.4.4.4- Gasolina Tipo C-Premium:	35
3.4.4.5- Gasolina Aditivada:	36
3.5- Cromatografia Gasosa:	36
3.5.1- Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC):	38
3.5.2- Fatores de Respostas:	39
3.5.3- Cromatografia Gasosa com Detecção por Espectrometria de Massas (CG-EM):	41
3.6- Ressonância Magnética Nuclear (RMN):	44
3.7- Quimiometria	48
3.7.1- A Organização dos Dados:	49
3.7.2- Tipos de Pré-processamento:	51
3.7.2.1- Centrado na Média:	51

3.7.2.2- Escalamento pela Variância:	52
3.7.2.3- Escalamento na Faixa:	53
3.7.2.4- Auto-Escalamento:	53
3.7.3- Matrizes de Dados:	54
3.7.4- Regressão Linear Múltipla (MLR):	55
3.7.5- Análise de Componentes Principais (PCA):	57
3.7.6- Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS):	62
3.7.7- Número de Componentes Principais (PC):	65
4- METODOLOGIA:	67
4.1- Padrões:	67
4.2- Materiais Utilizados:	68
4.3- Amostras:	68
4.4- Análises de MON e RON:	69
4.5- Análise de CG:	70
4.5.1- CG-DIC	71
4.5.2- CG-EM	71
4.6- Análise de RMN ¹ H:	71
4.7- Softwares Utilizados:	71
4.8- Tratamento dos Dados:	72
4.8.1- Análise por MLR:	72
4.8.2- Análise por PLS:	72
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO:	73
5.1- Análise de CG-EM:	73
5.1.1- Identificação das Substâncias que Compõem a Gasolina:	73
5.1.2- Análise das amostras alteradas:	73
5.2- Análise de CG-DIC:	74
5.2.1- Calibração do <i>Software</i> PONA Solution para a Análise PIONA:	74
5.2.2- Verificação dos Fatores de Respostas:	75
5.2.3- Análise PONA:	77
5.3- Análise de RMN ¹ H:	77
5.3.1- Otimização das Condições de Análise de RMN ¹ H:	78
5.3.2- Análise dos Espectros de RMN ¹ H para os Padrões PIONA e Etanol:	83
5.3.3- Atribuição dos Deslocamentos Químicos para as classes PIONA e Etanol:	84
5.3.4- Atribuição dos Deslocamentos Químicos (δ) nos Grupos Estruturais no Espectro de RMN ¹ H de Gasolina:	86
5.4- Previsão da Composição e de Octanagem por MLR:	88
5.5- Análise Exploratória dos dados por PCA:	91
5.6- Previsão da Composição e da Octanagem por PLS:	93
6- CONCLUSÕES:	99
7- REFERÊNCIAS:	100

1- INTRODUÇÃO:

Até a década de 60, a maioria das análises químicas era realizada por métodos experimentais simples, como titulometria, gravimetria, colorimetria, entre outros. Com o passar do tempo, foram surgindo inúmeras técnicas instrumentais de análise [1], e atualmente são utilizados equipamentos sofisticados, como os métodos espectroscópicos de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN), além dos métodos de cromatografia gasosa (CG) e líquida (HPLC) hifenados a outros métodos.

Com o desenvolvimento destas técnicas instrumentais analíticas e a crescente utilização de computadores, tornou-se possível à obtenção de uma grande quantidade de dados num só experimento de análise. Devido o aumento na quantidade de dados gerados, cresceu também a dificuldade de se obter e manipular as informações mais interessantes dos dados gerados para a variável de interesse. Desta forma, a utilização de métodos quimiométricos (PCA, HCA, MLR, SIMCA, PLS, etc) tem encontrado inúmeras aplicações no tratamento de dados químicos.

A gasolina automotiva é um dos combustíveis fósseis mais utilizados no mundo, havendo um grande interesse por parte da sociedade em relação à sua qualidade. No Brasil, a gasolina automotiva foi responsável em 2005 por 26,53% das vendas de derivados de petróleo pelas distribuidoras, totalizando-se um volume de 23.541.797 m³ comercializados [2]. A gasolina é o combustível mais adulterado no mercado nacional, trazendo sérios riscos ao motor do veículo além de prejuízos aos cofres públicos devido à sonegação de impostos.

Uma gasolina típica é constituída por hidrocarbonetos derivados de petróleo e pode conter aditivos, que melhoram seu rendimento. Sendo misturas de hidrocarbonetos, suas propriedades e composições dependerão da natureza do petróleo e do processo petroquímico utilizado em sua obtenção [3]. Estas diferenças exercem influência nos parâmetros físico-

químicos que determinam a qualidade da gasolina [4].

O controle de qualidade da gasolina no Brasil é realizado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A maior importância desse controle é garantir um produto isento de adulterantes, diminuindo assim a sonegação de impostos, os riscos à saúde da população e os danos causados aos motores.

A Portaria nº 309, de 28 de Dezembro de 2001 da ANP [5], especifica as características que a gasolina deve apresentar para ser comercializada, além dos limites máximos e mínimos de algumas especificações, bem como os respectivos métodos de análise.

Uma das especificações mais importante da Portaria 309 é a octanagem. Esta característica indica a capacidade antidetonante da gasolina e está relacionada com a sua composição. Para determinar a octanagem da gasolina são utilizados dois procedimentos descritos nas normas ASTM D 2700 [6] e a ASTM D 2699 [7]. A execução desses procedimentos é demorada (podendo levar até mais de 1 hora de análise por amostra), consome grande volume de amostra (1 litro), requer o uso de substâncias de referência (isooctano e *n*-heptano) em grandes quantidades (0,5 a 1 litro por substância). Além disso, os procedimentos aqui citados utilizam motores a combustão de alto custo (~US\$ 250,000.00) e dedicados somente a este tipo de análise [8, 9]. Portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de metodologias alternativas para a obtenção da octanagem em equipamentos multifuncionais, disponíveis em diversos laboratórios, o que conseqüentemente levaria a redução dos preços dos ensaios, além de permitir sua utilização em laboratórios não dedicados.

A determinação da composição exata da gasolina é uma “tarefa árdua”, já que a gasolina é uma amostra complexa constituída de centenas de componentes. Os métodos padrões mais utilizados para a determinação da composição de gasolinas são os métodos

cromatográficos da ASTM, sendo eles:

- D 6733 [10] ou D 6729 [11], para determinação individual dos componentes ou por grupos (análise PONA - Parafínicos, Naftênicos, Olefínicos e Aromáticos);
- D 5599 [12] ou D 4815 [13] para oxigenados;
- D 3606 [14] ou D 5580 [15] para benzeno.

Um dos grandes problemas desses métodos é o tempo de análise, que pode levar mais de três horas por amostra.

Vários trabalhos têm sido reportados na literatura para a análise de gasolina, usando as técnicas: IV [16-25], CG [26-40], RMN ^1H [41-53], entre outras. Estas técnicas permitem obter a composição (classes dos compostos parafínicos, naftênicos, olefínicos, aromáticos e oxigenados) e através dela os parâmetros de qualidade (massa específica, curva de destilação, octanagem, pressão de vapor, etc). Para tanto os resultados obtidos podem ser correlacionados através de métodos quimiométricos, para prever composição e propriedades.

A utilização dos métodos quimiométricos em amostras complexas, a partir dos dados obtidos através das técnicas (IV, CG, RMN, entre outras), têm sido objeto de inúmeras aplicações como: controle de qualidade e/ou discriminação da origem geográfica de amostras de café [54, 55], mel [56, 57], uvas [58, 59], vinho [60, 61], morango [62], bebidas [63, 64]; produtos de petróleo [65-67]; alocação de fontes de contaminação em química ambiental [68, 69]; identificação e/ou classificação de óleos e graxas [70, 71], gêneros e espécies de plantas e vegetais [72], e muitos outros trabalhos, nas áreas de biologia, economia, psicologia, geologia, geoquímica e ecologia [73-75].

Até o alcance de nosso conhecimento não existem trabalhos na literatura com amostras de gasolinas brasileiras, analisadas por RMN ^1H , que utilizem métodos quimiométricos, para prever os parâmetros de qualidade (octanagem e composição).

Assim sendo, neste trabalho, métodos de regressão multivariada foram utilizados para propor modelos que permitam obter a composição e a octanagem, através dos espectros de RMN ^1H . Isto torna o trabalho bastante relevante, uma vez que a gasolina hoje consumida no Brasil tem uma particularidade quando comparada às demais gasolinas comercializadas mundialmente, qual seja, alto teor de etanol (20 a 25% v/v), diferentemente dos outros países onde se adota a adição de outros componentes (éteres) à gasolina para melhorar a octanagem.

2- OBJETIVOS:

Desenvolver um método de análise de gasolina C brasileira por espectroscopia RMN ^1H a 500MHz para determinação da composição em parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos, benzeno e etanol, e da octanagem MON e IAD, utilizando métodos quimiométricos: regressão linear múltipla (MLR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

3- FUNDAMENTOS:

3.1- Petróleo:

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o amarelo claro (**Figura 1**). Constituído de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, além de substâncias com heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio [76].



Fonte: Referência 76.

Figura 1. Tipos de petróleo extraído das bacias brasileiras.

Desde a sua descoberta em quantidades comerciais, em 1859 nos Estados Unidos [77], o petróleo se tornou indispensável para a civilização. A maioria dos automóveis, trens, navios e aviões são movidos pela energia gerada pela queima de combustíveis provenientes do petróleo: gasolina, diesel e querosene de aviação. É de grande importância na pavimentação de estradas (asfalto), na lubrificação de máquinas com produtos extraídos do petróleo e na indústria petroquímica e de fertilizantes. Tais indústrias utilizam matérias-primas derivadas do petróleo e do gás natural, dando origem a uma grande diversidade de produtos tais como: plástico, fibras, borracha, fertilizantes, medicamentos, aditivos e outros [78].

Há hoje no Brasil 13 refinarias (**Figura 2**), das quais, 11 são estatais (REMAN-AM, RLAM-BA, REGAP-MG, REDUC-RJ, REVAP-SP, RECAP-SP, RPBC-SP, REPLAN-SP, REPAR-PR, SIX-PR e REFAP-RS da PETROBRÁS) e 2 privadas (Manguinhos-RJ e IPIRANGA-RS); além de uma fábrica de lubrificante (LUBNOR-CE) e duas de fertilizantes (FAFEN-SE e FAFEN-BA), sendo também estas estatais. O Brasil é um dos maiores

produtores mundiais de petróleo (16°) com mais de 1.718.000 barris por dia produzidos em 2005 e podendo processar (capacidade total efetiva de refino) de 1.940.000 barris de petróleo por dia [2]. Sua capacidade de refino é maior que a capacidade de produção, mesmo tendo atingindo a auto-suficiência no setor em 2006.



Fonte: PETROBRÁS.

Figura 2. Refinarias de petróleo e fábricas de lubrificantes e fertilizantes estatais atuantes no Brasil.

3.2- Refino e Produtos do Petróleo:

O refino de petróleo é efetuado por uma série de processos industriais onde se obtém as chamadas frações de petróleo. Através da separação e da transformação dos diversos constituintes do óleo cru, complementando-se com a remoção dos compostos indesejáveis presentes. Existe uma grande diversidade de processos de refino, que são empregados após uma adequada avaliação econômica da produção, em função do tipo de petróleo processado e do mercado a ser atendido. Alguns dos processos de produção utilizados são: destilação direta, destilação a pressão reduzida ou a vácuo, craqueamento térmico, craqueamento catalítico, alquilação, hidrocrackeamento, isomerização, dentre outras [3].

São inúmeras as aplicações dos produtos obtidos no refino do petróleo (**Figura 3**) [79].

Os diversos produtos obtidos podem ser divididos em duas classes:

→ **Combustíveis:**

- Doméstico: Gás de cozinha (GLP);
- Automotivos: Gasolina e óleo diesel;
- Aviação: Gasolina e querosene;
- Industriais: Gás combustível, óleo combustível e coque.

→ **Não-Combustível:**

- Lubrificantes, graxas e parafinas;
- Matéria-prima para indústria petroquímica e de fertilizantes;
- Solventes, óleo de pulverização agrícola, asfaltos e outros.

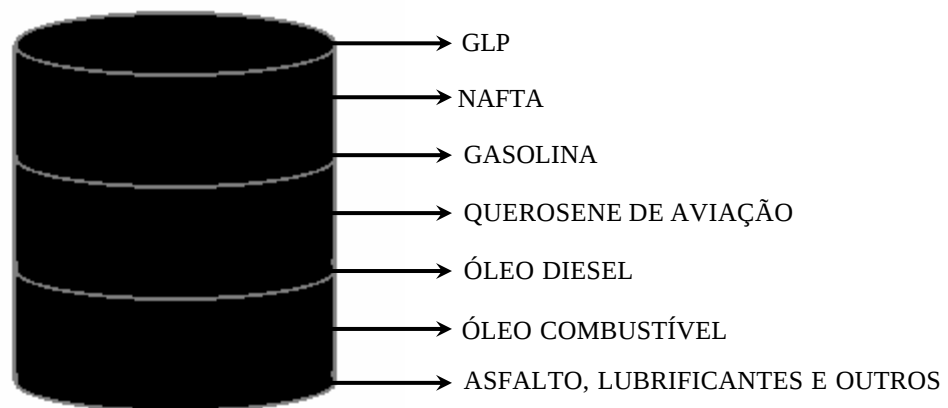


Figura 3. Principais produtos obtidos no refino do petróleo.

3.3- Gasolina:

As gasolinas automotivas são os combustíveis usados nos motores de combustão interna com ignição por centelha, isto é, tipo ciclo Otto. São constituídas de uma mistura complexa de várias centenas de compostos, predominantemente hidrocarbonetos, sendo estes parafínicos (alcanos), naftênicos (cicloalcanos), olefínicos (alcenos), aromáticos, e em menores quantidades, por substâncias que contém em sua fórmula química átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais, entre outros. Os hidrocarbonetos presentes são compostos por cadeia carbônica variável de quatro a doze átomos de carbonos, tendo ponto de ebulição entre 30 e 220°C. As propriedades e proporções relativas dos compostos (parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) presentes nas gasolinas são influenciadas pelo tipo de petróleo e pelos processos de refino utilizados (**Figura 4**) [78].

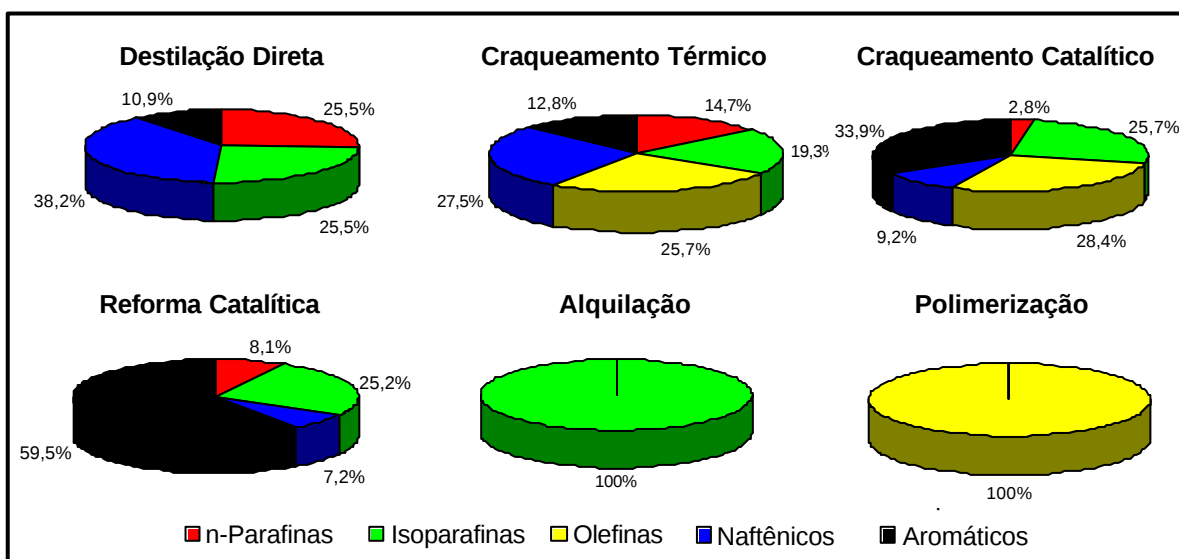


Figura 4. Proporções relativas aos compostos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos dos processos de refino mais utilizados.

A formulação da gasolina pode demandar a utilização de diversas correntes nobres, oriundas do processamento de refino do petróleo como:

(a) Nafta leve: obtida a partir da destilação direta do petróleo;

(b) Nafta craqueada: obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (Gasóleos);

(c) Nafta reformada: obtida a partir de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas, conseqüentemente, a octanagem; e,

(d) Nafta alquilada: obtida de um processo que produz substâncias de alta octanagem a partir de isobutanos e olefinas.

As gasolinas hoje comercializadas são formuladas, conforme o tipo de gasolina: C-Comum ou C-Premium, com esses tipos de nafta. A proporção é aquela que permite enquadrar a gasolina à especificação vigente, legislada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001 [5].

Para melhorar a octanagem da gasolina, dois tipos de oxigenados podem ser adicionados: álcoois e éteres alifáticos, sendo exigido no Brasil o uso de álcool etílico anidro combustível (AEAC), conforme legislação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) através da portaria nº 51, de 22 de fevereiro de 2006 [80]. Nos últimos 5 anos a porcentagem de AEAC adicionado na gasolina variou entre 20 e 25% em volume. A gasolina hoje disponibilizada em nosso país para o consumidor final é aquela comercializada pelos postos revendedores (postos de gasolina) e possuem em sua composição AEAC. Do ponto de vista ambiental, a adição de AEAC é de fundamental importância, pois diminui as emissões de poluentes no ambiente e possui a vantagem de ser um combustível renovável.

3.4- Especificações de Qualidade da Gasolina e Seus Significados:

As especificações para a comercialização de gasolinas automotivas e o controle de qualidade do produto são diferentes em diversas regiões do mundo. Cada uma tem as próprias especificações; isto é, EN-228 na Europa, ASTM D 4814 no EUA, JIS K 2202 no Japão e IS 2796 na Índia. No Brasil esta especificação é estabelecida pela ANP, através da Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001 [5]. As especificações nacionais são: cor, aspecto, teor de AEAC, massa específica, curva de destilação, MON, IAD, pressão de vapor, goma atual lavada, período de indução, corrosividade ao cobre, teor de enxofre, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos.

A gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos de qualidade definidos pela ANP. Tais requisitos visam garantir que o produto apresente condições de atender a todas as exigências dos motores e permitir que as emissões de poluentes sejam mantidas em níveis aceitáveis.

3.4.1- Porcentagem de Álcool Etílico Anidro Combustível:

A avaliação desta característica é de grande importância tendo em vista que, quando este produto é adicionado em excesso ou em menor teor do que o especificado, poderá comprometer o bom funcionamento dos veículos. Os carros no Brasil devem ser regulados para consumir uma gasolina com o teor de AEAC na faixa de 20 a 25% em volume, conforme prescreve a legislação atual [80], que na data em que esta dissertação foi redigida está fixada em 20% v/v. Esta adição de álcool contribui para um aumento na octanagem da gasolina, o que pode também ser obtido com pequenas alterações na formulação da gasolina.

O consumo de uma gasolina, com o teor de AEAC inferior ao mínimo especificado, poderá levar o motor do veículo (a menos que seja feita uma nova regulamentação) a apresentar

problemas como: detonação (batida de pino), formação de depósitos de fuligem e carbonização das velas de ignição, o que pode causar falhas no seu funcionamento. Já o uso de gasolina com teor de AEAC, superior ao máximo especificado, e para o qual o motor foi regulado, levará o veículo a apresentar perda de potência acompanhada de um aumento no consumo de combustível. Isso devido ao menor poder energético (calorífico) do álcool e ao desequilíbrio da relação ar/combustível [81, 82].

3.4.2- Octanagem:

Umas das principais características da gasolina para que tenha um bom funcionamento nos motores de combustão interna é a octanagem ou índice de octano. Este termo pode se referir, no que se diz a respeito à gasolina, tanto ao seu número de octano quanto ao seu índice antidetonante (IAD). A octanagem de uma gasolina indica sua resistência à detonação, e é obtida através de um número, denominado número de octano, que corresponde à equivalência em porcentagem volumétrica de duas substâncias químicas: o 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) e o *n*-heptano; sendo que o isooctano é considerado padrão de boa qualidade, ao qual é atribuído o valor de octanagem igual a 100 e ao *n*-heptano é atribuído o valor de octanagem igual a 0. Esta característica indica a capacidade antidetonante da gasolina, ou seja, quanto maior a octanagem, maior poderá ser a mistura gasolina/ar sem que haja combustão espontânea. Portanto, é importante lembrar que, uma gasolina com octanagem igual a 86, não necessariamente, significa que é uma mistura de 86% de isooctano e 14% de *n*-heptano, mas que possui uma resistência à detonação igual à desta mistura.

A avaliação da octanagem da gasolina é justificada pela necessidade de garantir que o produto atenda às exigências dos motores nos tempos de compressão e início da expansão (quando ocorre aumento de pressão e de temperatura) sem entrar em auto-ignição.

Para cada projeto de motor, tem-se o momento ideal para a ocorrência do centelhamento das velas de ignição. Em cada cilindro, logo após o centelhamento, forma-se uma frente de chama que se propaga através da câmara de combustão queimando o combustível e provocando um substancial aumento da pressão e da temperatura. Estes aumentos de pressão e temperatura devem ser suportados pela mistura gasolina/ar na câmara de combustão sem que ocorra a auto-ignição.

Se a gasolina não corresponde a esta exigência, uma parte final dela, que ainda não tenha sofrido combustão e que se encontra no caminho da frente da chama, se inflamará espontaneamente. Isso provoca oscilações na pressão interna da câmara, que se faz vibrar a massa gasosa (mistura de gasolina e ar). Essa vibração gasosa é transmitida para a estrutura do motor (paredes dos cilindros) fazendo com que se percebam ruídos semelhantes ao de peças metálicas que se chocam. Este ruído é denominado **detonação** ou **batida de pino**. Este fenômeno, além de aumentar o ruído produzido pelo veículo e prejudicar o seu desempenho, pode vir a causar sérios danos aos motores como: corrosão das válvulas, superaquecimento nas velas, danos no cabeçote e na face superior do pistão [81, 82].

A octanagem da gasolina pode ser classificada pelos métodos MON, RON e pela relação entre seus valores o IAD.

3.4.2.1- Método MON (Motor Octano Number) ou Método Motor:

Este método avalia a resistência da gasolina à detonação quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas. Por exemplo: nas subidas de ladeiras com marcha reduzida e velocidade alta e nas ultrapassagens. O número de octano é especificado para a gasolina brasileira contendo álcool etílico anidro (gasolina tipo C-Comum ou aditivada). O teste padrão ASTM D 2700 [6] é realizado usando

motores especiais chamados de Motores CFR (Cooperative Fuel Research Committee) (**Figura 5**), que são monocilíndricos de razão de compressão variável equipados com a instrumentação necessária e montados numa base fixa. Durante o teste o motor opera sob condições controladas como: rotação de $900 \pm 9\text{rpm}$, temperatura do óleo lubrificante $58 \pm 8^\circ\text{C}$, temperatura do líquido de resfriamento em $100 \pm 2^\circ\text{C}$, temperatura do combustível em $149 \pm 2^\circ\text{C}$, entre outras.



Figura 5. Motor CFR do laboratório da ANP em Brasília-DF.

3.4.2.2- Método RON (Research Octane Number) ou Método Pesquisa:

Este método avalia a resistência da gasolina à detonação sob condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que aquela avaliada pelo método MON. Por exemplo: ao “arrancarmos” com o veículo em um sinal. O teste padrão ASTM D 2699 [7] é feito em motores semelhantes àqueles utilizados para o teste do método MON. Neste teste, a rotação é controlada em $600 \pm 6\text{rpm}$, a temperatura do lubrificante e do líquido de resfriamento é mantida igual ao método MON. Não é definida a temperatura em que deve ser mantido o combustível.

3.4.2.3- Índice Antidetonante (IAD):

Quando se trata de definir a octanagem requerida pelos motores e que, conseqüentemente, deve ser atendida pelas gasolinas, alguns países, inclusive o Brasil, adotam, além do número de octanos MON e RON, o índice antidetonante (IAD) como representativo do desempenho a ser atendido pela gasolina. O que ocorre é que, dependendo do projeto do motor do veículo e das condições em que ele opera, o desempenho antidetonante do combustível pode ser melhor representado, em alguns casos, pela octanagem MON, em outros, pela octanagem RON. Com o IAD, estima-se o desempenho antidetonante do combustível para um universo mais amplo de veículos o que o coloca em vantagem em relação a octanagem MON ou RON, consideradas separadamente. O IAD é calculado em conformidade com a norma ASTM D 4814 que o define como a média aritmética entre as octanagem MON e RON (**Equação 1**).

$$IAD = \frac{(MON + RON)}{2} \quad \text{Equação 1}$$

3.4.3- Composição da Gasolina:

A composição da gasolina é que define as suas características químicas e físico-químicas e faz com que ela seja um produto de elevada complexidade. A composição desse combustível tem uma grande importância no seu desempenho, tanto no que diz respeito ao desempenho no motor, como na emissão de poluentes. A gasolina deve apresentar-se com adequada composição para atender aos requisitos definidos pela legislação tanto de caráter ambiental como ao exigidos pelos motores dos mais diversos tipos de veículos. Quando produtos estranhos, como solventes ou similares são adicionados na gasolina, estes alteram a

sua composição e conseqüentemente, as suas propriedades. A mistura final, de um modo geral, se apresenta inadequada para o consumo nos veículos, pois não atenderam os requisitos técnicos mínimos exigidos para um bom funcionamento dos motores.

Portanto, para manter a qualidade e o controle dos componentes presentes na gasolina, ou seja, as classes: Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos (PIONA) e Oxigenados, devem ser analisadas. Tais análises são executadas separando os hidrocarbonetos presentes na amostra em componentes simples identificando-os e posteriormente agrupando-os em classes relacionadas às funções orgânicas correspondentes. As análises podem ser executadas por métodos cromatográficos, por exemplo: Cromatografia Gasosa [26-36], Cromatografia de Fluido Super Crítico [37, 38] ou Cromatografia em Coluna Líquida com Indicador Fluorescente de Adsorção [39]. Também pode-se encontrar na literatura outras técnicas para a análise de gasolina, como Espectrometria de Infravermelho [16-25], Espectrometria de Massas [83] e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear [41-53].

3.4.4- Tipos de Gasolinas:

As gasolinas são classificadas de acordo com o seu poder antidetonante e pela presença de aditivos. Os tipos de gasolinas são definidos e especificados pela ANP [5], que atualmente são quatro: A-Comum, A-Premium, C-Comum e C-Premium, sendo as duas últimas de uso comercial, ou seja, vendidas para os consumidores nos postos de gasolina.

3.4.4.1- Gasolina Tipo A-Comum:

É a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Além de ser isenta de compostos oxigenados (álcoois ou éteres) e constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal, que enquadra o

produto na especificação prevista na legislação.

3.4.4.2- Gasolina Tipo A-Premium:

É uma gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras, que apresenta uma formulação diferenciada. Além de ser isenta de compostos oxigenados (álcoois ou éteres), constitui-se de uma mistura de naftas (numa proporção tal que enquadra o produto na especificação prevista na legislação) de elevada octanagem (IAD = 91) que fornecem à gasolina uma maior resistência à detonação do que a fornecida pela do tipo A-Comum.

3.4.4.3- Gasolina Tipo C-Comum:

É a gasolina comum que se encontra disponível nos postos revendedores e é utilizada nos automóveis. É preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam AEAC à gasolina do tipo A-Comum. A porcentagem de AEAC na gasolina na data de redação desta dissertação é 20% em volume, conforme a legislação [80]. Esta apresenta uma octanagem no mínimo de 82 para MON e de 87 para IAD.

3.4.4.4- Gasolina Tipo C-Premium:

É a gasolina premium que se encontra disponível nos postos revendedores, também preparada pelas companhias distribuidoras, que adicionam AEAC à gasolina do tipo A-Premium. A porcentagem de AEAC na gasolina na data de redação desta dissertação é 20% em volume, conforme a legislação [80]. Esta foi desenvolvida com o objetivo de atender aos veículos nacionais e importados, com altas taxas de compreensão, alto desempenho, injeção eletrônica, sensor de detonação e, que tenham a recomendação dos fabricantes de utilizar um

combustível de elevada resistência à detonação. Esta gasolina diferencia-se da gasolina tipo C-Comum, principalmente, pela octanagem maior apresentada, no mínimo de 91 para IAD.

3.4.4.5- Gasolina Aditivada:

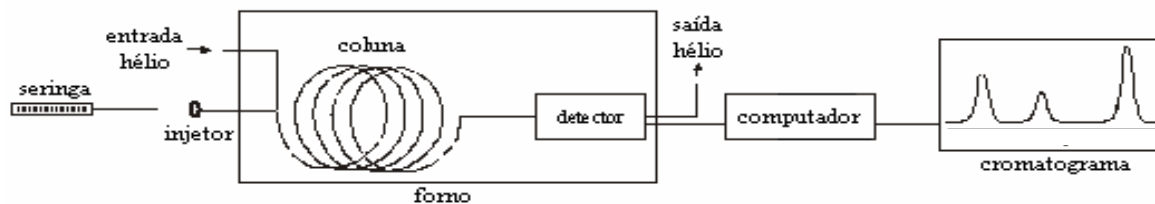
As companhias distribuidoras adicionam a gasolina do tipo A, comum ou premium, além do AEAC, aditivos que conferem à gasolina características diferenciadas. Com adição destes aditivos, a gasolina comum passa a ser comercializada como Gasolina C aditivada ou simplesmente Gasolina Aditivada. A gasolina Premium quando aditivada continua a ser denominada Gasolina Premium. Ou seja, toda gasolina premium já contém em sua formulação aditivos, que tem características detergentes e dispersantes, contribuindo para minimizar a formação de depósitos no carburador e nos bicos injetores, assim como, no coletor e hastes das válvulas de admissão. Este tipo de gasolina recebe um corante para diferenciá-la da gasolina C-Comum.

3.5- Cromatografia Gasosa:

Muitas amostras de interesse para os químicos são constituídas de misturas complexas com muitos componentes individuais. A análise de uma substância em particular na mistura é complicada devido à presença de outras substâncias. Portanto, à necessidade de separar os componentes individuais das misturas complexas antes de analisá-las. Uma técnica usada para separar e analisar os componentes de uma mistura é a cromatografia gasosa [84-87].

Esta técnica analítica foi inventada por James e Martin em 1952, e se tornou a mais aplicada e importante da química moderna [88]. Ela está baseada numa série de partições, ou distribuições, dos componentes da amostra, entre uma fase móvel gasosa e uma fase líquida (ou sólida) que recobre a superfície de um sólido inerte (a coluna cromatográfica); após a

amostra ser injetada em pequena quantidade através do injetor sobre o início da coluna (Figura 6).



Fonte: Referência 88.

Figura 6. Sistema de um cromatógrafo gasoso.

O injetor e a coluna são aquecidos a uma temperatura alta suficiente para vaporizar a amostra. Um gás inerte, como hélio, flui pela coluna; isto é, a fase móvel ou gás de arraste, e serve para levar a amostra do injetor, através da coluna até o detector. A coluna é chamada de fase estacionária e interage seletivamente com os componentes da amostra realizando a separação. Uma competição é então estabelecida entre a fase móvel e a estacionária para o transcurso dos componentes individuais. A velocidade com que os componentes da amostra passam através da coluna depende do grau de interação entre cada componente e a fase estacionária e do seu ponto de ebulição. Se o componente não interagir com a fase, ele se movimentará através da coluna, arrastado pelo gás de arraste em um tempo relativamente curto. Se o componente interagir com a fase, um tempo mais longo será necessário para a amostra percorrer a coluna. Este grau de compatibilidade fundamenta-se na solubilidade ou adsorção dos analitos na fase estacionária. O princípio que "semelhante dissolve semelhante" pode ser usado; uma combinação polar dissolverá em uma fase estacionária polar e uma não polar dissolverá em uma fase estacionária não polar.

Componentes diferentes de uma mistura interagirão a graus diferentes com a coluna e, portanto, deixarão a coluna com tempos diferentes. Se todos os componentes de uma amostra forem igualmente compatíveis com a fase estacionária, a ordem de deixar a coluna (eluição) é

determinada pelos pontos de ebulição dos componentes.

Uma vez que as moléculas deixam a coluna, elas passam para um detector que monitora a presença destas combinações, e os sinais resultantes provêm a contribuição para aquisição de dados. A identidade de um componente pode ser determinada pelo seu tempo de retenção, que é o tempo requerido para o componente aparecer no detector.

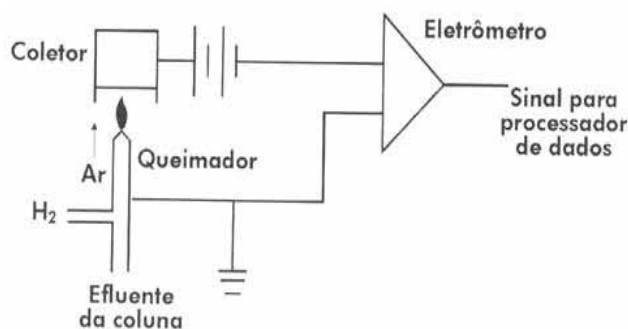
A cromatografia gasosa pode ser aplicada a análises de misturas que contém compostos com pontos de ebulição entre zero e 450 °C, ou que podem ser aquecidos o suficiente sem sofrer decomposição para que se obtenha pressão de vapor [84-87].

A cromatografia gasosa é um método analítico padrão que abrange pesquisa, desenvolvimento, e controle de qualidade em muitas indústrias. Essa técnica também tem, ao longo do tempo, sido de grande importância na análise nas áreas petroquímicas, ambientais e forenses [88, 89].

3.5.1- Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC):

O DIC foi proposto em 1958, pelos grupos de pesquisa de Harley e de McWilliam e Dewar [88]. O seu princípio é de que o composto eluído da coluna (analito), misturado com hidrogênio e ar sintético seja queimado, produzindo uma chama que tem energia suficiente para ionizar as moléculas do analito que tenham potenciais de ionização baixos. As espécies iônicas assim produzidas são coletadas por eletrodos e a corrente elétrica resultante é amplificada e enviada para o sistema de registro, conforme ilustra a **Figura 7** [85-87].

Um parâmetro de grande influência no desempenho do detector de ionização de chama é a relação existente entre os gases envolvidos no processo de combustão. Na prática, a razão mais comumente utilizada é 1:1:10 (gás de arraste : hidrogênio : ar sintético), porém os fluxos ideais devem ser determinados experimentalmente, para cada sistema utilizado.



Fonte: Referência 88.

Figura 7. Esquema de funcionamento do detector de ionização de chama.

O DIC possui grande aplicabilidade, sendo um detector quase universal na cromatografia de compostos orgânicos voláteis. Tal universalidade, acoplada a sua elevada sensibilidade, alta estabilidade, resposta rápida, dentre outros, faz com que seja o detector mais popular de uso corrente. Por outro lado, trata-se de um detector destrutivo o que não é nada atraente para trabalhos em escala preparativa [84].

3.5.2- Fatores de Respostas:

A análise quantitativa por cromatografia gasosa é um dos processos mais precisos da química analítica para análise de misturas, porém, quando as estruturas e massas moleculares dos componentes das misturas forem diferentes é necessário o uso de fatores de correção na área dos picos de cada substância, a fim de obter um resultado preciso e exato.

Na grande maioria dos casos, cada substância tem um valor diferente para a relação área do pico cromatográfico correspondente/massa, isto é, área por unidade de massa. Em outras palavras, a área obtida experimentalmente (A_i) tem que ser multiplicada por um fator que o transforme na área corrigida (Ac_i), isso porque o detector, usualmente, não apresenta a mesma resposta para todas as substâncias. A área de uma substância poderá não ser correspondente à composição percentual, tornando necessário o uso de um fator de correção, denominado de fator de resposta [84].

Fatores de respostas são fatores de correção utilizados para converter valores medidos das áreas em valores que sejam proporcionais à porcentagem em massa na mistura. Estes fatores são muito usados em cromatografia a gás, principalmente nas indústrias de petróleo ou petroquímica.

A composição da amostra injetada no cromatógrafo pode ser obtida em função de um valor correspondente à altura do pico ou da área do pico, dependendo das condições experimentais de repetitividade ou repetibilidade que se pode impor ao sistema de injeção do cromatógrafo (manual ou automático). O utilizado neste trabalho foi um sistema de injeção automático, diminuindo assim erros experimentais na repetitividade ou repetibilidade.

Os fatores de resposta que transformam a área experimental do pico (A_i) na área corrigida (A_{ci}) podem ser obtidos de diversas maneiras.

A determinação dos fatores de resposta das substâncias é feita a partir de uma mistura sintética de substâncias padrões e uma substância de referência, com suas massas e/ou densidades conhecidas. Considere-se uma amostra sintética das substâncias líquidas, $S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$ e S_r (referência), de massas moleculares, respectivamente, $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$ e M_r , e densidades do líquido, $d_1, d_2, d_3, \dots, d_i$ e d_r . Essa mistura é feita pelas adições das massas $m_1, m_2, m_3, \dots, m_i$ e m_r gramas de cada substância, o que leva a seguinte composição da mistura sintética [84]:

$$\text{- Porcentagem em Massa: } P_i^m = \frac{m_i}{\sum m_i} 100 \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{- Porcentagem em Volume Líquido: } P_i^L = \frac{v_i}{\sum v_i} 100 = \frac{m_i / d_i}{\sum (m_i / d_i)} 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{- Porcentagem em Mol: } P_i^n = \frac{n_i}{\sum n_i} 100 = \frac{m_i / M_i}{\sum (m_i / M_i)} 100 \quad \text{Equação 4}$$

Os resultados obtidos para P_i^L e P_i^n são sujeitos a erros devido à contração do volume nas misturas, o que nos levou a determinar a concentração em porcentagem em massa para a análise PONA. Portanto, com os parâmetros massa de cada substância e sua área foram feitos os cálculos dos fatores de resposta (Fr_n):

$$Fr_1 = \frac{m_1 A_r}{A_1 m_r} \quad Fr_2 = \frac{m_2 A_r}{A_2 m_r} \quad Fr_r = 1 \quad Fr_i = \frac{m_i A_r}{A_i m_r} \quad \text{Equação 5}$$

Dividindo cada um dos termos da **Equação 5** pela soma, dos valores de todos os termos, chega-se a uma fórmula geral, que nos dá a proporção de cada componente em porcentagem, **Equação 6**.

$$P_i^m = \frac{Fr_i^m A_i}{\sum Fr_i^m A_i} 100 \quad \text{Equação 6}$$

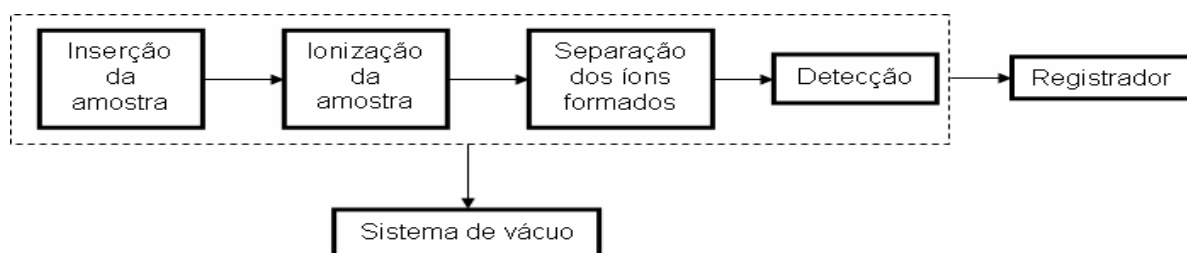
3.5.3- Cromatografia Gasosa com Detecção por Espectrometria de Massas (CG-EM):

A hifenção da cromatografia gasosa e da espectrometria de massas foi reportada pela primeira vez em 1958, apenas cinco anos após a introdução da cromatografia gasosa [90], e se tornou disponível comercialmente em 1967. Desde então, o seu uso aumentou consideravelmente e hoje esta técnica é, provavelmente, a técnica hifenada mais amplamente utilizada [88].

A espectrometria de massas quando acoplada a cromatografia gasosa, torna-se uma poderosa técnica aliada na identificação dos compostos da gasolina. Ela permite obter informações a respeito da estrutura e da massa molecular dos compostos. Em princípio a

espectrometria de massas atua por fragmentação da molécula em partículas carregadas coletando informações em função da razão de sua massa/carga (m/z). Desde que a fragmentação dos compostos seja feita de uma maneira reprodutível, o espectro de massa obtido pode ser considerado como uma “impressão digital” do composto. Rearranjos, fragmentações, picos bases, íons moleculares, intensidades relativas e distribuições isotópicas são alguns dos dados obtidos do espectro de massas para cada composto analisado. O detector de massas tem sido cada vez mais empregado pela sua enorme versatilidade e sensibilidade, em especial sua capacidade de atuar como detector universal e seletivo.

Todos os espectrômetros de massas apresentam cinco componentes principais (**Figura 8**) que incluem o sistema de entrada, a fonte de íons, o analisador de massa, o detector e o processador de sinal (registrador) [91].



Fonte: Referência 91.

Figura 8. Esquema geral dos componentes de um espectrômetro de massas.

(a) Inserção da amostra: a introdução da amostra no interior do espectrômetro de massas se realiza de diferentes maneiras, dependendo da natureza da amostra. Esse dispositivo de entrada da amostra deve estar projetado para introduzir a amostra no interior do equipamento, onde a pressão é, normalmente, inferior a 10^{-6} torr e vaporizá-la, no caso dessa amostra não ser gasosa.

(b) Ionização da amostra: essa parte do espectrômetro, denominada de fonte de ionização, é talvez a parte mais importante do espectrômetro de massa. Uma vez que a

amostra foi introduzida no interior do espectrômetro de massas, se procede a sua ionização mediante diferentes métodos, segundo o tipo de amostra que está sendo analisada. São várias as fontes de íons assim como os tipos de amostras que podem ser analisados através de espectrometria de massas.

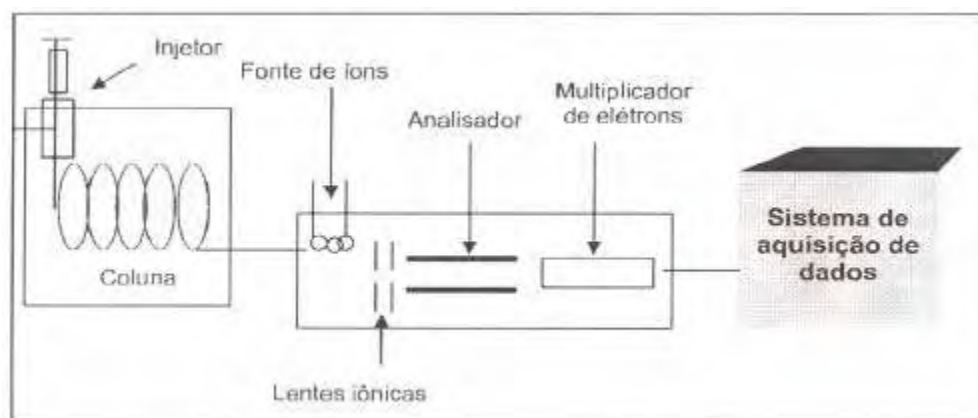
(c) Separação dos íons formados: se a fonte de íons é a parte mais importante do espectrômetro de massas, os íons produzidos dentro dela não forneceriam quaisquer informações úteis sem o analisador de massa. A principal função dos analisadores de massas é submeter à amostra ionizada a campos elétricos e/ou magnéticos resultando na separação conforme a relação massa/carga (m/z) dos íons. Existem vários analisadores de massa que podem ser utilizados, cada um com sua vantagem e desvantagem.

(d) Detecção: a detecção consecutiva dos íons formados a partir das moléculas da amostra produz um sinal elétrico que, convenientemente amplificado, é registrado e representado graficamente. O sistema de detecção por multiplicador de elétrons é o tipo de detector mais comum e semelhante a um tubo fotomultiplicador em instrumentos ópticos, o multiplicador de elétrons lança uma cascata de elétrons proveniente de um dinodo com voltagem fixa. Através de uma série de dinodos, cada um com voltagem sucessivamente mais alta, as correntes causadas pelos íons do analito são ampliadas antes de serem registrados e medidos [91, 92].

(e) Registrador: nos instrumentos mais modernos os sinais analógicos do detector são convertidos para sinais digitais que são coletados e armazenados em um computador. O computador também pode ser usado para controlar os parâmetros instrumentais de ambos CG e EM, bem como para aquisição e manipulação de dados. Através do uso de *softwares* vários modos e dados de análises obtidos podem ser avaliados dependendo da análise que está sendo executada [91].

(f) **Sistema de vácuo:** os quatro primeiros componentes (**Figura 8**) são tipicamente mantidos sob alto vácuo (10^{-5} - 10^{-8} torr). Esta “zona de vácuo eficiente” permite com que os íons atinjam o detector sem colidir com outras moléculas gasosas. Se essas colisões acontecerem ocorre uma diminuição da resolução e da sensibilidade do equipamento, uma vez que, ou acabam induzindo novas fragmentações ou impedindo que os íons alcancem o detector [91, 92].

Basicamente, o CG-EM consiste em um cromatógrafo, usualmente com coluna capilar, uma interface para ligação dos dois sistemas, uma câmara de ionização (onde os íons são formados), uma câmara mantida sob vácuo (onde ocorre a separação dos mesmos) e um sistema para detecção dos íons e interpretação dos dados obtidos (**Figura 9**) [91, 93].



Fonte: Referência 91.

Figura 9. Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas.

3.6- Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

A técnica da espectroscopia de RMN é hoje uma das ferramentas analíticas, não destrutivas, mais poderosa e versátil, para a identificação de grupos estruturais, ou seja, para a elucidação estrutural de substâncias orgânicas. Esta técnica está solidamente embasada pelas leis da física e tem contribuído não somente para investigações no nível molecular (elucidação estrutural de substâncias) e dinâmico (cinética de reações), importantes na química e biologia,

mas também para o estudo de imagens de ressonância magnética, resultantes da distribuição macroscópica de materiais, com aplicações diretas na medicina, geologia, etc.

Desde o seu surgimento em 1945, a RMN tem sofrido inúmeros aperfeiçoamentos, como: o uso de campos magnéticos cada vez mais altos, a aplicação da transformada de Fourier, técnicas para a obtenção de imagens, o estabelecimento de métodos multinucleares e multidimensionais e o surgimento de uma variedade de técnicas espectrais de alta resolução, juntamente com a incorporação de pulsos de gradientes de campo, tudo isso combinado com o sofisticado crescimento da instrumentação e dos softwares [94].

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética (REM) com a matéria. Essa radiação pode ser vista como uma onda com duas componentes, uma elétrica e outra magnética, onde a matéria pode ter interação tanto com a componente elétrica quanto com a magnética. Uma das diferenças fundamentais entre a RMN e as outras formas de espectroscopia reside no fato de que, na RMN essa interação se dá com o campo magnético da REM e não com o campo elétrico (usado no infravermelho e ultravioleta) [95].

Para cada tipo de espectroscopia é exigido um tipo de excitação e, para cada uma delas, exige uma quantidade definida de energia, ou seja, esses fenômenos são quantizados. Isso quer dizer que uma radiação de determinada frequência é absorvida para uma determinada transição. A RMN encontra-se na região das ondas de rádio (radiofrequências - RF). Em um campo magnético, sob determinadas condições, uma amostra pode absorver REM na região da radiofrequência, absorção essa determinada por características da amostra. Essa absorção é em função de determinados núcleos presentes na molécula, que são sensíveis à radiação aplicada [95].

A **Figura 10** mostra os principais componentes de um espectrômetro de RMN. Uma das partes mais importantes do instrumento de RMN é o magneto. A **Figura 11** mostra as

principais etapas para a obtenção de um de um sinal de RMN [96].

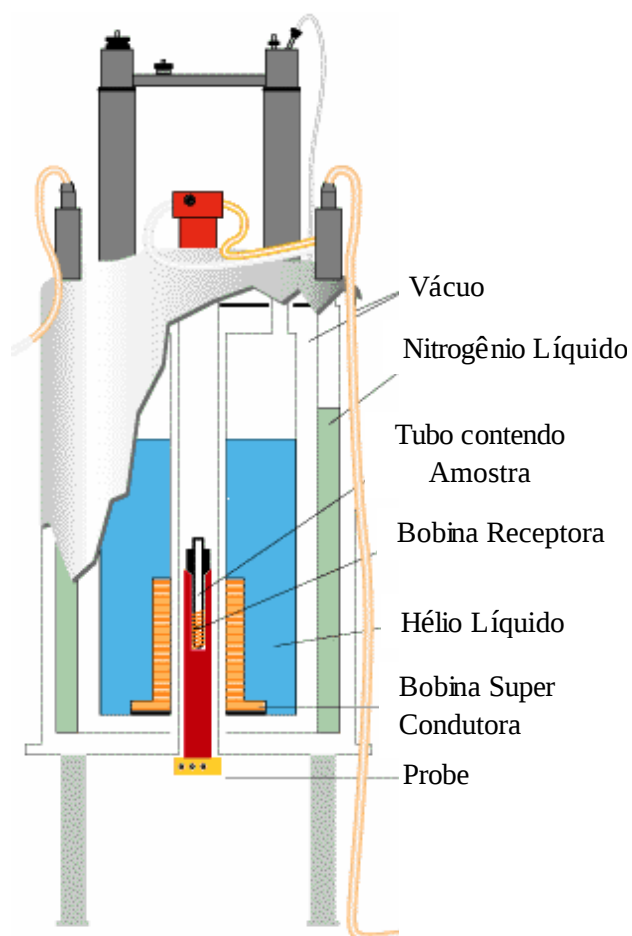
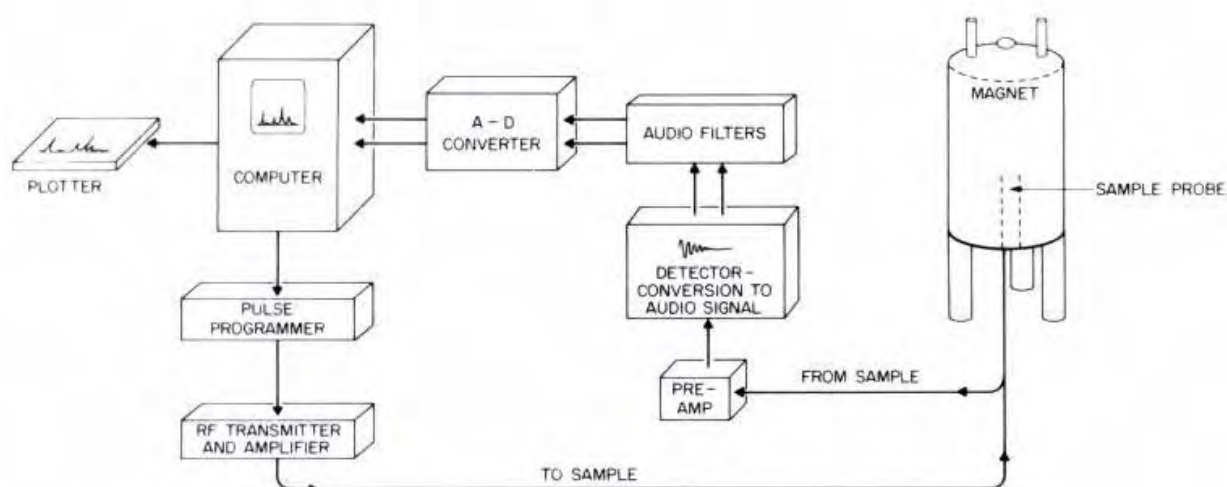


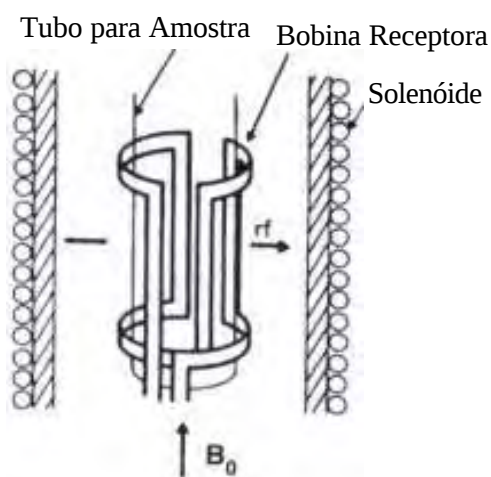
Figura 10. Principais componentes de um espectrômetro de RMN.



Fonte: Referência 96.

Figura 11. Principais etapas para a obtenção de um de um sinal de RMN.

O primeiro procedimento consiste em introduzir a amostra na **probe** (**Figura 12**) e esta é posicionada para residir em um campo magnético homogêneo. O computador então instrui uma **programação de pulso** para iniciar o experimento de RMN. O **transmissor de rádio frequência** envia as ondas de RF de acordo com o sinal digital da programação de pulso. Esses pulsos de RF são então **amplificados** e enviados para a *probe*. Esses pulsos excitam os spins dos núcleos para outros níveis de energia (transições entre níveis de energia). O núcleo, tendo sido perturbado de seu estado de energia de equilíbrio, sofre o chamado **free induction decay** (FID) quando o equilíbrio é restabelecido. Esse sinal proveniente da amostra é muito fraco, da ordem de nanovolts, sendo necessário um **pré-amplificador**. O sinal de RF amplificado é então convertido para um **sinal de áudio**. Esses sinais de áudio são enviados para um **filtro de áudio** e então convertidos de sua forma analógica para a representação digital, usando um **conversor analógico-digital**. Esses sinais digitais são armazenados em um **computador** para posterior processamento. Os processamentos envolvem manipulação dos dados, transformada de Fourier (entre outros), para a apresentação dos **resultados** [96, 97].



Fonte: Referência 97.

Figura 12. Ilustração de uma probe de um magneto supercondutor.

Esta técnica tem sido usada como um método de alto potencial para analisar produtos de petróleo, principalmente gasolina [41-53] e diesel [98]. A principal característica desta técnica é que o deslocamento químico (δ) é extremamente dependente do ambiente químico do núcleo atômico investigado. Também esta técnica analítica é rápida, altamente versátil com relação à restrição a pontos de ebulição (em relação à cromatografia gasosa) e também é quantitativa, ou seja, a integral sobre o sinal é diretamente proporcional ao número de núcleos medidos.

3.7- Quimiometria

O uso de computadores para a análise de dados químicos cresceu drasticamente nos últimos vinte e cinco anos, isso devido aos recentes avanços em *hardware* e *software*. Entretanto, 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 informações, muitas vezes complexa e multivariada. Uma das características mais interessantes dos modernos instrumentos é o número de variáveis que podem ser medidas em uma única amostra, conseqüentemente a necessidade de originar novas ferramentas e mais sofisticadas para tratá-las e extrair informações relevantes. Da necessidade apresentada, surgiu a quimiometria, que é uma área especialmente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada [99].

A quimiometria não é uma disciplina da matemática, mas sim da química, isto é, os problemas que ela se propõe a resolver são de interesse e originados na química, ainda que as ferramentas de trabalho provenham principalmente da matemática, estatística e computação. Como citado por Kowalski: *“as ferramentas quimiométricas são veículos que podem auxiliar os químicos a se moverem mais eficientemente na direção do maior conhecimento”*. Portanto,

a quimiometria é “...uma disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos” [99, 100].

Dentro da grande abrangência da quimiometria, pode-se citar mais especificamente as análises exploratórias de dados (HCA e PCA), modelos de classificação ou de reconhecimento de padrões (KNN e SIMCA) e os modelos de regressão multivariados (MLR, PCR e PLS). Tais métodos quimiométricos proporcionam (com o devido tratamento dos dados) respostas que dificilmente poderiam ser obtidas quando analisadas com as metodologias univariadas.

3.7.1- A Organização dos Dados:

Antes de iniciar a execução de um método quimiométrico, os dados devem ser organizados e avaliados previamente, pois dependendo da sua natureza pode ser necessário um tratamento prévio e/ou uma transformação dos dados, para saber qual método de análise multivariada será o mais adequado [101].

A primeira etapa a fazer é organizar os dados, ou informações, na forma de uma matriz **X**, chamada matriz de dados, em que as linhas representam as n -amostras e as colunas representam as m -variáveis, como mostra o esquema apresentado na **Figura 13**. 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 14** [101, 102].

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

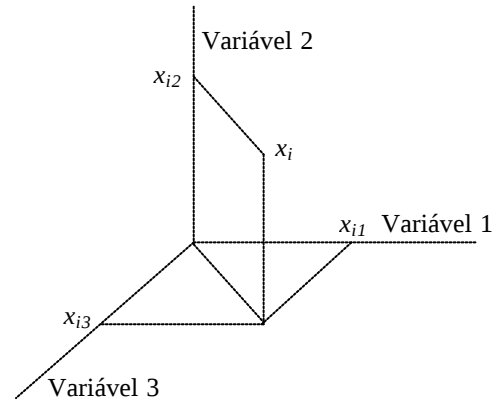


Figura 13. Matriz de dados $\mathbf{X}$.

Figura 14. Representação da amostra x nos eixos das variáveis: 1, 2 e 3.

Gráficos, como o apresentado na **Figura 14**, são bastante ilustrativos, e podem fornecer informações importantes sobre o conjunto de dados, de uma maneira mais eficiente do que a observação da matriz $\mathbf{X}$. As análises baseadas neste tipo de gráficos apresentam 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. Esta é uma das limitações da estatística univariada. A utilização de métodos estatísticos de análise multivariada contorna esta limitação.

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 [101].

Outra etapa prévia importante num tratamento de dados é a do pré-processamento,

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 de pré-processamento para ajustar as grandezas em valores equivalentes ou de possível comparação poderá resolver este problema.

3.7.2- Tipos de Pré-processamento:

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 pré-tratamento para expressar cada observação em dimensões e amplitudes equivalentes, sem perda de informações [101].

Há várias maneiras de se realizar este pré-processamento, os mais comuns são: centrado na média, escalamento pela variância, escalamento na faixa e o auto-escalamento. Todos estes métodos são sensíveis à presença de amostras anômalas (“outliers”), que são amostras que apresentam um comportamento muito diferente do restante do conjunto.

3.7.2.1- Centrado na Média:

É utilizado quando há presença de sinais caracterizados como ruído e é normalmente utilizado na construção de modelos de calibração. Neste caso a média de cada variável é subtraída de seus respectivos elementos, como na **Equação 7**.

$$X_{ij(cm)} = X_{ij} - \overline{X_j} \quad \text{Equação 7}$$

onde:

$X_{ij(cm)}$ = valor centrado na média para a variável j na amostra i ;

X_{ij} = valor da variável j na amostra i ;

$\overline{X}_j$ = média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela **Equação 8**.

$$\overline{X}_j = \frac{1}{n} \sum_i^n X_{ij} \quad \text{Equação 8}$$

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 sem alterar a relação entre as amostras.

3.7.2.2- Escalamento pela Variância:

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. Neste tipo de pré-processamento, cada valor da variável j é dividido pelo seu desvio padrão, como na **Equação 9**.

$$X_{ij(ev)} = \frac{X_{ij}}{S_j} \quad \text{Equação 9}$$

onde:

$X_{ij(ev)}$ = valor escalado pela variância para a variável j na amostra i ;

X_{ij} = valor da variável j na amostra i ;

S_j = desvio padrão dos valores da variável j , calculado a partir da variância S_j^2 dada pela **Equação 10**.

$$S_j^2 = \frac{1}{1-n} \sum_i^n (X_{ij} - \overline{X}_j)^2 \quad \text{Equação 10}$$

onde,

n = número de amostras;

X_{ij} = valor da variável j na amostra i ;

$\overline{X}_j$ = média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela **Equação 8**.

3.7.2.3- Escalamento na Faixa:

É comumente usado em gráficos, o valor mais alto no conjunto de dados é nomeado um valor de 1 e o valor mais baixo é nomeado um valor de 0. Valores restantes são determinados através de proporção (**Equação 11**).

$$X_{ij(ef)} = \frac{X_{ij} - X_{j(min)}}{X_{j(max)} - X_{j(min)}} \quad \text{Equação 11}$$

onde:

$X_{ij(ef)}$ = valor escalado na faixa para a variável j na amostra i ;

X_{ij} = valor da variável j na amostra i ;

$X_{j(min)}$ = menor valor no conjunto de dados na variável j ;

$X_{j(max)}$ = maior valor no conjunto de dados na variável j .

3.7.2.4- Auto-Escalamento:

O auto-escalamento aplica ambas as técnicas de centrado na média seguido por escalamento pela variância, de modo que a transformação realizada sobre o conjunto dos dados permite que cada variável apresente média zero e variância igual a um. Desta forma será dada à mesma importância para todas as variáveis, independente da sua dimensão. É

calculado conforme **Equação 12**.

$$X_{ij(ae)} = \frac{X_{ij} - \overline{X}_j}{S_j} \quad \text{Equação 12}$$

onde:

$X_{ij(ae)}$ = valor auto-escalado da variável j na amostra i ;

$\overline{X}_j$ = média dos valores das amostras na coluna j , calculado pela **Equação 8**;

S_j = desvio padrão dos valores da variável j , calculado a partir da variância S_j^2 dada pela **Equação 10**.

3.7.3- Matrizes de Dados:

A calibração multivariada utiliza modelos matemáticos para estabelecer uma relação entre uma propriedade que possa ser monitorada, com alguma outra propriedade de interesse. A calibração multivariada pode ser dividida em duas etapas: calibração e previsão. Na etapa de calibração é encontrada uma relação entre as medidas instrumentais (matriz **X**, variáveis independentes) e as propriedades de interesse (matriz **Y**, variáveis dependentes). Na etapa de previsão, avalia-se o desempenho do modelo matemático aplicado a um segundo conjunto de amostras. Os dados usados nesta fase recebem o nome de conjunto de previsão e podem ser organizados conforme é apresentada na **Figura 15**. Os valores da intensidade dos espectros, a cada deslocamento químico (δ), são as variáveis independentes, e as concentrações das classes de substâncias nas amostras são as variáveis dependentes [103].

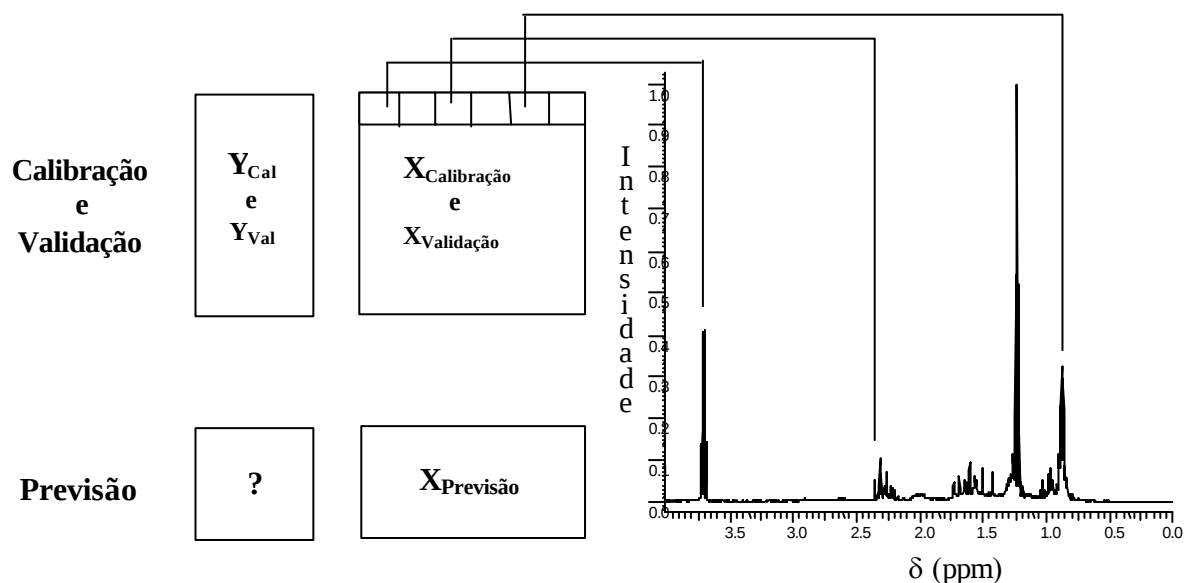


Figura 15. Organização dos dados para calibração, validação e previsão.

3.7.4- Regressão Linear Múltipla (MLR):

A MLR é o método mais simples de calibração multivariada. Seu objetivo é encontrar uma combinação linear entre as variáveis independentes (medidas instrumentais - matriz **X**) e as variáveis dependentes (propriedades de interesse - matriz **Y**) que minimize o erro na estimativa dessas propriedades de interesse [104, 105]. Esta relação é representada pelas Equações 13 e 14.

$$\hat{y} = x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 + \dots + x_m b_m + e \quad \text{Equação 13}$$

$$\hat{y} = x^T b + e \quad \text{Equação 14}$$

onde:

$\hat{y}$ é a propriedade estimada (variável dependente);

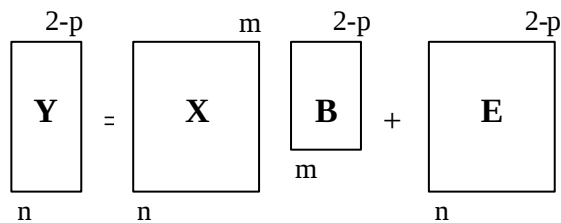
x é o vetor com as medidas instrumentais (variáveis independentes);

b é o vetor dos coeficientes de regressão;

e é o resíduo ou erro.

Os coeficientes de regressão (matriz **B**) do modelo são calculados através da resolução de mínimos quadrados (**Equação 15**), obtendo-se também uma matriz **E** com os resíduos do modelo [106]. Neste método, a matriz de dados inteira é utilizada na obtenção destes coeficientes, independente da existência de informação irrelevante ou ruído, como representado na **Figura 16**.

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y$$

Equação 15**Figura 16.** Representação do cálculo no método de MLR.

onde:

n é o número de amostras;

m é o número de variáveis independentes;

p é o número de variáveis dependentes.

A MLR nada mais é que a resolução de sistemas lineares, sendo o melhor método para sistemas em que não ocorrem interações entre os componentes das amostras, as respostas são lineares, não há efeito significativo de interferentes e o ruído é baixo. Além disso, o número de variáveis não deve ser maior que o número de amostras usadas na calibração, pois a inversão da matriz envolvida na resolução dos mínimos quadrados torna-se impossível [107].

As restrições encontradas na MLR podem ser contornadas nos métodos baseados na

decomposição da matriz dos dados (**X**) em *scores* (**T**) e *loadings* (**P**) (**Figura 17**).

$$\begin{array}{ccc} & m & \\ \boxed{\mathbf{X}} & = & \boxed{\mathbf{T}} \quad \boxed{\mathbf{P}} \\ n & n & a \end{array}$$

Figura 17. Representação matricial dos dados (**X**), *scores* (**T**) e *loadings* (**P**).

onde:

a é o número de componentes principais (fatores).

3.7.5- Análise de Componentes Principais (PCA):

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 pode ser feita, baseada em critérios subjetivos e objetivos [108].

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. Portanto, a análise de componentes principais é uma técnica de estatística multivariada que tem por objetivo reduzir a dimensão dos dados originais permitindo a fácil visualização das informações mais importantes em um número menor de componentes principais, ou fatores [108].

Malinowski [109] foi quem primeiro utilizou a PCA para o tratamento de dados químicos, ainda com o nome de análise de fatores principais, isto no final da década de 60.

Poucos anos depois inúmeros trabalhos sobre as diferentes aplicações deste método na resolução de problemas químicos foram publicados [108].

Observando as **Figuras 13 e 14** (página 50), em que tinha-se uma matriz de dados X formada por n amostras (as linhas) descrita por m variáveis (as colunas). A maior limitação para se analisar o conjunto de dados era a impossível visualização de espaços com a dimensão m maior que três [101].

Na PCA as coordenadas das amostras são reescritas num novo sistema de eixos, mais conveniente à análise de dados, chamado de componentes principais ou fatores. Neste novo sistema de eixos, cada uma das componentes principais é gerada a partir da combinação linear das m variáveis originais, e são ortogonais entre si, ou seja, são completamente não correlacionadas (**Figura 18**).

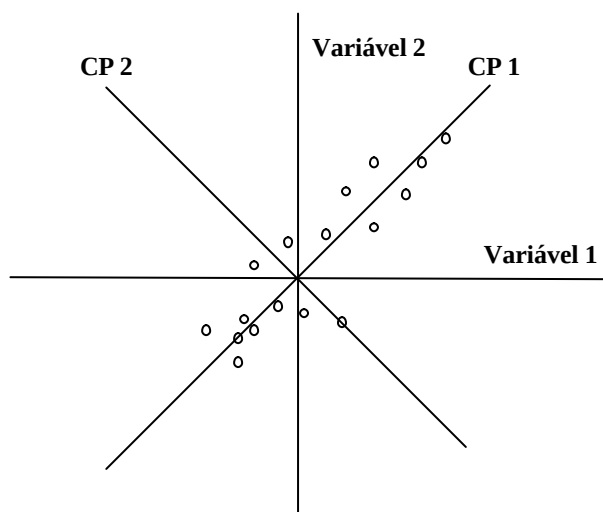


Figura 18. Gráfico dos dados num sistema bidimensional, com os eixos das variáveis 1 e 2 e das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2).

As novas coordenadas das amostras, no novo sistema de eixos das componentes principais são denominadas *scores*. E os coeficientes de combinação linear (o peso) são denominados de *loadings*.

De uma forma geral e bem simplificada, as combinações lineares das m variáveis

originais que geram cada componente principal podem ser representadas pela **Equação 16**.

$$PC = a_{i1}v_1 + a_{i2}v_2 + \dots + a_{im}v_m \quad \text{Equação 16}$$

Nesta equação, v_j (para $j = 1, 2, \dots, m$) são as variáveis originais e a_{ij} (para $j = 1, 2, \dots, m$) são os coeficientes que medem a importância de cada variável na i -ésima componente principal (PC i), ou seja, o *loadings* de cada variável tem naquela combinação linear. Estes *loadings* nada mais são que o co-seno do ângulo entre o eixo da componente principal e o eixo da variável original e, portanto seu valor estará sempre entre 1 e -1. Quanto mais próximo de ± 1 , maior a influência que esta determinada variável tem na descrição desta componente principal, e quanto mais próximo de zero este coeficiente estiver, menor a influência da variável naquela componente principal [110].

A projeção de cada amostra i ($i = 1, 2, \dots, n$) neste novo sistema de eixos fornece os *scores*, e cada amostra terá então um valor de *scores* para cada um dos novos eixos (as PC), que podem ser organizados na forma gráfica como o da **Figura 19a** [111].

O gráfico dos *scores* poderá revelar agrupamentos ou tendências das amostras analisadas, que poderiam ser de difícil visualização no caso das variáveis originais. Pode ainda destacar amostras cujo comportamento seja muito diferente do restante do conjunto. Anomalias assim somente poderão ser detectadas através do exame minucioso de todo o conjunto de dados, e da comparação entre os valores de concentração um a um, o que pode ser um trabalho demorado e muito sensível ao erro humano, dependendo da quantidade de dados que se está analisando, da experiência do analista, etc.

Como dito anteriormente, os *loadings* (os coeficientes a_{ij}) são capazes de mostrar quais variáveis originais têm maior importância na combinação linear de cada componente

principal [100]. Através disto pode-se saber, por exemplo, que variáveis contribuem para a descrição deste ou daquele conjunto de amostras. A visualização da importância dos *loadings* para esta ou aquela componente principal, ou para este ou aquele agrupamento de amostras torna-se mais fácil se os *loadings* forem colocados num gráfico (**Figura 19b**) [111].

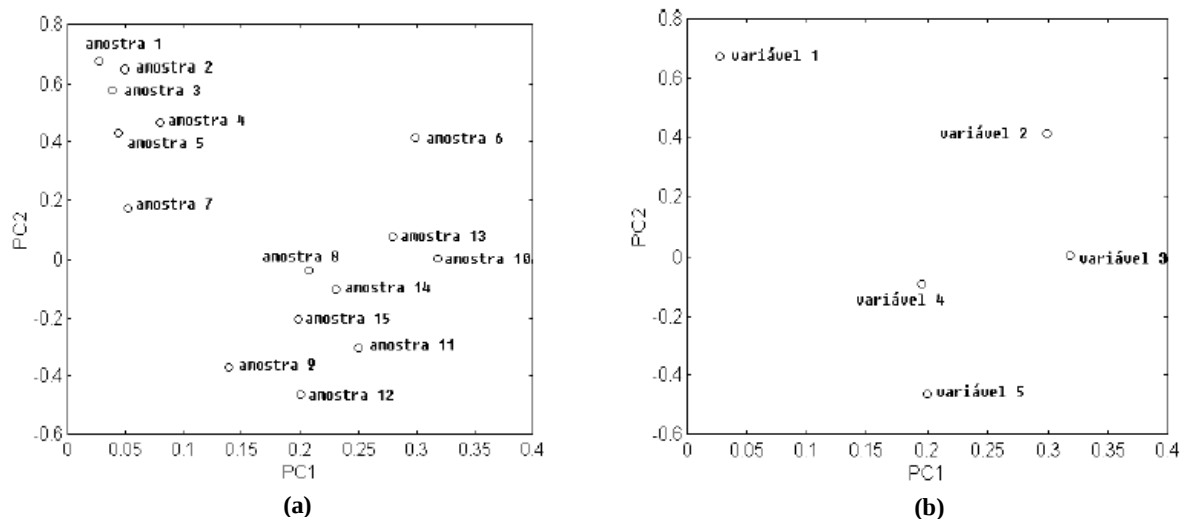


Figura 19. Gráficos dos (a) *scores* e (b) dos *loadings* de um sistema de dados bidimensional.

Um procedimento básico para melhorar a análise de modo a reduzir a dimensão dos dados é a escolha do número de componentes principais a serem utilizadas na descrição do sistema. Na **Figura 18** é possível observar que os dados estão mais espalhados ao longo da primeira componente principal, que agrupa as variáveis que estão mais correlacionadas. Isto significa que as variáveis originais com maior *loadings* na combinação linear das primeiras componentes principais descrevem a direção da maior variação dos dados. Isto quer dizer que a primeira componente principal descreve uma maior quantidade de informação que a segunda, que descreve mais que a terceira e assim por diante. A escolha do número de componentes principais permite descrever até mais de 90% da variância dos dados com um número muito menor de fatores do que das variáveis originais [99].

A escolha das componentes principais a serem utilizadas na descrição dos dados é

feita levando-se em conta a porcentagem de variância descrita pelas PC e a variância residual. Observe a **Tabela 1**, em que estão as variâncias descritas pelas componentes para uma PCA [102, 110, 111].

Tabela 1. Variância descrita pelas PCs para uma PCA.

Componentes	Variância Descrita	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
PC1	264,42	83,94	83,94
PC2	32,90	10,44	94,38
PC3	10,73	3,41	97,79

A PC1 descreve somente 83,94% da variância total dos dados, o que é insuficiente, pois a variância residual ainda é muito grande; alguma informação poderá estar sendo perdida, por exemplo, a contribuição de variáveis com alto *loadings* na PC2 poderia estar sendo desprezada, o que prejudicaria a descrição dos dados. É necessária então a utilização de mais uma componente. A PC2 descreve 10,44% da variância total dos dados, que somada a PC1 descreverão juntas 94,38%. A PC3 descreve somente 3,41% da variância total dos dados, o que aumentaria para 97,79% de variância total descrita. Apesar deste aumento na variância total, a quantidade de informação descrita pela PC3 é pequena, apenas 3,41%, e sua inclusão poderia estar incluindo um resíduo desnecessário a descrição dos dados. Pode-se dizer então para este caso, que duas componentes principais seriam suficientes.

No entanto cada caso deve ser avaliado com cautela, pois cada conjunto de dados tem suas particularidades. De um modo geral pode-se dizer que a escolha do número de componentes principais deve permitir a descrição do sistema com um número mínimo de PC que descrevam a variação máxima, sem introduzir informações desnecessárias. Mas isto não significa que o número de variáveis originais utilizadas para descrever o sistema será menor. Todas as variáveis originais serão utilizadas, a diferença é que serão escolhidas as

combinações destas variáveis que melhor descrevam o conjunto com o máximo de variação, sem introduzir ruído, ou informações irrelevantes.

3.7.6- Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS):

A PLS foi desenvolvida por Herman Wold na década de 70 [112]. 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-se as características de um método de análise ou instrumento e, então se encontra o melhor modelo para sua atuação entre dois grupos de variáveis, modelo este expresso pela relação $y=f(x)$. Esta etapa e o conjunto de dados são chamados de calibração ou treinamento. O segundo passo é o da previsão, onde um segundo conjunto de medidas é obtido para uma ou mais amostras e, estas são utilizadas para prever as concentrações das referidas amostras. Este conjunto é chamado de conjunto de teste ou de previsão [103].

A matriz de dados é então dividida em duas partes, uma matriz **X** (as variáveis independentes), e a matriz **Y** (as variáveis dependentes). O método PLS estima simultaneamente as componentes principais em ambas as matrizes **X** e **Y**. O modelo consiste em uma regressão entre os *scores* das matrizes **X** e **Y**. Os modelos resultantes estão apresentados nas **Equações 17 e 18**:

$$X = TP^t + E \quad \text{Equação 17}$$

$$Y = UQ^t + F \quad \text{Equação 18}$$

onde os elementos de **T** e **U** são os *scores* de **X** e **Y**, respectivamente. Os elementos de **P^t** e **Q^t** são os *loadings* correspondentes. As matrizes **E** e **F** são os erros associados à modelagem de

X e **Y** com o modelo dos mínimos quadrados parciais. Pode-se representar matricialmente as **Equações 17 e 18** de acordo com a **Figura 20**.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccc}
 & & m & & \\
 & & \boxed{\mathbf{X}} & = & \begin{array}{c} a \\ \boxed{\mathbf{T}} \\ n \end{array} \begin{array}{c} m \\ \boxed{\mathbf{P}^t} \\ a \end{array} & + & \begin{array}{c} m \\ \boxed{\mathbf{E}} \\ n \end{array} \\
 n & & & &
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{ccccc}
 & & p & & \\
 & & \boxed{\mathbf{Y}} & = & \begin{array}{c} a \\ \boxed{\mathbf{U}} \\ n \end{array} \begin{array}{c} p \\ \boxed{\mathbf{Q}^t} \\ a \end{array} & + & \begin{array}{c} p \\ \boxed{\mathbf{F}} \\ n \end{array} \\
 n & & & &
 \end{array}
 \end{array}$$

Figura 20. Representação matricial das Equações 17 e 18.

O modelo PCR (regressão por componentes principais) não é o melhor, pois as componentes principais são calculadas para ambas as matrizes separadamente. Dessa forma, a relação entre elas é muito fraca, devido à robustez do método de PLS em relação ao PCR. Para melhorar a troca de informações entre as duas matrizes, a PLS usa as componentes ligeiramente inclinadas, minimizando os resíduos da matriz **Y**, isto é, os elementos da matriz **F**. Isso é feito ponderando-se os valores da matriz **X** com os valores da matriz **Y** e vice-versa.

A relação entre as matrizes pode ser feita através da observação dos gráficos dos *scores* **U** da matriz **Y**, contra os *scores* **T** da matriz **X**. O modelo mais simples é o linear, dado pela **Equação 19**, onde b_q é o coeficiente de regressão para as q -ésimas componentes principais [113].

$$u_q = b_q t_q \quad \text{e} \quad b_q = \frac{u_q t_q^t}{t_q^t t_q} \quad \text{Equação 19}$$

O modelo linear não é o melhor possível, isso porque a análise de componentes principais é realizada em cada matriz separadamente, podendo resultar numa relação não muito satisfatória (não linear) entre os *scores* das duas matrizes. Deve-se buscar um modelo onde as matrizes dos resíduos **E** e **F**, sejam as menores possíveis e ao mesmo tempo, conseguir uma relação linear entre *t* e *u*. Na PLS isto é realizado por uma leve mudança (ligeira inclinação entre as novas coordenadas das amostras) nos valores dos *scores*, de forma a produzir uma melhor relação possível.

A parte mais importante da regressão é a verificação de sua previsão, ou seja, se o modelo desenvolvido é capaz de prever corretamente ou com pequenas margens de erros os valores de novas amostras. Primeiramente, o conjunto de dados para previsão são organizados na forma de matriz (**X_{Previsão}**) como no conjunto de calibração, e também os dados de previsão passam pelos mesmos pré-tratamentos matemáticos, que os dos dados de calibração.

Em seguida, se obtém os valores dos *scores* (*t* previsão) e os resíduos (*e*) pelo ajuste das matrizes dos novos conjuntos de dados, **X_{Previsão}** para *p* (*loadings* da matriz **X** calculados na fase de calibração) obtido pela **Equação 20**.

$$X_{\text{Previsão}} = \sum_{a=1}^A T_a p_a^t + e \quad \text{Equação 20}$$

A partir dos coeficientes de regressão *b* calculados na fase de calibração, os *scores* **T_{Previsão}** produzem uma estimativa do vetor da variáveis dependentes (**Equação 21**).

$$Y_{\text{Previsão}} = \sum_{a=1}^A t_a b_a q_a^t \quad \text{Equação 21}$$

onde:

A é o número de componentes principais na calibração;

q_a são os *loadings* da matriz **Y** calculado na fase de calibração.

A **Figura 21** mostra uma representação geométrica do PLS com uma componente principal modelando os dados da matriz **X** (variáveis independentes) e **Y** (variáveis dependentes) [114].

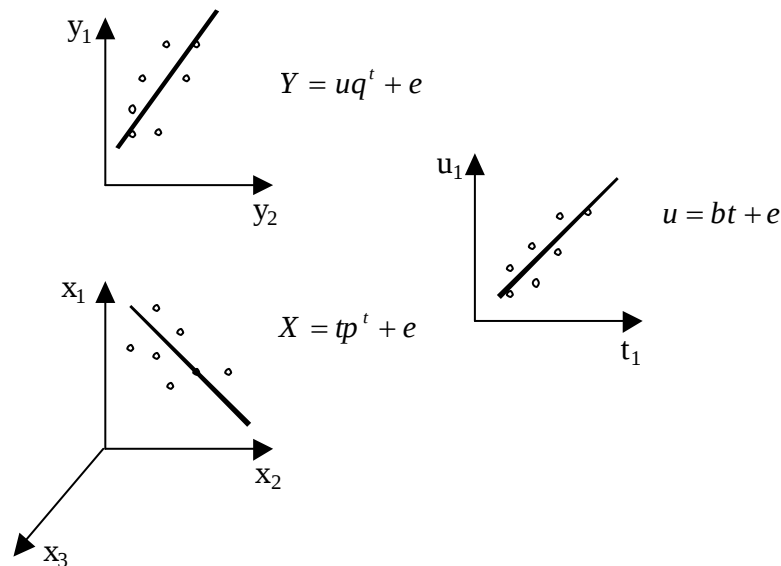


Figura 21. Representação geométrica do PLS com uma PC. Os dados de **X** são formados por três variáveis e os dados de **Y** por duas variáveis.

3.7.7- Número de Componentes Principais (PC):

O número de PC utilizados em um modelo é de fundamental importância nos resultados a serem obtidos. A utilização de um número menor de PC poderá fornecer resultados não satisfatórios, uma vez que toda a informação disponível dos dados originais não estará sendo utilizada. Por outro lado, o uso de um número maior de PC poderá ocasionar modelagem com ruídos, podendo ocasionar problemas no modelo.

Existem várias maneiras de se determinar o número de PC. Um dos métodos é o da validação cruzada. Neste método de validação, as mesmas amostras são usadas para modelar e validar o modelo construído. A partir do conjunto de dados usado para construir o modelo de calibração, são retiradas certas amostras. Um novo modelo é construído com as amostras que sobraram, utilizando apenas um PC nos cálculos. As amostras que foram retiradas são

utilizadas para a validação, sendo calculadas os resíduos referentes à validação. O processo é repetido com os grupos de amostras, até que todas as amostras tenham sido colocadas fora do modelo de calibração. Após este processo todos os resíduos de validação são combinados para dar a variância residual da validação para aquele número de PC. Este processo de cálculo é efetuado até atingir o número de PC inicialmente escolhidos [113].

4- METODOLOGIA:

4.1- Padrões:

Foi utilizado AEAC, fornecido pela distribuidora FLAG, para a adição nas gasolinas A de refinarias nas proporções indicadas nos certificados de ensaio para cada amostra. As proporções de etanol adicionadas foram as utilizadas por ocasião da obtenção dos valores de MON e RON pelo método do motor CFR.

Os solventes, as misturas de padrões (padrões PIONA) e os padrões utilizados são apresentados na **Tabela II**.

Tabela II. Solventes, misturas de padrões e padrões utilizados.

Descrição	Fabricante	Número Catálogo
Clorofórmio Deuterado	Merck	1.03420.0025
<i>n</i> -Parafinas	Supelco	4-4585-U
Isoparafinas	Supelco	4-4586-U
Olefinas	Supelco	4-4589
Naftênicos	Supelco	4-4588
Aromáticos	Supelco	4-4587
<i>n</i> -Pentano	Fluka P.A., 99%	2035924
<i>n</i> -Heptano	Fluka P.A., 99%	2055638
Tolueno	Fluka P.A., 99%	2036259
2-Metilheptano	Fluka P.A., 99%	2097479
4-Metilheptano	Fluka P.A., 99%	2096501
<i>n</i> -Octano	Fluka P.A., 99%	2038921
<i>n</i> -Dodecano	Fluka P.A., 99%	2039679
Isooctano	Grupo Química Industrial Ltda P.A.,99%	-

Todos os padrões foram utilizados para confirmação do tempo de retenção e verificação dos fatores de respostas para a análise de CG-DIC. Os padrões PIONA também foram utilizados para atribuir os deslocamentos químicos dos grupos estruturais nos espectros de RMN ^1H .

4.2- Materiais Utilizados:

Foi utilizada uma micropipeta de volume variável para a transferência de amostras, solventes e de padrões em vials e tubos de RMN.

Uma balança analítica foi utilizada para a elaboração de uma mistura de padrões para a verificação dos fatores de respostas. A **Tabela III** descreve os materiais utilizados.

Tabela III. Materiais utilizados.

Descrição	Fabricante	Número Catálogo
Micropipeta 10-100 µL	Brand	704174
Vials 1,5 mL	Shimadzu	221-34274-91
Tubos de RMN 5 mm	Newera	NE-UL5-7
Balança Analítica	Bosch SAE200	-

4.3- Amostras:

Foram utilizadas amostras de gasolinas A e C fornecidas pelo Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC) do Instituto de Química da Unesp e de gasolinas C fornecidas pelo Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM) da Escola de Química da UFRJ (**Tabela IV**).

Tabela IV. Amostras de gasolina utilizadas no trabalho, com sua origem e tipo.

Fornecedor	Nº de Amostras	Nome das Amostras	Origem	Tipo
CEMPEQC	45	M	Refinaria	Adulteradas
	41	PD	Desconhecida	Comercial
	15	N	Região Norte	Comercial
	10	CO	Região Centro-Oeste	Comercial
	21	SD	Região Sudeste	Comercial
	18	ND	Região Nordeste	Comercial
	8	S	Região Sul	Comercial
	8	Refinaria	Refinaria	Gasolina tipo A
LABCOM	15	UFRJ	Estado do Rio de Janeiro	Comercial

As amostras fornecidas pelo CEMPEQC foram obtidas de:

- (a) Programas Interlaboratoriais de Calibração dos Analisadores Portáteis por Infravermelho (PICs), total de 158 amostras.
- (b) Amostras de refinarias: REPLAN - Paulínia-SP, REVAP - São José dos Campos-SP, RECAP - Mauá-SP, RPBC - Cubatão-SP, REDUC - Duque de Caxias-RJ e MANGUINHOS - Rio de Janeiro-RJ, total de 8 amostras de gasolinas A.

Das 158 amostras obtidas através dos PICs, 45 amostras de gasolina foram previamente alteradas, pelo Laboratório de Combustíveis do Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da Agência Nacional do Petróleo (CEPAT/ANP), com as correntes de solventes mais utilizadas no mercado como adulterantes de gasolina. As formulações foram feitas a partir de uma gasolina (M) do tipo A e álcool etílico anidro combustível, provenientes do terminal de abastecimento de Brasília e solventes cedidos por Refinarias e Petroquímicas.

Também entre as 158 amostras, 41 são gasolinas tipo C, sendo sua procedência desconhecida (restrito apenas ao CEPAT/ANP).

As restantes das 158 amostras (72) foram originárias de todo o território nacional, ou seja, das cinco regiões geográficas do país.

O Laboratório LABCOM da UFRJ forneceu 15 amostras de gasolina do tipo C comercializadas no estado do Rio de Janeiro.

4.4- Análises de MON e RON:

Todas as amostras adquiridas foram caracterizadas de acordo com os métodos de análise em motores CFR para análise de MON e RON, ASTM D2700 e D2699, respectivamente. As amostras fornecidas pelo laboratório CEMPEQC originárias dos PICs foram analisadas pelo motor CFR do laboratório do CEPAT/ANP localizado em Brasília-DF.

As amostras de refinarias fornecidas também pelo laboratório CEMPEQC foram analisadas por motores CFR de acordo com os certificados de ensaio emitido para cada amostra. As amostras fornecidas pelo laboratório LABCOM foram analisadas pelo motor CFR da UFRJ no Rio de Janeiro-RJ.

4.5- Análise de CG:

Para as análises de cromatografia gasosa foi utilizado um método otimizado, durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado de um integrante do grupo de pesquisa do CEMPEQC [27], descrito na **Tabela V**.

Tabela V. Condição cromatográfica usada na análise de gasolinas C por CG-DIC.

Coluna			
Coluna		Shimadzu CBP1 PONA coluna capilar de Sílica Fundida	
Fase Estacionária		Dimetilpolisiloxano	
Comprimento Coluna		50 m	
Diâmetro Interno		0,15 mm	
Espessura do Filme		0,42 µm	
Gás de Arraste		He	
Pressão		380 kPa	
Razão do Split		1:250 (depois de 3 min, razão 1:30)	
Fluxo na Coluna		0,8 mL/min	
Fluxo Total		207,0 mL/min	
Injetor			
Temperatura		250°C	
Volume de Injeção		0,5 µL	
Programação da Temperatura da Coluna			
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Permanência (min)	Total (min)
30	0,1	-	20,00
32	2,4	-	52,50
110	6,5	-	68,65
215	-	10	78,65
Detector			
Detector		DIC	
Temperatura		250°C	
Fluxo dos Gases			
Hélio		20ml/min (60KPa)	
Hidrogênio		40ml/min (50KPa)	
Ar Sintético		400ml/min (40KPa)	

4.5.1- CG-DIC

Para a análise de CG-DIC foi utilizado um cromatógrafo SHIMADZU GC-17A contendo um injetor automático modelo AOC-20i e interfaceado a uma estação de trabalho com *software* GCsolutions, sendo as condições e especificações cromatográficas descritas na **Tabela V**.

4.5.2- CG-EM

Foi usado o cromatógrafo SHIMADZU modelo 17A acoplado a um espectrômetro de massas (EM) SHIMADZU modelo QP5050A contendo um injetor automático modelo AOC-20i e interfaceado a uma estação de trabalho com *software* GCMSolutions. A condição e especificação cromatográfica para a identificação das substâncias no desenvolvimento do método padrão, foram iguais às utilizadas nas análises por CG-DIC (**Tabela V**), exceto pelos gases específicos do detector DIC.

4.6- Análise de RMN ^1H :

Foi utilizado um espectrômetro de RMN VARIAN INOVA de 500 MHz a 303.1K usando uma *probe* de 5mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal ao Clorofórmio (CDCl_3) δ 7,26 ppm. Os espectros de RMN ^1H foram registrados com 30 μL de gasolina em 600 μL de CDCl_3 , a 499,59 MHz, 45° de pulso, 5484,7 Hz de largura espectral (δ 0 a 11 ppm), 16 transientes e 0,904 s de tempo de relaxação.

4.7- *Softwares* Utilizados:

Foi utilizado o *software* GCsolution v. 2.21 da SHIMADZU (2003) para registro do cromatograma. Para a quantificação dos componentes por cromatografia foi utilizado o

software PONA Solution Release v. 1.0 da SHIMADZU (2002).

Para a manipulação dos espectros de RMN ^1H , foram utilizados os *softwares*: MestReC Lite v. 4.3.6.0 (2005) para a obtenção dos espectros no formato ASC II e o ACDLabs/SpecManager v. 4.09 da Advanced Chemistry Development Inc. (1999) para obter as integrais dos espectros.

Para os tratamentos estatísticos e quimiométricos foram utilizados dois *softwares*: o STATISTICA v. 6.0 da StatSoft, Inc (2001) para a análise de MLR e o *software* Pirouette v. 3.11 da Infometrix, Inc. (2003) para as análises de PCA e PLS.

4.8- Tratamento dos Dados:

4.8.1- Análise por MLR:

Para realizar esta análise foram utilizados as integrais dos espectros de RMN ^1H , sendo os espectros divididos em 15 regiões de integração. Cada região correspondeu a um ou mais grupos estruturais (CH_3 , CH_2 , CH) e uma ou mais classes de substâncias (padrões PIONA e etanol). Mais uma integral foi realizada, em relação ao sinal do benzeno, apenas para correlacionar com sua porcentagem na amostra. Em todos os espectros foi descontada a área do sinal do clorofórmio, sendo obtida uma planilha com 181 amostras e 16 variáveis independentes.

4.8.2- Análise por PLS:

Os valores obtidos a partir dos FIDs da RMN ^1H foram submetidos à transformada de Fourier, sendo assim obtido o espectro de RMN ^1H . A partir dos valores em ASC II dos espectros de RMN ^1H , entre os δ 0,10 e 8,00 ppm, foi obtido uma planilha com 181 amostras e 26713 variáveis independentes.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.1- Análise de CG-EM:

5.1.1- Identificação das Substâncias que Compõem a Gasolina:

Foram utilizadas as amostras padrões PIONA e das refinarias para a identificação das substâncias presentes na gasolina e de seus tempos de retenção, de modo a classificar seus componentes quanto à sua classe PIONA e Etanol. Sendo que os padrões PIONA (**Anexo 1 - Tabelas I a V** - páginas 109 e 110) foram indispensáveis para eliminar as dificuldades de identificação das substâncias isômeras. Os espectros de massa de todas as substâncias presentes nos padrões PIONA foram comparados com o da espectroteca NIST Library 98 Edition, como mostrado na **Figura 22**.

Verificou-se que, das substâncias presentes nos padrões PIONA, apenas 10 das 140 substâncias não deveriam ser constituintes da gasolina comercializada no Brasil (**Anexo 1 - Tabela VI** - página 110), porém são encontradas em algumas amostras. A confirmação de que os constituintes dos padrões são também constituintes das amostras de gasolina comercializadas no Brasil é importante, pois tais padrões são importados. Isto permitiu que se confirmasse a representatividade dos padrões no desenvolvimento da metodologia da análise por RMN ^1H .

5.1.2- Análise das amostras alteradas:

Foram analisadas, por CG-EM, as 44 amostras de gasolina alteradas e a amostra de gasolina padrão antes das alterações (amostra M), com o objetivo de identificar seus componentes e os principais solventes adicionados a ela. Os componentes foram identificados através da comparação dos espectros de massa de cada componente eluído com o da

espectroscopia NIST Library 98 Edition e também pela observação e análise dos espectros de massa de algumas substâncias individualmente, como indicado na **Figura 22**.

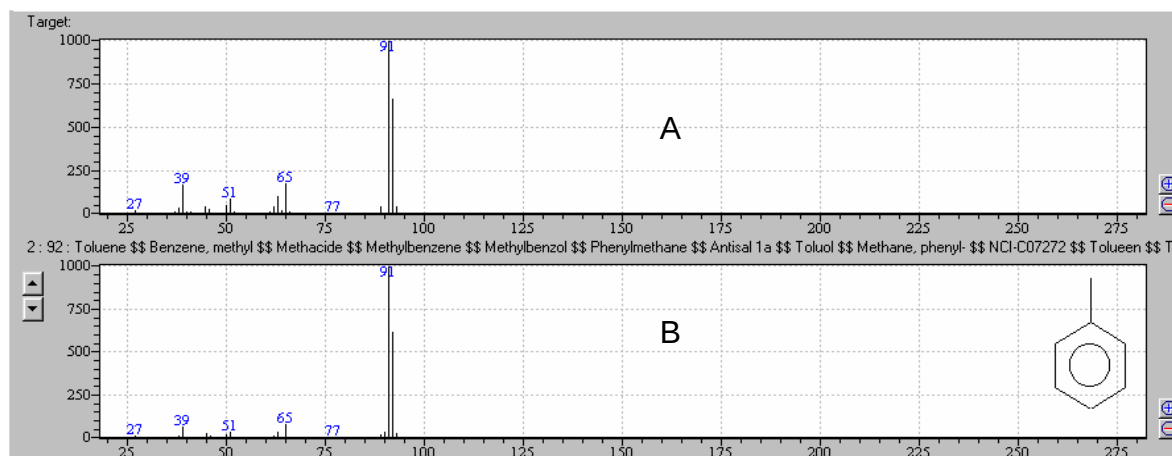


Figura 22. Comparação dos espectros de massa do principal adulterante obtido da amostra M 3-20%, “A” Espectro da amostra e “B” Espectro da espectroscopia NIST Library 98 Edition.

Foi possível classificar as amostras M 1, M 2, M 5, M 8, M9, M10 e M11 como amostras alteradas com solventes alifáticos e as amostras M 3, M 4, M 6 e M 7 como alteradas com solventes aromáticos, sendo que cada amostra foi alterada em 4 porcentagens diferentes do mesmo solvente (**Anexo 1 - Tabela VII** - página 111).

Verificou-se que os solventes adicionados a gasolina M apresentam componentes já existentes em gasolinas como: *n*-parafinas, isoparafinas, naftênicos e aromáticos. Como a classe das olefinas não é constituinte do petróleo e sim obtida durante o processo de craqueamento para produção da gasolina, esta não se encontrava nos solventes adicionados.

5.2- Análise de CG-DIC:

5.2.1- Calibração do *Software* PONA Solution para a Análise PIONA:

Identificadas as substâncias e os tempos de retenção de cada substância que compõem uma amostra de gasolina por CG-EM, calibrou-se o *software* PONA Solution que relaciona, depois de calibrado, o tipo de substância com seu tempo de retenção permitindo assim obter

sua área no cromatograma. Devido ao vácuo no espectrômetro de massas do CG-EM, observa-se uma pequena diferença no tempo de retenção das substâncias eluídas quando se comparam os cromatogramas obtidos por CG-EM e CG-DIC. As substâncias apresentam menor tempo de retenção na análise por CG-EM.

Foram identificadas, por CG-EM, 361 substâncias (**Anexo 2 - Tabela VIII** - página 112 a 115), que permitiram a transposição para análise via CG-DIC através do *software* PONA Solution.

5.2.2- Verificação dos Fatores de Respostas:

Usando a **Equação 5** (página 41), os padrões PIONA e o benzeno como substância de referência (utilizado pela ASTM D 6733-01), calcularam-se os fatores de resposta para cada substância. Ao se calcular estes fatores de resposta, verificou-se que há uma discrepância muito grande principalmente na classe dos naftênicos, com relação a % m/m nominal e a % m/m encontrada (**Tabela VI**), e que estes também não seguem o princípio de que substâncias semelhantes (mesma classe e massa) tendem ao mesmo fator de resposta e que os fatores de resposta tendem a diminuir com o aumento da cadeia carbônica devido a facilidade de ionização, ocasionando, conseqüentemente, melhor resposta no DIC.

Devido a obtenção de resultados não satisfatórios com os padrões PIONA, foram utilizadas 9 substâncias padrões para verificar a confiabilidade dos fatores de resposta indicadas na ASTM D 6733-01. Para tanto, foi preparada uma mistura sintética com 2% em m/m de *n*-Pentano, *n*-Heptano, *n*-Octano, *n*-Dodecano, Tolueno, 2-Metilheptano e 4-Metilheptano, e 28% em m/m de Etanol (para simular a quantidade real de etanol em uma amostra de gasolina que era de 25% $\pm$ 1 em v/v), sendo todos diluídos em Isooctano (2,2,4-Trimetilpentano). A mistura sintética foi analisada em quintuplicata. A quantidade adicionada

de cada substância (%m/m_b) e a calculada (%m/m_c) pelos fatores de respostas indicados na ASTM D 6733-01 são apresentadas na **Tabela VII**.

Tabela VI. Comparação entre os valores nominais e encontrados para a classe dos naftênicos.

Substância		% Nominal (m/m)	% Encontrada (m/m)
1	Ciclopentano	6,040	5,897
2	Metilciclopentano	3,183	3,117
3	Cicloexano	6,451	6,549
4	1,2-Dimetilciclopentano	2,972	3,027
5	<i>cis</i> -1,3-Dimetilciclopentano	0,223	4,612
6	<i>trans</i> -1,3-Dimetilciclopentano	4,668	2,372
7	<i>trans</i> -1,2-Dimetilciclopentano	2,397	5,285
8	Metilcicloexano	5,216	4,424
9	Etilciclopentano	4,381	1,932
10	<i>ctc</i> -1,2,4-Trimetilciclopentano	1,927	1,225
11	<i>ctc</i> -1,2,3-Trimetilciclopentano	1,223	1,021
12	<i>ctc</i> -1,2,3-Trimetilciclopentano	1,064	3,280
13	<i>trans</i> -1,4-Dimetilcicloexano	3,261	2,087
14	1-Etil-1-metilciclopentano	2,066	1,953
15	<i>trans</i> -1,2-Dimetilcicloexano	1,933	0,743
16	<i>ccc</i> -1,2,3-Trimetilciclopentano	0,777	3,642
17	Isopropilciclopentano	3,634	3,896
18	<i>cis</i> -1,2-Dimetilcicloexano	3,798	5,775
19	<i>n</i> -Propilciclopentano	3,941	1,982
20	<i>ccc</i> -1,3,5-Trimetilcicloexano	3,784	0,000
21	1,3,4-Trimetilcicloexano	3,743	3,700
22	<i>ctt</i> -1,2,4-Trimetilcicloexano	3,704	3,755
23	<i>ctc</i> -1,2,4-Trimetilcicloexano	4,496	4,459
24	1,1,2-Trimetilcicloexano	4,375	4,406
25	Isobutilciclopentano	3,296	3,256
26	Isopropilcicloexano	5,028	5,059
27	<i>n</i> -Butilciclopentano	3,125	3,155
28	Isobutilcicloexano	6,801	6,954
29	<i>t</i> -1-Metil-2-Propilcicloexano	1,598	1,558
30	<i>t</i> -1-Metil-2-(4MP)ciclopentano	0,897	0,877

Tabela VII. Valores das quantidades calculada e adicionada para cada substância.

Substância	Área Média	Fator de Resposta	Área Corrigida	%m/m _c	%m/m _a
Etanol	255708	2,300	588128	28,68	28,58
<i>n</i> -Pentano	34248	1,105	37844	1,85	1,96
Isooctano	1079266	1,096	1182875	57,69	57,49
<i>n</i> -Heptano	36698	1,099	40331	1,97	1,97
Tolueno	40315	1,008	40637	1,98	2,02
2-Metilheptano	36719	1,096	40244	1,96	1,99
4-Metilheptano	37105	1,096	40667	1,98	2,02
<i>n</i> -Octano	37268	1,096	40846	1,99	2,01
<i>n</i> -Dodecano	35747	1,086	38821	1,89	1,96

Observando os valores das concentrações adicionadas e calculadas verificou-se que os fatores de respostas da ASTM D 6733-01 são confiáveis e foram usados para corrigir a área de cada substância para o cálculo da análise PONA e de etanol por CG-DIC.

5.2.3- Análise PONA:

Foram analisadas por CG-DIC todas as 181 amostras, que permitiram obter os resultados PONA (porcentagens de Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos), porcentagem de benzeno e de etanol de cada amostra. Os valores correspondentes ao etanol e benzeno em porcentagem em volume foram obtidos através de curvas de calibração. A análise por CG-DIC foi o método padrão definido para validar a metodologia de RMN ^1H proposta.

O **Anexo 2 (Figura 1 e 2 -** pagina 116 e 117) mostra os cromatogramas (perfis cromatográficos) obtidos pela análise de CG-EM e CG-DIC.

Portanto, para obter-se os resultados das análises usou-se os fatores de respostas da ASTM D 6733-01. Todos os resultados, PONA, etanol e benzeno são expressos em %m/m e também em %v/v para etanol e benzeno (**Anexo 3 - Tabela IX -** páginas 118 a 121).

5.3- Análise de RMN ^1H :

O método de análise proposto por RMN ^1H utilizando a MLR é baseado em análise das localizações dos sinais dos grupos estruturais (OH, CH, CH₂ e CH₃) para cada função (Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos e Etanol). As atribuições foram baseadas em pesquisas na espectroteca Aldrich Library of ^1H FT-NMR Spectra Volume I e II [115], artigos publicados [41-53] e nos espectros dos padrões PIONA e do etanol (**Anexo 4 - Figuras 3 a 8 -** páginas 122 a 127).

5.3.1- Otimização das Condições de Análise de RMN ^1H :

Inicialmente partiu-se de uma condição da literatura de 5% em m/m de amostra em CDCl_3 [52]. Durante a execução das análises por RMN ^1H , houve dificuldade na obtenção de boa resolução nos sinais dos espectros, principalmente para o grupo CH_2 do etanol, assim sendo, foram realizados alguns experimentos em diferentes condições, para obtenção de uma melhor resolução do espectro. As condições dos experimentos foram:

- **Experimento 1:** 50 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3 (4,1% m/m);
- **Experimento 2:** 40 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3 (3,7% m/m);
- **Experimento 3:** 30 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3 (2,5% m/m);
- **Experimento 4:** 20 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3 (1,7% m/m);
- **Experimento 5:** 10 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3 (0,8% m/m).

As resoluções do grupo CH_2 do etanol para todas as condições de análise são mostradas nas **Figuras 23 a 27**.

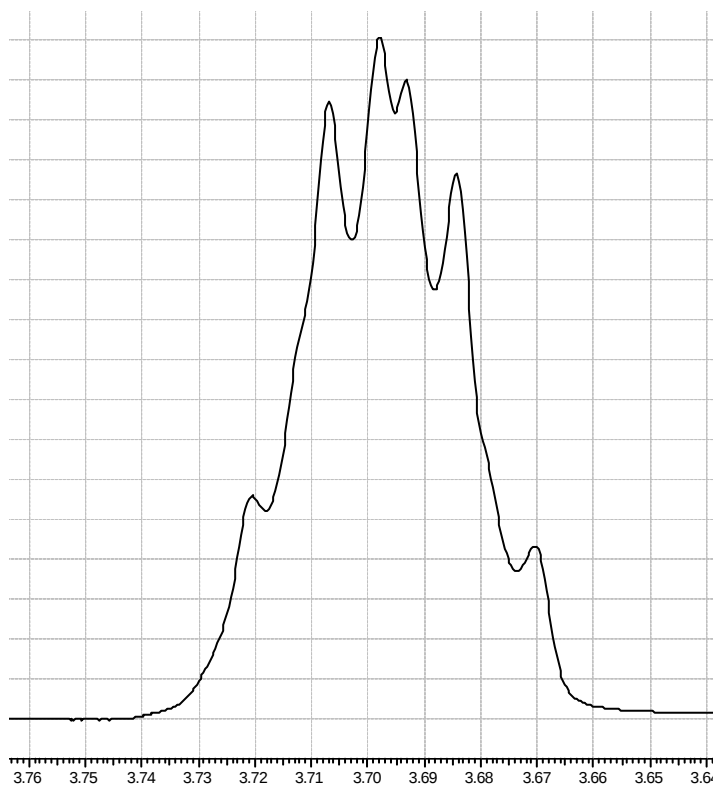


Figura 23. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 1 (50 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).

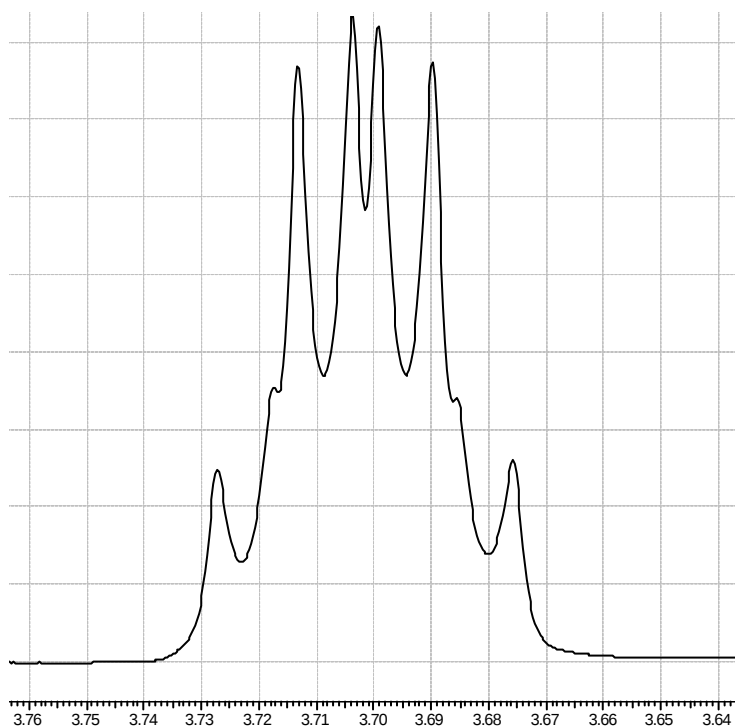


Figura 24. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 2 (40 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).

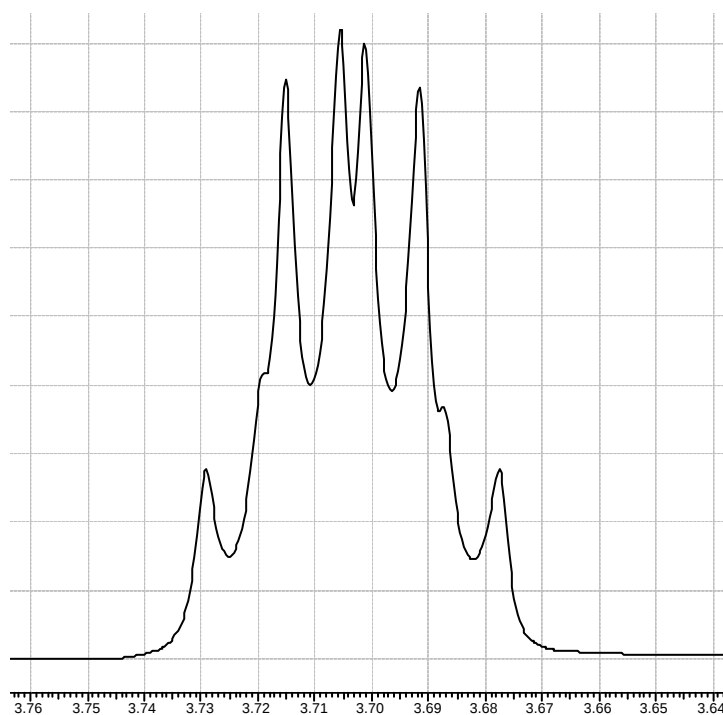


Figura 25. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 3 (30 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).

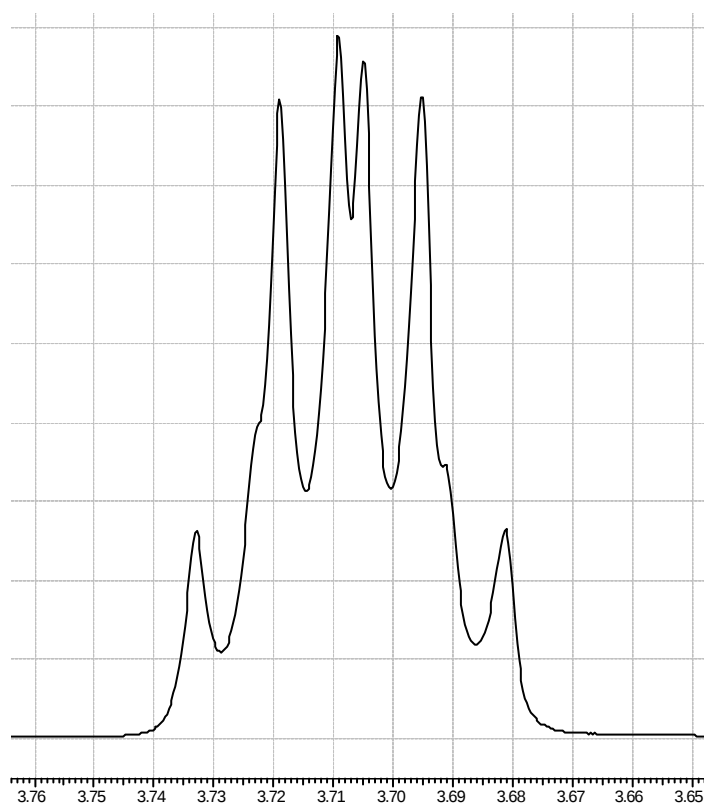


Figura 26. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 4 (20 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).

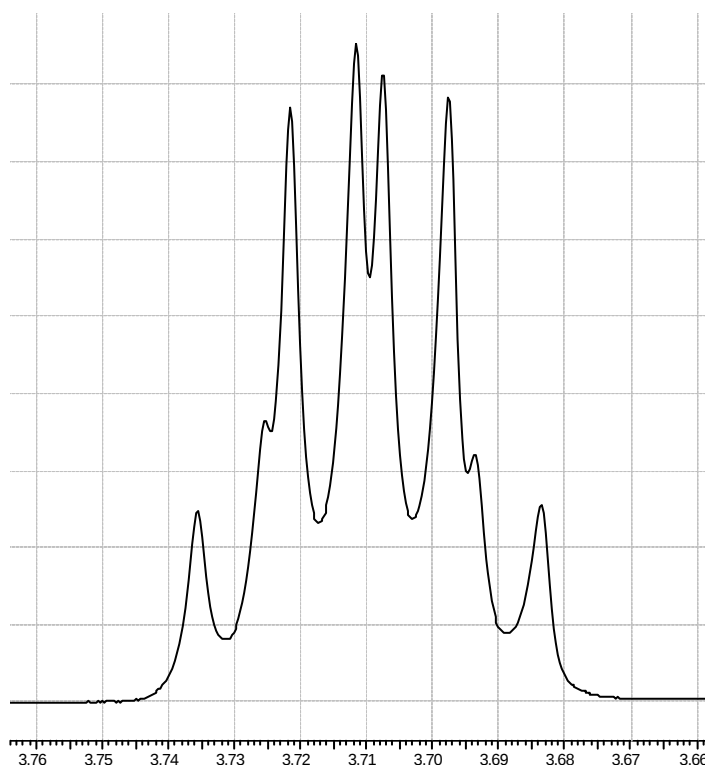


Figura 27. Expansão do espectro de RMN ^1H para resolução do grupo CH_2 do etanol, obtido do experimento 5 (10 μL de gasolina e 600 μL de CDCl_3).

Analisando as resoluções dos espectros em todas as condições de análise, verificou-se que a partir da condição com 40 μL do analito, a resolução foi boa, mas como a condição de 30 μL do analito era obtida em um tempo menor de análise optou-se por esta condição. Não se optou pelas condições abaixo de 30 μL devido as amostras de gasolina conterem centenas de compostos e em diferentes proporções. Conseqüentemente com uma maior quantidade de amostra os componentes em menores quantidades são detectados mais facilmente.

Observando os espectros obtidos, verificou-se que o quarteto referente ao grupo CH_2 do etanol se desdobrou em um duplo quarteto (**Figura 28**), desdobramento este confirmado pela literatura [116].

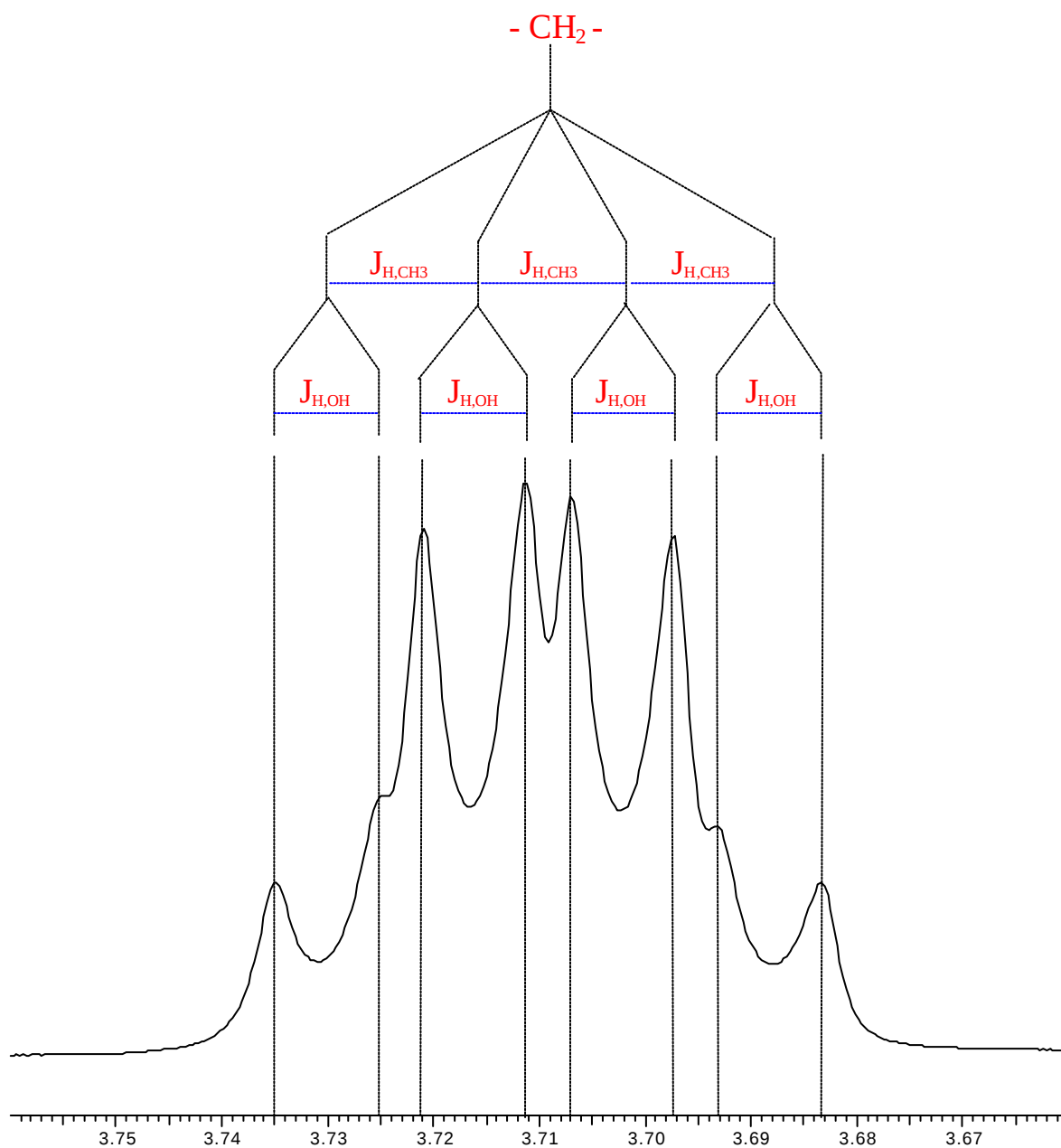


Figura 28. Acoplamentos $J_{\text{H,OH}}$ e $J_{\text{H,CH}_3}$ com os hidrogênios do grupo CH_2 do etanol.

onde:

$$J_{\text{H,CH}_3} = 7 \text{ Hz ou } \Delta\delta \text{ 0,014}$$

$$J_{\text{H,OH}} = 5 \text{ Hz ou } \Delta\delta \text{ 0,010}$$

Os acoplamentos $J_{\text{H,CH}_3}$ e $J_{\text{H,OH}}$ do etanol, estão todos de acordo com os valores dos acoplamentos descritos na literatura [116].

5.3.2- Análise dos Espectros de RMN ^1H para os Padrões PIONA e Etanol:

Para verificar a influência da presença do etanol sobre os deslocamentos químicos dos grupos estruturais das substâncias presentes na gasolina, realizou-se quatro séries de experimento com cada uma das classes dos padrões PIONA:

- a) Cada classe sem adição de etanol;
- b) Cada classe com adição de etanol;
- c) A mistura das classes (PIONA) sem adição de etanol e
- d) A mistura das classes (PIONA) com adição de etanol.

Os volumes adicionados nos tubos de RMN para cada classe (PIONA) e de etanol, foram a média obtida pela análise por CG-DIC de 6 amostras de diferentes refinarias (**Tabela VIII**), isto para simular uma amostra mais próxima de uma amostra real de gasolina. Apenas o volume de etanol adicionado foi calculado para 25,0% v/v, sendo as outras classes calculadas pela média em massa.

Tabela VIII. Porcentagem Média de cada Amostra (em massa) das Refinarias por CG-DIC.

Refinarias	P	I	O	N	A	Etanol
REDUC	9,00	14,58	17,10	9,53	22,13	27,66
Manguinhos	11,08	14,71	12,12	7,35	27,93	26,81
RECAP	9,64	15,59	19,11	8,73	18,86	28,06
RPBC	11,35	16,25	16,85	8,26	20,57	26,73
REVAP	10,04	15,81	16,92	12,65	16,79	27,79
REPLAN 1	6,92	13,10	20,65	9,03	22,38	27,92
Média	9,67	15,01	17,13	9,26	21,44	27,50
Volume Adicionado	3,0 μL	5,0 μL	5,5 μL	3,0 μL	7,0 μL	7,5 μL

Pode-se verificar com os experimentos (**Anexo 4 - Figuras 3 a 9** - páginas 122 a 128) que o etanol não altera os deslocamentos químicos (δ) dos grupos estruturais, portanto, as substâncias presentes na gasolina sem etanol tem as mesmas atribuições de δ que as presentes em uma gasolina com etanol. Observou-se que todos os espectros dos padrões PIONA estão

contaminados com H_2O , que apresenta sinal de deslocamento químico em δ 1,53 em clorofórmio deuterado [116].

5.3.3- Atribuição dos Deslocamentos Químicos para as classes PIONA e Etanol:

Os deslocamentos químicos dos hidrogênios de todos os grupos estruturais referentes as classes de Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos e do Etanol são apresentados na **Tabela IX**.

a) Etanol

Analisando os espectros do etanol (**Anexo 4 - Figura 8** - página 127), verificou-se que os sinais dos hidrogênios dos grupos CH_3 e CH_2 apresentam os mesmos deslocamentos químicos em todos os espectros (**Anexo 4 - Figuras 3 a 9** - páginas 122 a 128), enquanto que o sinal do hidrogênio do grupo OH tem deslocamentos químicos que variam, sendo esta variação dependente da concentração, temperatura e solvente [116]. A formação das ligações de hidrogênio explica por que o deslocamento químico depende da concentração, da temperatura e da polaridade do solvente. A formação de ligação de hidrogênio diminui a densidade eletrônica ao redor do hidrogênio, o que causa deslocamento para frequências mais altas. A diluição em solventes apolares diminui a formação de ligações de hidrogênio e o sinal é observado em frequências mais baixas. O aumento da temperatura tem o mesmo efeito que os solventes apolares.

Os sinais dos hidrogênios do grupo CH_3 aparecem no espectro como um tripleto, os hidrogênios do grupo CH_2 como um duplo quarteto e o hidrogênio do grupo OH não é definido. A proporção das integrais dos hidrogênios dos grupos CH_3 e CH_2 obedecem à proporção 3:2, já o hidrogênio do grupo OH não obedece à proporção das integrais que seria de 3:2:1, para os grupos CH_3 , CH_2 e OH, respectivamente.

b) Parafinas:

Analisando os espectros das parafinas (**Anexo 4 - Figura 3** - página 122), observa-se que os sinais dos hidrogênios dos grupos CH_3 e CH_2 aparecem bem definidos em 2 (duas) regiões do espectro.

c) Isoparafinas:

Analisando os espectros das isoparafinas (**Anexo 4 - Figura 4** - página 123), observa-se que os sinais dos hidrogênios dos grupos CH_3 , CH_2 e CH aparecem bem definidos em 3 (três) regiões do espectro.

d) Olefinas:

Analisando os espectros das olefinas (**Anexo 4 - Figura 5** - página 124), observa-se 11 (onze) regiões do espectro responsáveis pelos sinais dos hidrogênios dos grupos das olefinas.

e) Naftênicos:

Analisando os espectros dos naftênicos (**Anexo 4 - Figura 6** - página 125), observa-se 3 (três) regiões do espectro responsáveis pelos sinais dos hidrogênios dos grupos dos naftênicos.

f) Aromáticos:

Analisando os espectros dos aromáticos (**Anexo 4 - Figura 7** - página 126), observa-se 7 (sete) regiões do espectro responsáveis pelos sinais dos hidrogênios dos grupos dos aromáticos.

5.3.4- Atribuição dos Deslocamentos Químicos δ) nos Grupos Estruturais no Espectro de RMN ^1H de Gasolina:

Os espectros de RMN ^1H das amostras (**Figura 29**) foram divididos em 16 regiões (Região de Integração – **Tabela IX**), sendo estas atribuídas aos grupos estruturais da classe PIONA e etanol.

Tabela IX. Atribuição dos deslocamentos químicos para as classes PIONA e etanol.

Região da Integração	Deslocamento Químico (δ)	Classe da Substância	Grupo Estrutural
A	0,50 – 1,00	Parafina Isoparafina Olefina Naftênico Aromático	CH_3 CH_3 $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ $\text{Cíclic-CH}_3 + \text{Cíclic-C-CH}_3$ Ph-C-C-CH_3
B	1,00 – 1,45	Parafina Isoparafina Olefina Aromático Etanol Etanol	CH_2 CH_2 $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-$ Ph-C-CH_3 CH_3 OH
C	1,45 – 1,80	Olefina Aromático Isoparafina Naftênico	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ Ph-C-CH_2- CH CH_2 (Cíclico) + Cíclic-CH_2-
D	1,80 – 1,90	Olefina	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}<$
E	1,90 – 2,10	Olefina Naftênico	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$ CH (Cíclico)
F	2,10 – 2,50	Aromático Olefina	Ph-CH_3 $\text{C}=\text{C}-\text{CH}<$
G	2,50 – 2,70	Aromático	Ph-CH_2-
H	2,70 – 3,00	Aromático	$\text{Ph-CH}<$
I	3,50 – 4,00	Etanol	CH_2
J	4,50 – 4,80	Olefina	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$
K	4,80 – 5,05	Olefina	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$
L	5,05 – 5,25	Olefina	$-\text{HC}=\text{C}<$
M	5,25 – 5,55	Olefina	$-\text{HC}=\text{CH}-$
N	5,55 – 6,50	Olefina	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$
O	6,50 – 8,00	Aromático	CH do anel
P	7,35 – 7,37	Aromático	CH do benzeno

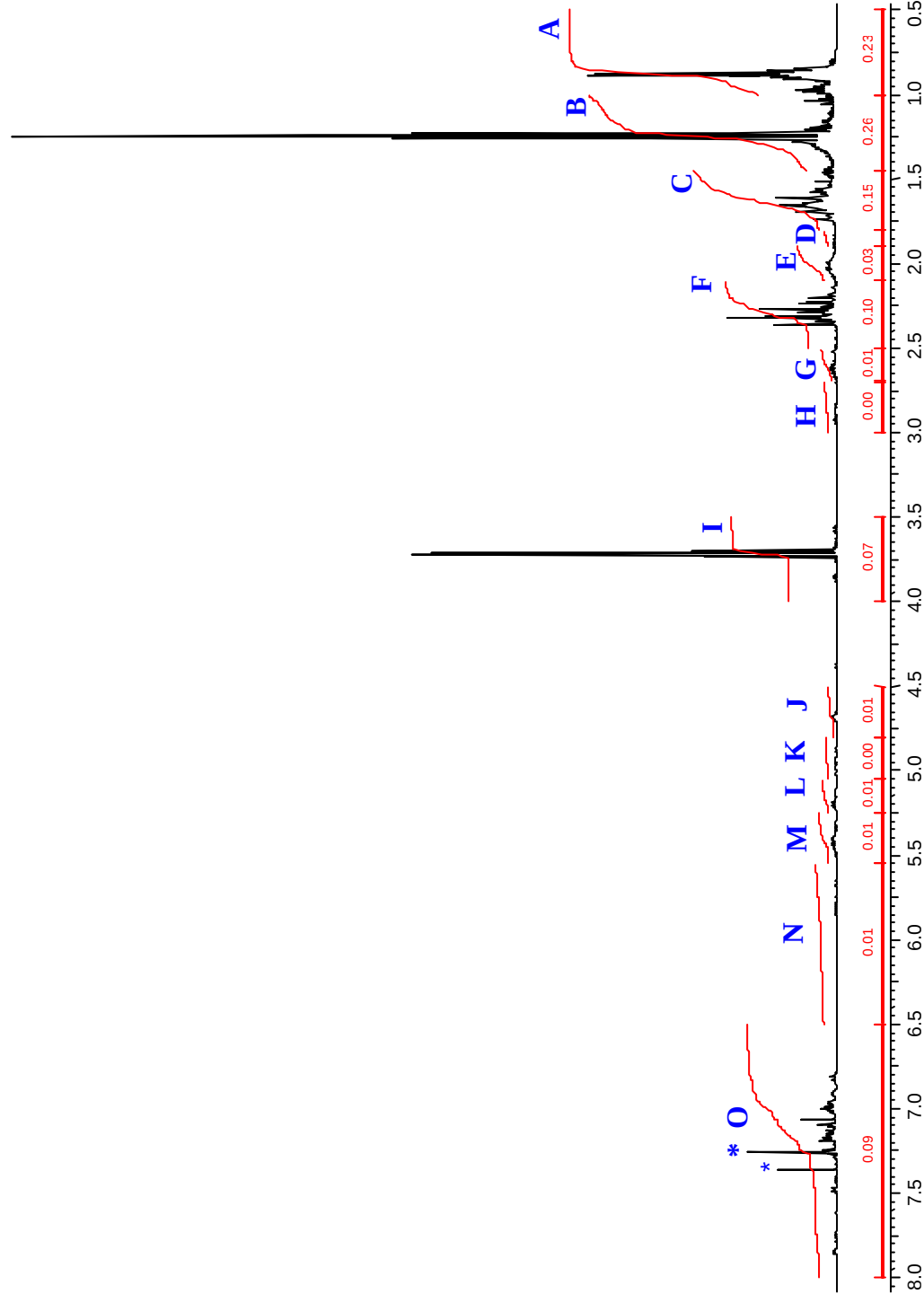


Figura 29. Espetro de RMN ^1H (δ) a 500MHz em CDCl_3 de uma típica gasolina C, com as regiões de integração (A a O) usadas na correlação.

* Sinal do CHCl_3 e * Sinal do Benzeno (Região de Integração **P**).

5.4- Previsão da Composição e de Octanagem por MLR:

Os dados experimentais foram transferidos para uma planilha na forma de matriz de dados de 181 x 26, representando 181 amostras e 26 variáveis (independentes e dependentes). A matriz era representada por 16 variáveis independentes correspondendo às regiões de integração dos espectros de RMN ^1H e 10 variáveis dependentes correspondendo aos valores de composição (% em massa de parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos, etanol, benzeno e em volume de etanol e benzeno) e octanagem (MON e IAD). Para a correlação da % de benzeno foi utilizado apenas a integral correspondente ao sinal dos hidrogênios do benzeno δ 7,35-7,37 ppm.

Depois de atribuídas as regiões de integração para cada espectro de RMN ^1H , os mesmos foram todos integrados (181 espectros) e estas integrais foram correlacionadas por MLR usando o método *backward stepwise* (para a redução do número de variáveis independentes na equação do modelo) [117].

Os coeficientes de correlação múltiplo (R) e o erro padrão estimado (SEE) da composição e da octanagem, entre o valor real (CG-DIC) e o valor do método proposto (com e sem os possíveis *outliers*), estão indicadas na **Tabelas X**.

Os *outliers* podem ocorrer por diferentes razões (erros: de digitação, no laboratório, instrumentais, etc), onde a detecção e a possibilidade de rejeição é importante.

Pode-se observar, pela **Tabela X**, bons resultados para todos os parâmetros analisados. Sendo os resultados das parafinas e naftênicos os que apresentaram maior erro padrão estimado (SEE), isso é devido à alta sobreposição dos sinais de seus grupos estruturais, no espectro de RMN ^1H , com outras classes nas regiões estabelecidas para a integração. Pode-se observar esta sobreposição, através da **Tabela IX**.

Tabela X. Coeficientes de correlação entre os métodos CG-DIC e RMN ^1H para a composição, e motor CFR e RMN ^1H para a octanagem usando MLR.

Parâmetro	Com os possíveis outliers*		Sem os possíveis outliers	
	R	SEE	R	SEE
Parafinas (m/m)	0,9341	1,57	0,9502	1,21
Olefinas (m/m)	0,9779	0,84	0,9870	0,64
Naftênicos (m/m)	0,9073	1,44	0,9380	1,11
Aromáticos (m/m)	0,9908	0,75	0,9945	0,56
Etanol (m/m)	0,9705	0,55	0,9837	0,40
Etanol (v/v)	0,9624	0,49	0,9751	0,38
Benzeno (m/m)	0,9633	0,03	0,9694	0,03
Benzeno (v/v)	0,9430	0,03	0,9631	0,02
MON	0,8824	0,60	0,9055	0,48
IAD	0,8917	0,70	0,9319	0,44

onde:

***Outliers:** Resíduo Padrão > 2*(desvio padrão).

Os resultados dos valores obtidos para todos os parâmetros analisados por RMN ^1H e MLR com e sem *outliers* são apresentados no **Anexo 5 (Tabela X a XII - páginas 129 a 137)**. As equações dos modelos desenvolvidos por MLR são mostradas no **Anexo 6** (páginas 138 a 140) e os gráficos de correlação entre os valores reais (CG-DIC para composição e motor CFR para octanagem) e preditos (RMN ^1H) sem os possíveis *outliers* são mostrados nas **Figuras 30 a 39**.

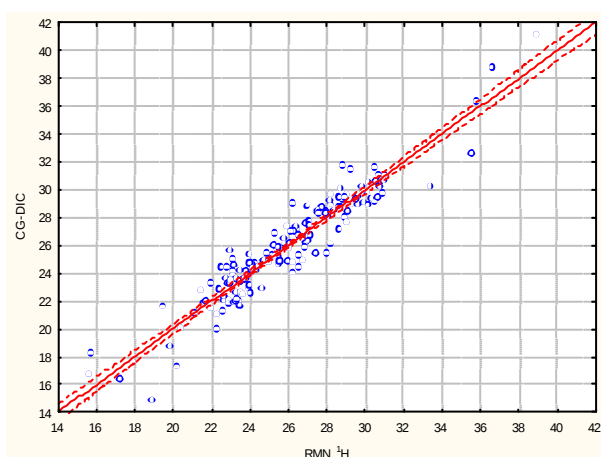


Figura 30. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m de Parafinas.

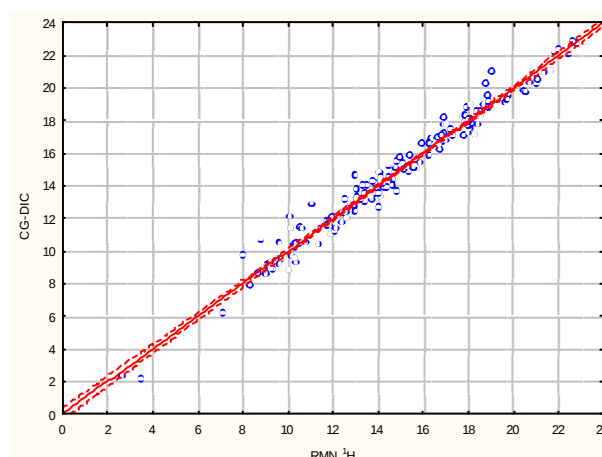


Figura 31. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m de Olefinas.

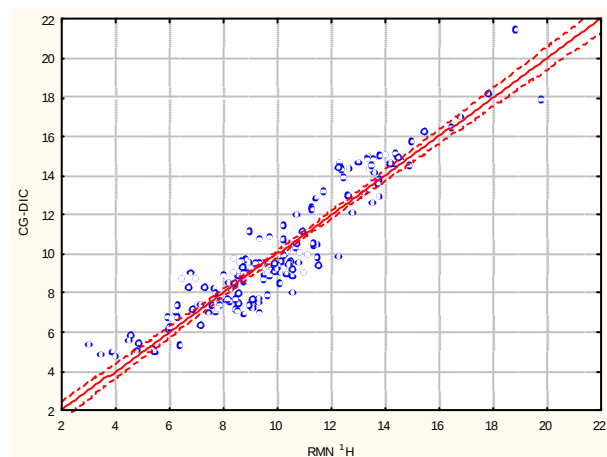


Figura 32. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m Naftênicos.

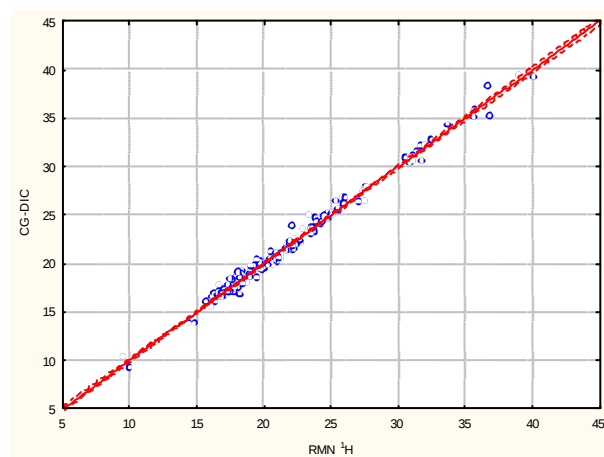


Figura 33. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m Aromáticos.

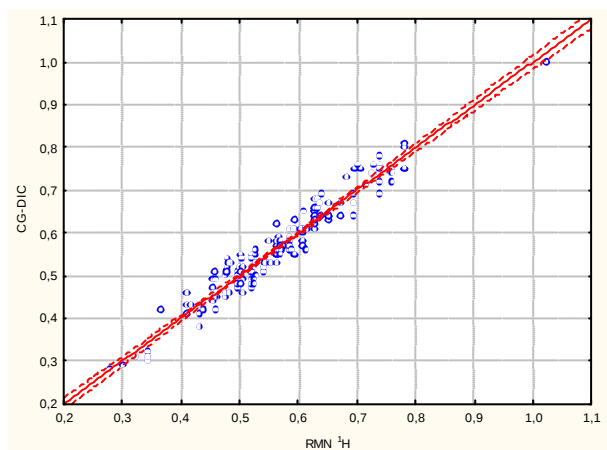


Figura 34. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m de Benzeno.

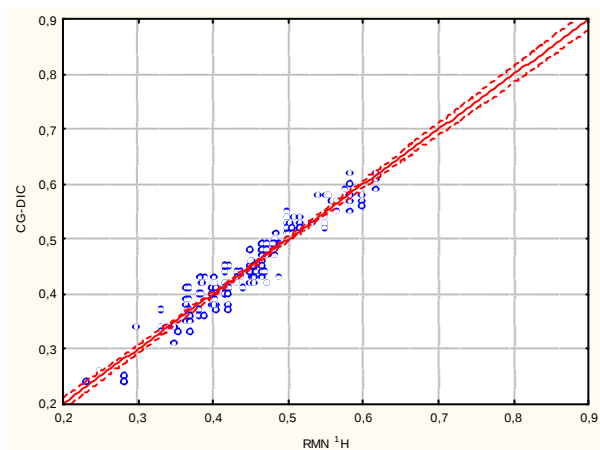


Figura 36. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %v/v de Benzeno.

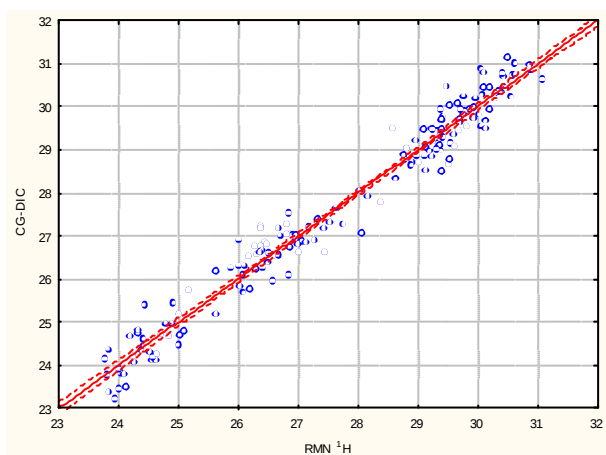


Figura 35. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para % m/m de Etanol.

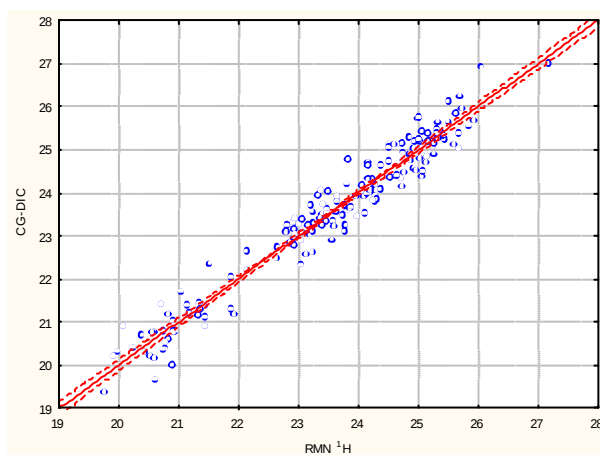


Figura 37. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %v/v de Etanol.

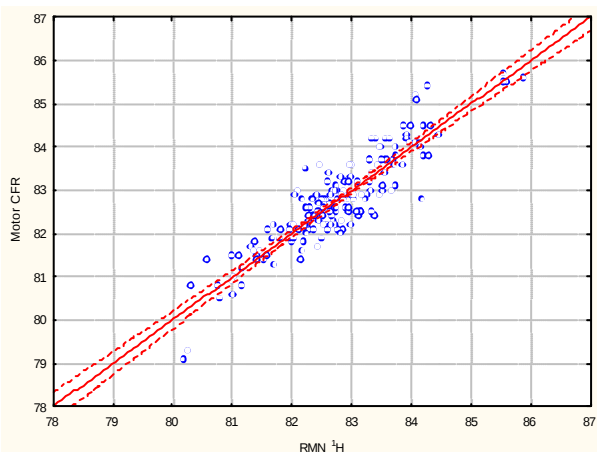


Figura 38. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e preditos (RMN ^1H) para o parâmetro MON.

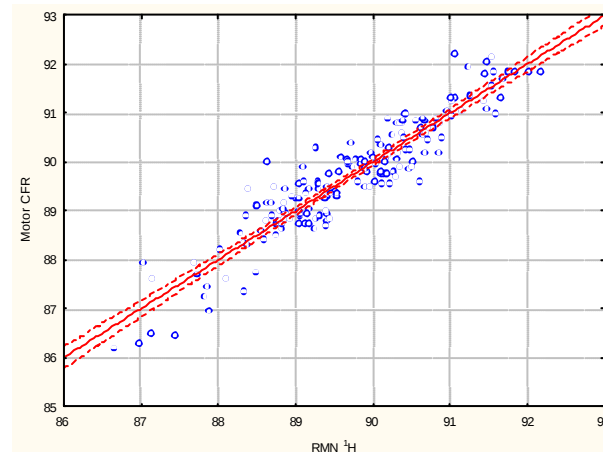


Figura 39. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e preditos (RMN ^1H) para o parâmetro IAD.

5.5- Análise Exploratória dos dados por PCA:

Os dados experimentais foram transferidos para uma planilha na forma de matriz de dados de 181 x 26723, representando 181 amostras e 26723 variáveis (independentes e dependentes). A matriz era representada por 26713 variáveis independentes correspondendo à intensidade dos espectros de RMN ^1H e 10 variáveis dependentes correspondendo aos valores de composição (porcentagens em massa de parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos, etanol, benzeno e em volume de etanol e benzeno) e octanagem (MON e IAD).

Foi efetuada a análise exploratória dos dados usando PCA com o objetivo de obter-se o número de componentes principais (PC) necessários para descrever e/ou representar o conjunto de dados, ou seja, reduzir o número das variáveis independentes. Foram utilizados para testes na execução desta análise os tratamentos apresentados na **Tabela XI**.

Tabela XI. Tratamentos usados na matriz de dados pela PCA para teste, com as variâncias obtidas para uma componente principal.

Pré-Processamentos	Transformações Matemáticas	Validação	Índice de Confiança	Variância (%)
Nenhum	1º derivada	Sem	0,95	46,1
	2º derivada			34,3
	Correção de base			62,1
	Logarítmica			99,8
	Normalizada			67,3
	SNV			62,2
Auto-Escalamento	1º derivada	Sem	0,95	22,6
	2º derivada			17,1
	Correção de base			41,2
	Logarítmica			78,1
	Normalizada			62,2
	SNV			60,9
Centrado na Média	1º derivada	Sem	0,95	47,2
	2º derivada			32,9
	Correção de base			28,4
	Logarítmica			49,0
	Normalizada			29,0
	SNV			29,1
Escalamento pela Faixa	1º derivada	Sem	0,95	90,4
	2º derivada			91,5
	Correção de base			82,8
	Logarítmica			95,7
	Normalizada			93,8
	SNV			93,7
Escalamento pela Variância	1º derivada	Sem	0,95	36,0
	2º derivada			22,9
	Correção de base			87,5
	Logarítmica			99,9
	Normalizada			99,6
	SNV			99,5

Analisando a **Tabela XI** observa-se que a maior variabilidade dos dados (variância em %), pela análise exploratória por PCA, foi obtida com os tratamentos apresentados na **Tabela XII**. Pela análise de PCA foi observado que apenas uma componente principal é suficiente para descrever 99,95% da variância acumulada dos dados (**Tabela XIII**).

Tabela XII. Tratamentos usados na matriz de dados pela PCA.

Pré-Processamento	Transformação Matemática	Validação	Índice de Confiança
Escalamento pela Variância	Logarítmica	Sem	0,95

Tabela XIII. Porcentagens de variâncias obtidas com a 1º análise de PCA.

Componentes Principais	Variância Descritiva	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
PC1	2381627392	99,95	99,95
PC2	298323	0,01	99,97

Das 26713 variáveis independentes originais passou-se a ter 1291 variáveis independentes. As porcentagens das variâncias após a redução das variáveis são mostradas na **Tabela XIV**.

Tabela XIV. Porcentagens das variâncias obtidas com a 2º análise de PCA.

Componentes Principais	Variância Descritiva	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
PC1	67035644	99,85	99,85
PC2	57878	0,09	99,94

Pode-se observar com os resultados das **Tabelas XIII e XIV**, que a variância quase não mudou com a redução das variáveis, o que mostra a importância da PCA.

5.6- Previsão da Composição e da Octanagem por PLS:

Após análise exploratória dos dados usando PCA, a matriz de dados experimentais foi reduzida a uma matriz de dados de 181 x 1301, representando 181 amostras e 1301 variáveis (independentes e dependentes). A matriz passou a ser representada por 1291 variáveis independentes correspondendo à intensidade dos espectros de RMN ^1H e 10 variáveis dependentes correspondendo aos valores de composição (% em massa de parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos, etanol, benzeno e em volume de etanol e

benzeno) e octanagem (MON e IAD).

A regressão por PLS foi realizada na matriz de dados para a construção de um modelo de regressão que correlacionasse as variáveis independentes com as variáveis dependentes.

Para a calibração do método foi utilizada uma matriz de dados de 141 x 1301, representando 141 amostras e 1301 variáveis (independentes e dependentes). A **Tabela XV** mostra os tratamentos utilizados na execução desta calibração (regressão).

Tabela XV. Tratamentos usados na matriz de calibração dos dados por PLS.

Pré-Processamentos	Transformações Matemáticas	Tipo de Validação	Índice de Confiança
Nenhum	1º derivada	Cruzada	0,95
	2º derivada		
	Correção de base		
	Normalizada		
	SNV		
Auto-Escalamento	1º derivada	Cruzada	0,95
	2º derivada		
	Logarítmica		
	Normalizada		
	SNV		
Centrado na Média	1º derivada	Cruzada	0,95
	2º derivada		
	Logarítmica		
	Normalizada		
	SNV		
Escalamento pela Faixa	1º derivada	Cruzada	0,95
	2º derivada		
	Logarítmica		
	Normalizada		
	SNV		
Escalamento pela Variância	1º derivada	Cruzada	0,95
	2º derivada		
	Logarítmica		
	Normalizada		
	SNV		

Os números de PC e os coeficientes de correlação de validação (R_{Val}) e de calibração (R_{Cal}) mais conveniente para cada parâmetro estudado foi obtido com apenas um

tipo de tratamento, para todas as variáveis dependentes estudadas (**Tabela XVI**).

Tabela XVI. Tratamentos usados na matriz de dados para prever os parâmetros analisados por PLS, com o número de PC, os coeficientes de correlação e os erros padrões, para os modelos de calibração e validação.

Parâmetros	Pré- Processamentos	Transformações Matemáticas	PC	R _{Val}	SEV	R _{Cal}	SEC
Parafinas (m/m)	Auto- Escalamento	Logarítmica	5	0,9434	1,47	0,9680	1,14
Olefinas (m/m)			6	0,9595	1,17	0,9759	0,93
Naftênicos (m/m)			6	0,9292	1,31	0,9620	0,99
Aromáticos (m/m)			6	0,9797	1,12	0,9896	0,82
Etanol (m/m)			6	0,8915	1,02	0,9454	0,75
Etanol (v/v)			6	0,8225	1,02	0,9054	0,78
Benzeno (m/m)			6	0,6367	0,09	0,8222	0,06
Benzeno (v/v)			6	0,6515	0,07	0,8279	0,05
MON			6	0,9007	0,58	0,9447	0,45
IAD			6	0,8676	0,81	0,9410	0,56

Foi observado, coeficiente de correlação de validação baixo apenas para o parâmetro benzeno (%m/m e %v/v), já seus coeficientes de correlação de calibração apresentaram-se com valores aceitáveis de correlação.

Na previsão do método foi utilizada uma matriz de dados de 40 x 1301, representando 40 amostras e 1301 variáveis (independentes e dependentes). Os SEP, encontrados de acordo com o número de PC mais convenientes para cada parâmetro estudado na previsão, são mostrados na **Tabela XVII**.

Tabela XVII. SEP, R_{Previsão}, de acordo com o número de PC, para os modelos de previsão.

Parâmetros Estudados	PC	SEP	R _{Previsão}
Parafinas (m/m)	5	0,91	0,9700
Olefinas (m/m)	6	0,81	0,9639
Naftênicos (m/m)	6	0,83	0,9496
Aromáticos (m/m)	6	0,78	0,9888
Etanol (m/m)	6	0,65	0,9565
Etanol (v/v)	6	0,64	0,9206
Benzeno (m/m)	6	0,07	0,7002
Benzeno (v/v)	6	0,06	0,6721
MON	8	0,55	0,8750
IAD	8	0,47	0,9410

Também foi observado, coeficiente de correlação de previsão baixo apenas para o parâmetro benzeno (%m/m e %v/v). Este coeficiente de correlação baixo pode ser explicado pelo fato do método proposto utilizar-se de todas as intensidades dos sinais do espectro de RMN ^1H , e o benzeno apresentar apenas um sinal no espectro; motivo pelo qual o método proposto por MLR ter fornecido um melhor resultado para determinação de benzeno ($R = 0,9694$ para %m/m e $0,9631$ para %v/v).

Os resultados dos valores obtidos para a calibração e validação para todos os parâmetros analisados por RMN ^1H e PLS são apresentados no **Anexo 7 (Tabelas XIII a XXII - páginas 141 a 150)** e os da previsão no **Anexo 8 (Tabelas XXIII e XXIV - páginas 151 a 152)**. Os gráficos de correlação entre os valores reais (CG-DIC para composição e motor CFR para octanagem) e previstos (RMN ^1H) são mostrados nas **Figuras 40 a 49**.

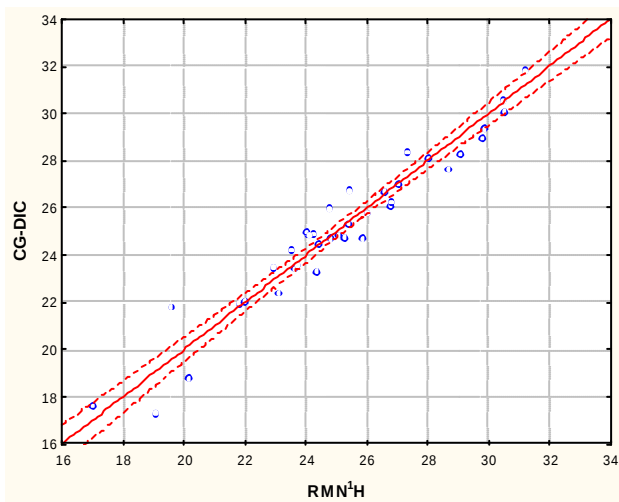


Figura 40. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %m/m de Parafinas.

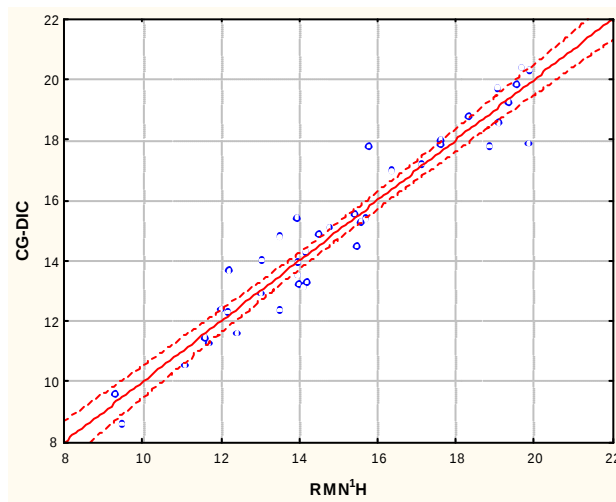


Figura 41. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %m/m de Olefinas.

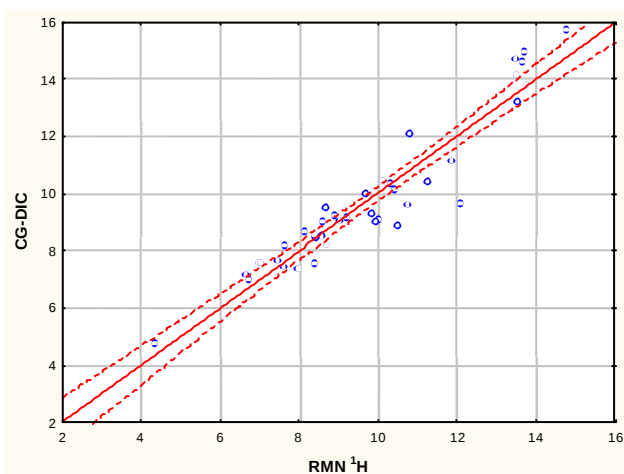


Figura 42. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %m/m de Naftênicos.

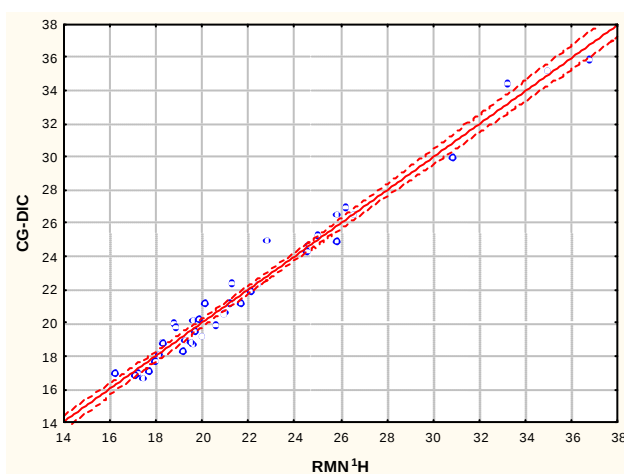


Figura 43. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %m/m de Aromáticos.

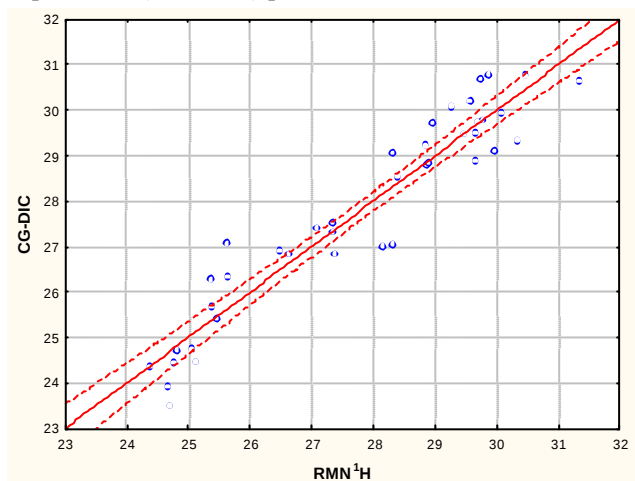


Figura 44. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %m/m de Etanol.

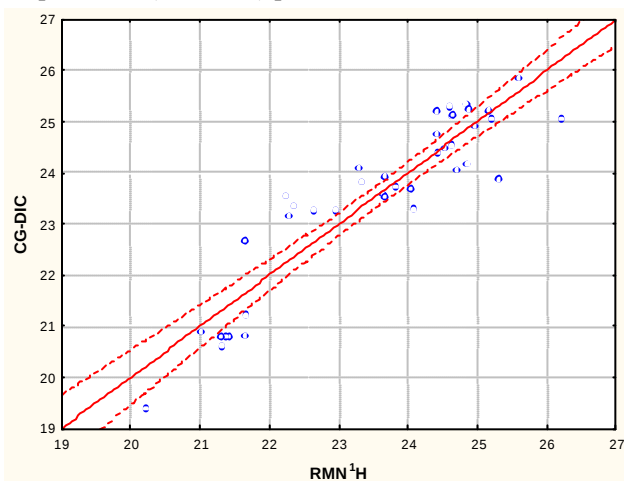


Figura 45. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %v/v de Etanol.

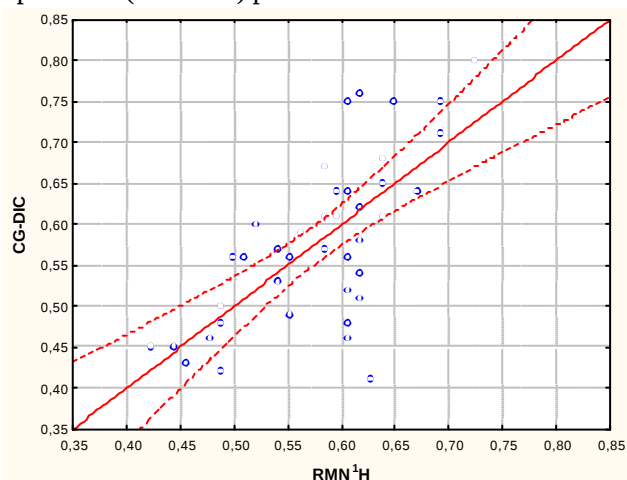


Figura 46. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %m/m de Benzeno.

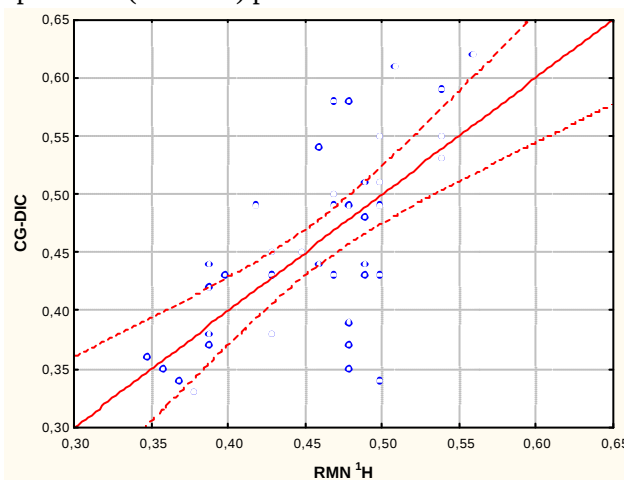


Figura 47. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e previstos (RMN ^1H) para %v/v de Benzeno.

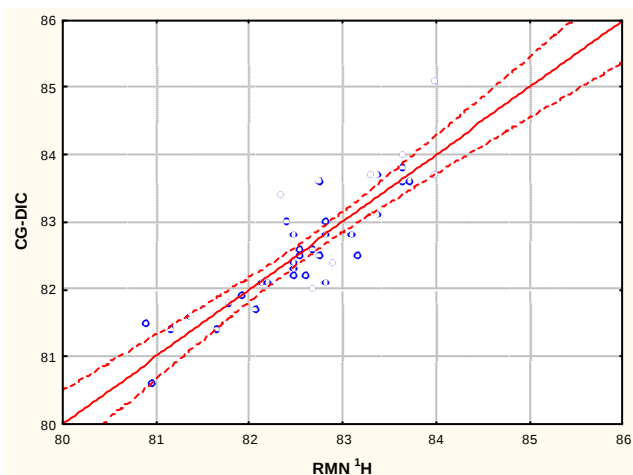


Figura 48. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e previstos (RMN ^1H) para o parâmetro MON.

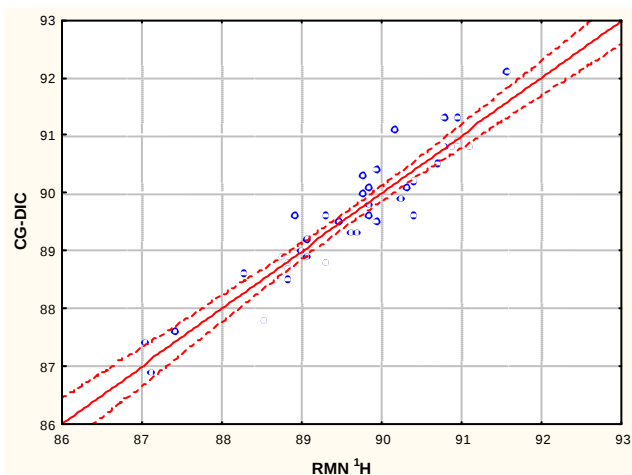


Figura 49. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e previstos (RMN ^1H) para o parâmetro IAD.

Baseado nas **Figuras 40 a 49** e na **Tabela XVII** pode-se observar que as melhores correlações são para os parâmetros Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos, Etanol (%m/m) e IAD. Para os parâmetros Etanol %v/v (**Figura 45**) e MON (**Figura 48**) as correlações obtidas tem valores que podem ser considerados bons, porém menores que as dos parâmetros anteriormente citados.

Pode-se observar que as amplitudes das faixas de variação dos valores determinados para o Etanol, MON e IAD são pequenas, fato que conduziu a obtenção de correlações menores.

Deve-se considerar que as determinações da composição (análise PONA, Etanol e Benzeno) foram realizadas em nosso laboratório, enquanto que as octanagens (MON e IAD) foram determinadas por diferentes laboratórios, o que pode levantar suspeitas de erros aleatórios.

Já os resultados insatisfatórios obtidos para o Benzeno (**Figura 46 e 47**) são devidos ao fato do método proposto utilizar-se de todas as intensidades dos sinais do espectro de RMN ^1H , e o benzeno apresentar apenas um sinal no espectro. Deste modo, o método de MLR forneceu um melhor resultado para este parâmetro em relação ao PLS.

6- CONCLUSÕES:

A espectroscopia de RMN ^1H aliada aos métodos quimiométricos de MLR e PLS se mostrou adequada para a análise de misturas complexas como as gasolinas brasileiras contendo etanol.

O método se mostrou aplicável a uma grande variedade de amostras de gasolinas obtidas de diferentes refinarias e regiões geográficas, o que garante uma grande representatividade das gasolinas do tipo C comercializadas no Brasil.

As vantagens do método são: simplicidade, rapidez, não necessitar de nenhum pré-tratamento da amostra, utilização de pequeno volume de amostra (30 μL) e permitir a determinação de todos os parâmetros composição (PONA, Benzeno e Etanol) e octanagem (MON e IAD) em apenas um experimento de RMN ^1H .

Portanto, através do uso dos modelos de regressão gerados, tanto por MLR ou PLS, é possível o monitoramento rápido e de modo eficiente dos parâmetros acima citados das amostras de gasolinas comercializadas no Brasil.

A utilização de equipamentos multifuncionais como RMN, disponíveis em muitos laboratórios, não dedicados, em todo território nacional, aliada ao método desenvolvido neste trabalho, além de ampliar a possibilidade de análises da qualidade de gasolinas, torna estas análises mais acessíveis economicamente, por não exigir a utilização de motores CFR e analisadores, ambos os aparelhos dedicados e de alto custo.

7- REFERÊNCIAS:

- 1 OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.
- 2 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário estatístico de 2005**. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp>. Acesso em: 15 out. 2006.
- 3 PERRONE, R. C. **Introdução à refinação de petróleo**. Rio de Janeiro: CENAP PETROBRÁS, 1965.
- 4 REBOUÇAS, M. V. et al. Avaliação da qualidade da gasolina automotiva formulada a partir de diferentes correntes petroquímicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Mundo Virtual, 2003. 1 CD-ROOM.
- 5 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Portaria n. 309, de 27 de dezembro de 2001. **Diário Oficial da União**, 28 dez. de 2001.
- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2700-99**: standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, 1999. 60 p.
- 7 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2699-99**: standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, 1999. 49 p.
- 8 ANDRADE, J. M.; MUNIATEGUI, S.; PRADA, D. Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT-m.i.r. and PLS. **Fuel**, v. 76, p. 1035-1042, 1997.
- 9 MEUSINGER, R. Structure determination and property prediction of gasoline by use of nuclear magnetic resonance spectroscopy and chemometrics. **Oil Gas Eur. Mag.**, v. 27, n. 4, p. 35-38, 2001.
- 10 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6733-01**: standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 50-meter capillary high resolution gas chromatography. West Conshohocken, 2001. 22 p.
- 11 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6729-01**: standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100 meter capillary high resolution gas chromatography. West Conshohocken, 2001. 36 p.

- 12 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5599-95**: standard test method for determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography and oxygen selective flame ionization detection. West Conshohocken, 1995. 8 p.
- 13 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 4815-99**: standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-amyl alcohol and C1 to C4 alcohols in gasoline by gas chromatography. West Conshohocken, 2000. 8 p.
- 14 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3606-99**: standard test method for determination of benzene and toluene in finished motor and aviation gasoline by gas chromatography. West Conshohocken, 1999. 7 p.
- 15 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5580-95**: standard test method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, p/m-xylene, o-xylene, C9 and heavier aromatics, and total aromatics in finished gasoline by gas chromatography. West Conshohocken, 1995. 9 p.
- 16 IOB, A.; ALI, M. A.; TAWABINI, B. S.; ANABTAWI, J. A.; ALI, A. S.; AL-FARAYEDHI, A. Prediction of reformat research octane number by FT-i.r. spectroscopy. **Fuel**, v. 74, n. 2, p. 227-231, 1995.
- 17 IOB, A.; ALI, M. A.; TAWABINI, B. S.; ABBAS, N. M. Hydrocarbon group (PONA) analysis of reformat by FT-i.r. spectroscopy. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1060-1064, 1996.
- 18 KELLY, J. J.; BARLOW, C. H.; JINGUJI, T. M.; CALLIS, J. B. Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215 nm. **Anal. Chem.**, v. 61, n. 4, p. 313-320, 1989.
- 19 ANDRADE, J. M.; MUNIATEGUI, S.; PRADA, D. Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT-m.i.r. and PLS. **Fuel**, v. 76, p. 1035-1042, 1997.
- 20 ANDRADE, J. M.; SANCHEZ, M. S.; SARABIA, L. A. Applicability of high-absorbance MIR spectroscopy in industrial quality control of reformed gasolines. **Chemom. and Intell. Lab. Syst.**, v. 46, p. 41-55, 1999.
- 21 COOPER, J. B. Chemometric analysis of Raman spectroscopic data for process control applications. **Chemom. and Intell. Lab. Syst.**, v. 46, p. 231-247, 1999.
- 22 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5845-95**: standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, methanol, ethanol and tert-butanol in gasoline by infrared spectroscopy. West Conshohocken, 1995. 5 p.
- 23 OLIVEIRA, F. C. C. et al. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Quim. Nova**, v. 27, p. 218-225, 2004.
- 24 IOB, A.; BUENAFE, R.; ABBAS, N. M. Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. **Fuel**, v. 77, p. 1861-1864, 1998.

- 25 MEDONÇA, M. A. et al. Comparação de metodologias para determinação do teor de benzeno em gasolinas comerciais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Mundo Virtual, 2003. 1 CD-ROOM.
- 26 JOHANSEN, N. G.; ETTRE, L. S.; MILLER, R. L. Quantitative analysis of hydrocarbons by structural group type in gasolines and distillates I. gas chromatography. **J. Chromatogr.**, v. 256, p. 393-417, 1983.
- 27 FLUMIGNAN, D. L. **Caracterização química de gasolinas C brasileiras através de cromatografia gasosa e métodos quimiométricos**. 140 f. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- 28 ZHU, X.; ZHANG, L.; CHE, X.; WANG, L. The classification of hydrocarbons with factor analysis and the PONA analysis of gasoline. **Chemom. and Intell. Lab. Syst.**, v. 45, p. 147-155, 1999.
- 29 PROTIC-LOVASIC, G.; JAMBREE, N.; DEUR-SIFTAR, D. Determination of catalytic reformed gasoline octane number by high resolution gas chromatography. **Fuel**, v. 69, p. 525-528, 1990.
- 30 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5443-93**: standard test method for paraffin, naphthene, and aromatic hydrocarbon type analysis in petroleum distillates through 200°C by multi-dimensional gas chromatography. West Conshohocken, 1998. 10 p.
- 31 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6293-98**: standard test method for oxygenates and paraffin, olefin, naphthene, aromatic (O-PONA) hydrocarbon types in low-olefin spark ignition engine fuels by gas chromatography. West Conshohocken, 1998. 8 p.
- 32 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 4815-99**: standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-amyl alcohol and C1 to C4 alcohols in gasoline by gas chromatography. West Conshohocken, 2000. 8 p.
- 33 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 6733-01**: standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 50-meter capillary high resolution gas chromatography. West Conshohocken, 2001. 22 p.
- 34 VAN LEEUWEN, J. A.; JONKER, J.; GIL, R. Octane number prediction based on gas chromatographic analysis with non-linear regression techniques. **Chemom. and Intell. Lab. Syst.**, v. 25, p. 325-340, 1994.
- 35 YANG, H.; RING, Z.; BRIKER, Y.; MCLEAN, N.; FRIESEN, W.; FAIRBRIDGE, C. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS. **Fuel**, v. 81, p. 65-74, 2002.

- 36 DOBLEA, P.; SANDERCOCKA, M.; DU PASQUIERA, E.; PETOCZB, P.; ROUXA, C.; DAWSONA, M. Classification of premium and regular gasoline by gas chromatography/mass spectrometry, principal component analysis and artificial neural networks. **Forensic Sci. Int.**, v. 132, p. 26-39, 2003.
- 37 LEE, S. W.; FUHR, B. J.; HOLLOWAY, L. R.; REICHERT, C. Development of a supercritical fluid chromatographic method for determination of aromatics in heating oils and diesel fuels. **Energ. Fuel**, v. 3, p. 80-84, 1989.
- 38 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5186-99**: standard test method for determination of the aromatic content and polynuclear aromatic content of diesel fuels and aviation turbine fuels by supercritical fluid chromatography. West Conshohocken, 1999. 5 p.
- 39 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1319-99**: standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption. West Conshohocken, 2000. 7 p.
- 40 NIKOLAOU, N.; PAPADOPOULOS, C. E.; GAGLIAS, I. A.; PITARAKISC, K. G. A new non-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data. **Fuel**, v. 83, p. 517-523, 2004.
- 41 MYERS, M. E.; STOLLSTEIMER, J.; WIMS, A. M. Determination of gasoline octane numbers from chemical composition. **Anal. Chem.**, v. 47, p. 2301-2304, 1975.
- 42 LEE, S. W.; COULOMBE, S. Investigation of methods for determining aromatics in middle-distillate fuels. **Energ. Fuel**, v. 4, p. 20-23, 1990.
- 43 MEUSINGER, R. Structure determination and property prediction of gasoline by use of nuclear magnetic resonance spectroscopy and chemometrics. **Oil Gas Eur. Mag.**, v. 27, n. 4, p. 35-38, 2001.
- 44 MEUSINGER, R.; MOROS, R. Determination of quantitative structure-octane rating relationships of hydrocarbons by genetic algorithms. **Chemom. and Intell. Lab. Syst.**, v. 46, p. 67-78, 1999.
- 45 SINGH, A. P.; MUKHERJI, S.; TEWARI, A. K.; KALSI, W. R.; SARPAL, A. S. Determination of benzene total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniques. **Fuel**, v. 82, p. 23-33, 2003.
- 46 MEUSINGER, R. Gasoline analysis by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Fuel**, v. 75, n. 10, p. 1235-1243, 1996.
- 47 BURRI, J.; CROCKETT, R.; HANY, R.; RENTSCH, D. Gasoline composition determined by ^1H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 83, p. 187-193, 2004.

- 48 FERREIRA, F. O. **Quantificação de saturados, aromáticos e teor de etanol em gasolinas C brasileiras contendo baixos teores de olefinas por espectroscopia de RMN ^1H** . 2003. 37 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 49 KALSI, W. R.; SARPAL, A. S.; JAIN, S. K.; SRIVASTAVA, S. P.; BHATNAGAR, A. K. Determination of oxygenates in gasolines by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Energ. Fuel**, v. 9, p. 574-579, 1995.
- 50 MEUSINGER, R. Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasoline using ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Anal. Chim. Acta**, v. 391, p. 277-288, 1999.
- 51 MYERS, M. E.; STOLLSTEIMER, J.; WIMS, A. M. Determination of hydrocarbon-type distribution and hydrogen/carbon ratio gasolines by nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Anal. Chem.**, v. 47, p. 2010-2015, 1975.
- 52 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, p. 1023-1029, 2000.
- 53 SARPAL, A. S.; KAPUR, G. S.; MUKHERJEE, S.; TIWARI, A. K. PONA analyses cracked gasoline by ^1H NMR spectroscopy. Part II. **Fuel**, v. 80, p. 521-528, 2001.
- 54 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 Chem.**, v. 66, p. 365-370, 1999.
- 55 ROCHA, S. et al. Screening and distinction of coffee brews based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography/principal component analysis. **J. Sci. Food Agric.**, v. 84, p. 43-51, 2003.
- 56 LATORRE, M. J.; PENA, R.; PITA, C. Chemometrics classification of honeys according to their type. II. Metal content data. **Food Chem.**, v. 66, p. 263-268, 1999.
- 57 PARAMÁS, A. M. G.; BÁREZ, J. A.; VILLANOVA, R. J. G. Geographical discrimination of honeys by using mineral composition and common chemical quality parameters. **J. Sci. Food Agric.**, v. 80, p. 157-165, 2000.
- 58 FORVEFFLE, L.; VERCAUTEREN, J.; RUTLEDGE, D. N. Multivariate statistical analysis of two-dimensional NMR data to differentiate grapevine cultivars and clones. **Food Chem.**, v. 57, p. 441-450, 1996.
- 59 FERREIRA, E. C. et al. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. **Eclet. Quím.**, v. 27, p. 77-90, 2002. Número especial.

- 60 ARVNITOYANNIS, I. S.; KATSOTA, M. N.; PSARRA, E. P. Application of quality control methods for assesseing wine authenticity: use of multivariate analysis (chemometrics). **Trends Food Sci. Technol.**, v. 10, p. 321-336, 1999.
- 61 KALLITHRAKA, S.; ARVANITOYANNIS, I. S.; KEFALAS, P. Instrumental and sensory analysis of Greek wines: Implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin. **Food Chem.**, v. 73, p. 501-514, 2001.
- 62 FERREIRA, M. M. C. et al. Avaliação de clones de morangueiro por análise de componentes principais. **Hortic. Bras.**, v. 18, p. 495-497, 2000. Suplemento.
- 63 SCHREYER, S. K.; MIKKELSEN, S. R. Chemometric analysis of square wave voltammograms for classification and quantification of untreated beverage samples. **Sensor ActuatorB- Chem.**, v. 71, p. 147-153, 2000.
- 64 HEADLEY, L. M.; HARDY, J. K. Adulterants in whiskey: detection and identification by principal component analysis. **J. Food Sci.**, v. 57, n. 4, p. 980-984, 1992.
- 65 DOBLE, P. et al. Classification of premium and regular gasoline by gas chromatography/mass spectrometry, principal component analysis and artificial neural networks. **Forensic Sci. Int.**, v. 123, p. 26-39, 2003.
- 66 WIEDEMANN, L. S. M.; D'ÁVILA, L. A.; AZEVEDO, D. A. Brazilian gasoline quality: study of adulteration by statistical analysis and gas chromatography. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, p. 139-146, 2005.
- 67 DURANDI, J. P. et al. Experimental design optimization of the analysis of gasoline by capillary gas chromatography. **J. High. Resolut. Chromatogr.**, v. 16, p. 289-294, 1997.
- 68 BURNS, W. A. et al. A principal-component and least-square method for allocating polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment to multiple sources. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 16, p. 1119-1131, 1997.
- 69 SALAU, J. S. I. et al. Input characterization of sediments organic contaminants and molecular markers in the noorthwestern mediterranea sea by exploratory data analysis. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 3482-3490, 1997.
- 70 DUPUY, N. et al. Classification of edible fats and oils by principal component analysis of Fourier transform infrared spectra. **Food Chem.**, v. 57, p. 245, 1996.
- 71 GONZÁLEZ, Y. et al. Classification of vegetable oils by linear discriminant analysis of Electronic Nose data. **Anal. Chim. Acta**, v. 384, p. 83, 1999.
- 72 MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais. **Braz. J. Food Technol.**, v. 2, p. 73-79, 1999.

- 73 WELDSCHOTE, C. M.; KROONONBERG, P. M.; ANTONIDES, G. Three-mode analysis of perceptions of economic activities in eastern and western europe. **J. Econ Psych.**, n. 19, p. 321-351, 1998.
- 74 TAYLOR, S.; COX, B. J. Anxiety sensitivity: multiple dimensions and hierarchical structure. **Behav. Res. Ther.**, v. 36, p. 37-51, 1998.
- 75 PASADAKIS, N.; OBEMAJER, M.; OSADETZ, K. G. Definition and characterization of petroleum compositional families in Williston Basin, North America using principal component analysis. **Org. Geochem.**, v. 35, p. 453-468, 2004.
- 76 PETROBRÁS 50 Anos. **Veja**, São Paulo, v. 36, 2003. Suplemento.
- 77 PETRÓLEO. **Scientific American Brasil**, São Paulo, n. 3, dez. 2003. Edição Especial.
- 78 CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. **Petróleo e derivados**. Rio de Janeiro: Técnica, 1989.
- 79 SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997.
- 80 MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Portaria n. 51, de 22 de fevereiro de 2006. **Diário Oficial da União**, 23 de fev. de 2006.
- 81 SANTOS, J. A. **Gasolina automotiva**. 4. ed. Betim: PETROBRÁS, 2000.
- 82 CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HUMANOS SUDESTE. **Gasolinas brasileiras**. Rio de Janeiro: PETROBRÁS, 2000.
- 83 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2789-95**: standard test method for hydrocarbon types in low olefinic gasoline by mass spectrometry. West Conshohocken, 1995. 7 p.
- 84 CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blucher, 1985.
- 85 NETO, F. R. A.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia**: princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- 86 COLLINS, C. H. et al. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas: UNICAMP, 1997.
- 87 LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993.
- 88 BARTLE, K. D.; MYERS, P. History of gas chromatography. **Trends Anal. Chem.**, v. 21, n. 9/10, 2002.

- 89 CEBOLLA, V. L.; MEMBRADO, L. Chromatographic techniques for petroleum and related products. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 30, n. 2/3, p. 75-120, 2000.
- 90 ABIAN, J. The coupling of gas and liquid chromatography with mass spectrometry. **J. Mass Spectrom.**, v. 34, p. 157-168, 1999.
- 91 VAN BRAMER, S. E. **An introduction to mass spectrometry**. Chester: Widener University, Department of Chemistry, 1998.
- 92 HERBERT, C. G.; JOHNSTONE, R. A. W. **Mass spectrometry basics**. Washington: CRC Press, 2003.
- 93 LUNA, A. S. **Química analítica ambiental**. Rio de Janeiro: UERJ, 2003.
- 94 GRANT, D. M.; HARRIS, R. K. **Encyclopedia of NMR**. New York: John Wiley & Sons, 1996. v. 1.
- 95 NASCIMENTO, C. J.; BLOCK JR., C. Ressonância magnética nuclear: *gradus primus*. **Biotechnol. Ciência Desenvolvimento**, v. 4, n. 21 p. 52-61, 2001.
- 96 BOVEY, F. A. **Nuclear magnetic resonance spectroscopy**. 2nd ed. London: Academic Press, 1988.
- 97 BECKER, E. D. **High resolution NMR: theory and chemical applications**. 3rd ed. London: Academic Press, 2000.
- 98 KAPUR, G. S.; ECKER, A.; MEUSINGER, R. Establishing quantitative structure-property relationships (QSPR) of diesel samples by protons-NMR & multiple linear regression (MLR) analysis. **Energ. Fuels**, v. 15, p. 943-948, 2001.
- 99 FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Quim. Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- 100 KOWALSKI, B. R. Chemometrics. **Anal. Chem.**, v. 52, n. 5, p. 112R-122R, 1980.
- 101 NETO, J. M. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Quim. Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.
- 102 PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 91 f. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 103 COSTA FILHO, P. A. **Algoritmo genético na seleção de variáveis em calibração multivariada de dados espectroscópicos**. 122 f. 1998. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

- 104 CALLIS, J.; ILLMAN, D.; KOWALSKI, B. R. Process analytical chemistry. **Anal. Chem.**, v. 59, p. 624-637, 1987.
- 105 GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Anal. Chim. Acta**, v. 185, p. 1-17, 1986.
- 106 MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- 107 BEEBE, R. K.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. **Anal. Chem.**, v. 59, p. 1007-10017, 1987.
- 108 WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, v. 2, p. 37-52, 1987.
- 109 MALINOWSKI, E.; HOWERY, D. **Factors analysis in chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- 110 FERREIRA, D. F. **Análise multivariada**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 1996.
- 111 RIBEIRO, F. A. L. **Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 174 f. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 112 WOLD, H. **Perspectives in probability and statistics**. London: Academic Press, 1975.
- 113 BORIN, A. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle da qualidade de lubrificantes**. 104 f. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 114 SJÖSTRÖM, M. et al. A multivariate calibration problem in analytical chemistry solved by partial least-squares models in latent variables. **Anal. Chim. Acta**, v. 150, p. 61-70, 1983.
- 115 POUCHERT, C. J. **The aldrich library of NMR**. 2nd ed. Milwaukee: Aldrich Chemical, 1983. 2 v.
- 116 SILVERSTEIN, R. M. E.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 117 STATSOFT STATISTICA V.6.0. **Electronic Statistics Textbook Search Page**. Disponível em: <<http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>>. Acesso em: 04 de z. 2006.

Anexo 1

Tabela I. Constituintes e % nominal (m/m) da mistura dos padrões da classe das *n*-Parafinas.

Substância		%m/m	Substância		%m/m
1	<i>n</i> -Pentano	5,489	7	<i>n</i> -Undecano	10,126
2	<i>n</i> -Hexano	4,549	8	<i>n</i> -Dodecano	12,860
3	<i>n</i> -Heptano	9,371	9	<i>n</i> -Tridecano	11,242
4	<i>n</i> -Octano	11,857	10	<i>n</i> -Tetradecano	7,498
5	<i>n</i> -Nonano	9,555	11	<i>n</i> -Pentadecano	5,221
6	<i>n</i> -Decano	12,234			

Tabela II. Constituintes e % nominal (m/m) da mistura dos padrões da classe das Isoparafinas.

Substância		%m/m	Substância		%m/m
1	Isopentano	5,857	20	3-Metilheptano	2,149
2	2,3-Dimetilbutano	6,207	21	3-Etilhexano	2,020
3	2-Metilpentano	3,851	22	2,5-Dimetilheptano	1,036
4	3-Metilpentano	3,717	23	3,5-Dimetilheptano (D)	1,029
5	2,2-Dimetilpentano	0,858	24	3,3-Dimetilheptano	0,966
6	2,4-Dimetilpentano	0,849	25	3,5-Dimetilheptano (L)	1,029
7	2,2,3-Trimetilbutano	2,174	26	2,3-Dimetilheptano	2,111
8	3,3-Dimetilpentano	3,978	27	3,4-Dimetilheptano (D)	0,931
9	2-Metilhexano	3,913	28	3,4-Dimetilheptano (L)	1,030
10	2,3-Dimetilpentano	4,065	29	2-Metiloctano	1,725
11	3-Metilhexano	6,021	30	3-Metiloctano	6,078
12	3-Etilpentano	1,948	31	3,3-Dietilpentano	2,129
13	2,2-Dimetilhexano	1,724	32	2,2-Dimetiloctano	2,052
14	2,5-Dimetilhexano	2,038	33	3,3-Dimetiloctano	4,212
15	2,2,3-Trimetilpentano	2,034	34	2,3-Dimetiloctano	3,916
16	2,4-Dimetilhexano	2,162	35	2-Metilnonano	2,313
17	2,3-Dimetilhexano	0,944	36	3-Etiloctano	4,115
18	2-Metilheptano	0,932	37	3-Metilnonano	5,856
19	4-Metilheptano	2,033			

Tabela III. Constituintes e % nominal (m/m) da mistura dos padrões da classe das Olefinas.

Substância		%m/m	Substância		%m/m
1	3-Metil-1-butenos	4,275	15	<i>trans</i> -2-Hepteno	3,758
2	1-Penteno	3,683	16	<i>cis</i> -2-Hepteno	5,060
3	2-Metil-1-butenos	1,465	17	1-Octeno	7,874
4	2-Metil-1,3-butedieno	3,213	18	<i>trans</i> -2-Octeno	2,152
5	<i>trans</i> -2-Penteno	1,346	19	<i>cis</i> -2-Octeno	4,366
6	<i>cis</i> -2-Penteno	1,513	20	1-Noneno	7,505
7	4-Metil-1-penteno	3,133	21	<i>trans</i> -3-Noneno	2,138
8	1-Hexeno	7,836	22	<i>cis</i> -3-Noneno	4,367
9	<i>trans</i> -2-Hexeno	1,887	23	<i>trans</i> -2-Noneno	2,126
10	2-Metil-2-penteno	3,138	24	<i>cis</i> -2-Noneno	4,180
11	<i>cis</i> -2-Hexeno	2,715	25	1-Deceno	6,545
12	1-Hepteno	7,918	15	<i>trans</i> -2-Hepteno	3,758
13	<i>trans</i> -3-Hepteno	3,891			

Tabela IV: Constituintes e % nominal (m/m) da mistura dos padrões da classe dos Naftênicos.

Substância		%m/m	Substância		%m/m
1	Ciclopentano	6,040	16	ccc-1,2,3-Trimetilciclopentano	0,777
2	Metilciclopentano	3,183	17	Isopropilciclopentano	3,634
3	Cicloexano	6,451	18	cis-1,2-Dimetilcicloexano	3,798
4	1,2-Dimetilciclopentano	2,972	19	n-Propilciclopentano	3,941
5	cis-1,3-Dimetilciclopentano	0,223	20	ccc-1,3,5-Trimetilcicloexano	3,784
6	trans-1,3-Dimetilciclopentano	4,668	21	1,3,4-Trimetilcicloexano	3,743
7	trans-1,2-Dimetilciclopentano	2,397	22	ctt-1,2,4-Trimetilcicloexano	3,704
8	Metilcicloexano	5,216	23	ctc-1,2,4-Trimetilcicloexano	4,496
9	Etilciclopentano	4,381	24	1,1,2-Trimetilcicloexano	4,375
10	ctc-1,2,4-Trimetilciclopentano	1,927	25	Isobutilciclopentano	3,296
11	ctc-1,2,3-Trimetilciclopentano	1,223	26	Isopropilcicloexano	5,028
12	ctc-1,2,3-Trimetilciclopentano	1,064	27	n-Butilciclopentano	3,125
13	trans-1,4-Dimetilcicloexano	3,261	28	Isobutilcicloexano	6,801
14	1-Etil-1-metilciclopentano	2,066	29	t-1-Metil-2-Propilcicloexano	1,598
15	trans-1,2-Dimetilcicloexano	1,933	30	t-1-Metil-2-(4MP)ciclopentano	0,897

Tabela V: Constituintes e % nominal (m/m) da mistura dos padrões da classe dos Aromáticos.

Substância		%m/m	Substância		%m/m
1	Benzeno	7,018	20	1-Metil-3-n-propilbenzeno	1,590
2	Tolueno	4,436	21	1-Metil-4-n-propilbenzeno	2,165
3	Etilbenzeno	6,702	22	n-Butilbenzeno	2,038
4	m-Xileno	2,215	23	1,3-Dimetil-5-etilbenzeno	1,096
5	p-Xileno	4,423	24	1,2-Dietilbenzeno	1,129
6	o-Xileno	2,201	25	1-Metil-2-n-propilbenzeno	2,192
7	Isopropilbenzeno	2,155	26	1,4-Dimetil-2-etilbenzeno	2,176
8	n-Propilbenzeno	4,393	27	1,2-Dimetil-4-etilbenzeno	4,340
9	3-Etil-1-metilbenzeno	2,193	28	1,3-Dimetil-2-etilbenzeno	1,117
10	4-Etil-1-metilbenzeno	2,143	29	1,2-Dimetil-3-etilbenzeno	2,533
11	1,3,5-Trimetilbenzeno	1,065	30	1,2,4,5-Tetrametilbenzeno	0,443
12	2-Etil-1-metilbenzeno	2,210	31	2-Metilbutilbenzeno	2,122
13	1,2,4-Trimetilbenzeno	2,206	32	n-Pentilbenzeno	4,380
14	tert-Butilbenzeno	4,400	33	t-1-Butil-3,5-dimetilbenzeno	2,150
15	Isobutilbenzeno	4,311	34	t-1-Butil-4-etilbenzeno	2,209
16	sec-Butilbenzeno	2,171	35	1,3,5-Trietilbenzeno	4,170
17	3-Isopropil-1-metilbenzeno	1,101	36	1,2,4-Trietilbenzeno	1,130
18	4-Isopropil-1-metilbenzeno	2,160	37	n-Hexilbenzeno	4,408
19	2-Isopropil-1-metilbenzeno	1,109			

Tabela VI: Constituintes da mistura PIONA que não compõe uma gasolina típica.

Substância		Tipo	Substância		Tipo
1	n-Tridecano	Parafínico	6	t-1-Butil-3,5-dimetilbenzeno	Aromático
2	n-Tetradecano	Parafínico	7	t-1-Butil-4-etilbenzeno	Aromático
3	n-Pentadecano	Parafínico	8	1,3,5-Trietilbenzeno	Aromático
4	t-1-Metil-2-Propilcicloexano	Naftênico	9	1,2,4-Trietilbenzeno	Aromático
5	t-1-Metil-2-(4MP)ciclopentano	Naftênico	10	n-Hexilbenzeno	Aromático

Tabela VII: Identificação por CG-EM dos principais solventes adicionados nas amostras (similaridade em relação a espectroteca NIST).

Amostra	Solventes Adicionados	Classe	Similaridade (%)
M 1	<i>n</i> -Nonano	Parafínico	96
	<i>n</i> -Decano	Parafínico	95
	<i>n</i> -Undecano	Parafínico	96
	<i>n</i> -Dodecano	Parafínico	96
M 2	<i>n</i> -Hexano	Parafínico	95
	Metilciclopentano	Naftênico	97
	Cicloexano	Naftênico	96
	<i>n</i> -Heptano	Parafínico	95
M 3	Metilcicloexano	Naftênico	98
	Tolueno	Aromático	95
M 4	Etilbenzeno	Aromático	98
	<i>m</i> -Xileno	Aromático	95
	<i>p</i> -Xileno	Aromático	96
	<i>o</i> -Xileno	Aromático	98
M 5	<i>n</i> -Hexano	Parafínico	95
	Metilciclopentano	Naftênico	97
	Cicloexano	Naftênico	96
	Metilcicloexano	Naftênico	98
M 6	Propilbenzeno	Aromático	97
	1-Etil,3-metilbenzeno	Aromático	96
	1-Etil,4-metilbenzeno	Aromático	96
	1,3,5-Trimetilbenzeno	Aromático	94
	1-Etil,2-metilbenzeno	Aromático	96
	1,2,3-Trimetilbenzeno	Aromático	97
	Ciclopropilbenzeno	Aromático	94
M 7	Propilbenzeno	Aromático	97
	1-Etil,3-metilbenzeno	Aromático	96
	1-Etil,4-metilbenzeno	Aromático	96
	1,3,5-Trimetilbenzeno	Aromático	95
	1-Etil,2-metilbenzeno	Aromático	96
	1,2,3-Trimetilbenzeno	Aromático	97
	1,2,4-Trimetilbenzeno	Aromático	98
M 8	Metilciclopentano	Naftênico	96
	Cicloexano	Naftênico	96
M 9	3-Metilpentano	Isoparafínico	96
	<i>n</i> -Hexano	Parafínico	96
	2-Metilhexano	Isoparafínico	97
	2,3-Dimetilpentano	Isoparafínico	98
	3-Metilhexano	Isoparafínico	95
	<i>n</i> -Heptano	Parafínico	95
	<i>n</i> -Decano	Parafínico	96
M 10	<i>n</i> -Undecano	Parafínico	97
	<i>n</i> -Dodecano	Parafínico	96
	<i>n</i> -Tridecano	Parafínico	96
	<i>n</i> -Tetradecano	Parafínico	96
	<i>n</i> -Pentadecano	Parafínico	97
	2,3-Dimetilbutano	Isoparafínico	95
M 11	2-Metilpentano	Isoparafínico	95
	3-Metilpentano	Isoparafínico	95
	<i>n</i> -Hexano	Parafínico	95

Anexo 2

Tabela VIII. Substâncias identificadas por CG-EM para transposição para CG-DIC (análise PONA).

Substância		Tr		Substância	Tr
1	Propano	4,08	46	2,2-dimetilpentano	14,39
2	Isobutano	4,48	47	metilciclopentano	14,60
3	Isobuteno	4,72	48	2,4-dimetilpentano	15,06
4	1-buteno	4,78	49	2,3-dimetil-2-buteno	15,25
5	<i>n</i> -butano	4,83	50	3,3-dimetil-1-penteno	15,43
6	<i>trans</i> -2-buteno	4,95	51	2,2,3-trimetilbutano	15,63
7	2,2-dimetilpropano	5,02	52	2,3,3-trimetil-1-buteno	15,87
8	<i>cis</i> -2-buteno	5,15	53	3,4-dimetil-1-penteno	16,49
9	Etanol	5,57	54	C7=	16,93
10	3-metil-1-buteno	5,72	55	2,4-dimetil-1-penteno	17,05
11	Isopentano	6,13	56	1-metilciclopenteno	17,20
12	1-penteno	6,51	57	Benzeno	17,29
13	2-metil-1-buteno	6,70	58	3-metil-1-hexeno	17,49
14	<i>n</i> -pentano	6,85	59	2,3-dimetil-1-penteno	17,68
15	Isopreno	7,00	60	3,3-dimetilpentano	18,01
16	<i>trans</i> -2-penteno	7,09	61	5-metil-1-hexeno	18,11
17	<i>cis</i> -2-penteno	7,36	62	Cicloexano	18,44
18	2-metil-2-buteno	7,54	63	2-metil- <i>trans</i> -3-hexeno	18,90
19	1- <i>trans</i> -3-pentadieno	7,64	64	4-metil- <i>cis</i> -2-hexeno	19,11
20	1- <i>cis</i> -3-pentadieno	8,13	65	4-metil-1-hexeno	19,29
21	2,2-dimetilbutano	8,19	66	4-metil- <i>trans</i> -2-hexeno	19,70
22	Ciclopenteno	9,02	67	2-metilhexano	19,94
23	4-metil-1-penteno	9,20	68	2,3-dimetilpentano	20,11
24	3-metil-1-penteno	9,28	69	1,2-dimetilciclopentano	20,44
25	Ciclopentano	9,61	70	Cicloexeno	20,75
26	2,3-dimetilbutano	9,71	71	3-metilhexano	21,22
27	4-metil- <i>cis</i> -2-penteno	9,77	72	3,4-dimetil- <i>cis</i> -2-penteno	21,73
28	2,3-dimetil-1-buteno	9,85	73	1- <i>cis</i> -2-dimetilciclopentano	22,02
29	2-metilpentano	9,96	74	1- <i>cis</i> -3-dimetilciclopentano	22,42
30	4-metil- <i>trans</i> -2-penteno	10,03	75	3-etilpentano	22,73
31	3-metilpentano	10,88	76	1- <i>trans</i> -3-dimetilciclopentano	22,81
32	2-metil-1-penteno	11,23	77	C7=	22,88
33	1-hexeno	11,30	78	2-etil-1-penteno	22,95
34	2-etil-1-buteno	12,09	79	1-hepteno	23,10
35	<i>n</i> -hexano	12,19	80	3-metil- <i>cis</i> -3-hexeno	23,24
36	<i>trans</i> -3-hexeno	12,36	81	C7=	23,65
37	<i>cis</i> -3-hexeno	12,45	82	C7=	24,02
38	<i>trans</i> -2-hexeno	12,58	83	<i>trans</i> -3-hepteno	24,51
39	2-metil-2-penteno	12,78	84	<i>n</i> -heptano	24,81
40	4-metil-1-ciclopenteno	12,93	85	<i>cis</i> -3-hepteno	25,01
41	3-metil- <i>trans</i> -2-penteno	13,06	86	2-metil-2-hexeno	25,11
42	3-metil-1-ciclopenteno	13,22	87	3-metil- <i>cis</i> -2-hexeno	25,25
43	C7=	13,38	88	<i>trans</i> -2-hepteno	25,49
44	<i>cis</i> -2-hexeno	13,41	89	3-etil-2-penteno	25,68
45	3-metil- <i>cis</i> -2-penteno	14,00	90	3-etilciclopenteno	26,03

Tabela VIII. Substâncias identificadas por CG-EM para transposição para CG-DIC (análise PONA) (cont.).

Substância		Tr	Substância		Tr
91	<i>cis</i> -2-hepteno	26,61	136	C8=	35,93
92	2,3-dimetil-2-penteno	27,00	137	1-metil- <i>cis</i> -3-etilciclopentano	36,06
93	1,1,3-trimetilciclopentano	27,16	138	1-metil- <i>trans</i> -2-etilciclopentano	36,21
94	1- <i>trans</i> -2-dimetilciclopentano	27,28	139	C8=	36,30
95	2,2-dimetilhexano	27,76	140	1- <i>trans</i> -4-dimetilcicloexano	36,43
96	C8=	28,31	141	C8=	36,51
97	2-octeno	28,58	142	1-metil-1-etilciclopentano	36,74
98	metilcicloexano	28,89	143	C8=	36,87
99	2,5-dimetilhexano	29,18	144	C8=	37,20
100	C8=	29,27	145	1- <i>trans</i> -2-dimetilcicloexano	37,37
101	2,4-dimetilhexano	29,40	146	<i>n</i> -octano	37,51
102	C8=	29,75	147	<i>trans</i> -2-octeno	37,91
103	etilciclopentano	30,05	148	C8=	37,99
104	33DMC6	30,25	149	C8=	38,13
105	C8=	30,45	150	1- <i>cis</i> -2- <i>cis</i> -3-trimetilcicloexano	38,33
106	1- <i>trans</i> -2- <i>cis</i> -4-trimetilciclopentano	30,98	151	C8=	38,55
107	C8=	31,09	152	<i>cis</i> -2-octeno	38,78
108	2,3,4-trimetilpentano	31,35	153	C8=	39,07
109	C8=	31,46	154	C8N	39,48
110	C8=	31,64	155	C8=	39,64
111	Tolueno	31,84	156	C8=	39,91
112	C8=	32,09	157	Isopropilciclopentano	40,10
113	C8=	32,20	158	C9=	40,52
114	C8=	32,32	159	1- <i>cis</i> -2-dimetilcicloexano	40,63
115	C8=	32,44	160	Etilcicloexano	40,68
116	C8=	32,64	161	<i>n</i> -propilciclopentano	40,76
117	2,3-dimetilhexano	32,75	162	C9N	41,02
118	2-metil-3-etil-pentano	32,86	163	C8=	41,10
119	C8=	33,13	164	1,1,3-trimetilcicloexano	41,25
120	2-octeno	33,30	165	2,5-dimetilheptano	41,45
121	2-metilheptano	33,54	166	3,5-dimetilheptano	41,57
122	4-metilheptano	33,71	167	1,3,3-trimetilcicloexano	41,59
123	3,4-dimetilhexano	33,85	168	2-metil-3-etilhexano	41,76
124	C8=	34,08	169	C9N	41,89
125	1- <i>cis</i> -2- <i>cis</i> -4-trimetilciclopentano	34,16	170	C9=	42,04
126	C8=	34,23	171	C9=	42,17
127	3-metilheptano	34,43	172	C9=	42,23
128	3-etilhexano	34,51	173	Etilbenzeno	42,57
129	1- <i>cis</i> -2- <i>trans</i> -3-trimetilciclopentano	34,62	174	1- <i>trans</i> -2- <i>trans</i> -4-trimetilcicloexano	42,83
130	1- <i>cis</i> -2- <i>trans</i> -4-trimetilciclopentano	34,74	175	C9N	43,06
131	C8N	34,99	176	1- <i>cis</i> -3- <i>trans</i> -5-trimetilcicloexano	43,21
132	C8=	35,16	177	<i>m</i> -Xileno	43,49
133	1,1-dimetilcicloexano	35,37	178	<i>p</i> -Xileno	43,58
134	2,6-dimetil-1-hepteno	35,70	179	3,4-dimetilheptano	43,74
135	1-metil- <i>trans</i> -3-etilciclopentano	35,82	180	4-Etilheptano	43,82

Tabela VIII. Substâncias identificadas por CG-EM para transposição para CG-DIC (análise PONA) (cont.).

Substância		Tr	Substância		Tr
181	C9N	44,06	226	C10P	50,70
182	C9=	44,07	227	2,6-dimetiloctano	50,87
183	C9=	44,16	228	3,3-dimetiloctano	51,01
184	4-metiloctano	44,29	229	C10=	51,14
185	2-metiloctano	44,39	230	C10=	51,26
186	1- <i>trans</i> -2- <i>cis</i> -3-trimetilcicloexano	44,54	231	<i>n</i> -propilbenzeno	51,46
187	C9=	44,66	232	C10P	51,55
188	1,1,2-trimetilcicloexano	44,81	233	C10=	51,61
189	C9P	44,93	234	C10=	51,76
190	3-metiloctano	45,06	235	C10N	51,87
191	1- <i>trans</i> -2- <i>cis</i> -4-trimetilcicloexano	45,24	236	C10N	51,93
192	2,4,6-trimetilheptano	45,46	237	1-metil-3-etilbenzeno	52,13
193	1- <i>cis</i> -2- <i>cis</i> -4-trimetilcicloexano	45,55	238	1-metil-4-etilbenzeno	52,31
194	<i>o</i> -Xileno	45,70	239	2,3-dimetiloctano	52,64
195	1,1,2-trimetilcicloexano	45,84	240	1,3,5-trimetilbenzeno	52,79
196	C9=	46,07	241	5-metilnonano	53,06
197	C9N	46,21	242	4-metilnonano	53,20
198	C9N	46,34	243	2-metilnonano	53,40
199	C9N	46,47	244	1-metil-2-etilbenzeno	53,59
200	1-noneno	46,57	245	3-etiloctano	53,70
201	C9N	46,80	246	3-metilnonano	53,92
202	Isobutilciclopentano	46,93	247	C10N	54,04
203	C9=	47,07	248	C10N	54,10
204	<i>trans</i> -3-noneno	47,23	249	C11P	54,30
205	<i>cis</i> -3-noneno	47,41	250	C10=	54,46
206	<i>n</i> -nonano	47,70	251	C11P	54,53
207	C9N	47,82	252	C11P	54,57
208	<i>trans</i> -2-noneno	47,95	253	1,2,4-trimetilbenzeno	54,74
209	C9N	48,14	254	C10N	54,87
210	C9N	48,15	255	Isobutilcicloexano	54,98
211	C9=	48,33	256	1-deceno	55,08
212	C9=	48,42	257	C10=	55,28
213	<i>cis</i> -2-noneno	48,71	258	C10N	55,57
214	Isopropilbenzeno	48,80	259	C10N	55,72
215	C9=	48,97	260	Isobutilbenzeno	55,74
216	C9N	49,18	261	<i>n</i> -decano	55,85
217	Isopropilcicloexano	49,32	262	C10=	55,91
218	2,2-dimetiloctano	49,44	263	<i>sec</i> -butilbenzeno	55,95
219	C9=	49,64	264	C10=	56,37
220	C10=	49,76	265	1-metil-3-isopropilbenzeno	56,55
221	C10=	50,08	266	1-metil-4-isopropilbenzeno	56,77
222	C10P	50,13	267	C10=	57,04
223	C10N	50,27	268	1,2,3-trimetilbenzeno	57,26
224	C10N	50,43	269	1-metil-2-isopropilbenzeno	57,53
225	<i>n</i> -butilciclopentano	50,58	270	C11P	57,62

Tabela VIII. Substâncias identificadas por CG-EM para transposição para CG-DIC (análise PONA) (cont.).

Substância		Tr	Substância		Tr
271	C11N	57,80	317	C12P	63,64
272	C11P	57,97	318	C11A	63,79
273	1,3-dietilbenzeno	58,12	319	C12P	63,89
274	1-metil-3-propilbenzeno	58,26	320	C12P	63,99
275	1-metil-4-propilbenzeno	58,48	321	Naftaleno	64,12
276	<i>n</i> -butilbenzeno	58,54	322	C11A	64,19
277	1,3-dimetil-5-etilbenzeno	58,61	323	C11A	64,33
278	1,4-dietilbenzeno	58,69	324	C11A	64,41
279	1,2-dietilbenzeno	58,79	325	C11A	64,50
280	1-metil-2-propilbenzeno	59,11	326	C11A	64,60
281	C11P	59,26	327	C11A	64,66
282	C11P	59,44	328	C11A	64,72
283	1,4-dimetil-2-etilbenzeno	59,60	329	<i>n</i> -dodecano	64,88
284	1,3-dimetil-4-etilbenzeno	59,70	330	C12A	65,04
285	C10A	59,79	331	C12A	65,30
286	1,2-dimetil-4-etilbenzeno	59,99	332	C13P	65,41
287	C10A	60,06	333	C12A	65,54
288	C11=	60,25	334	C12A	65,66
289	1,3-dimetil-2-etilbenzeno	60,31	335	C13P	65,90
290	C11=	60,51	336	C12A	65,98
291	C11=	60,61	337	C12A	65,99
292	C11=	60,66	338	C12A	66,11
293	C11P	60,72	339	C12A	66,21
294	1-metil-4- <i>tert</i> -butilbenzeno	60,82	340	C12A	66,34
295	1,2-dimetil-3-etilbenzeno	60,97	341	C12A	66,39
296	<i>n</i> -Undecano	61,06	342	C12A	66,50
297	C11A	61,22	343	C12A	66,51
298	C11A	61,22	344	C12A	66,64
299	C12P	61,33	345	C12A	66,84
300	1,2,4,5-tetrametilbenzeno	61,50	346	C12A	66,96
301	1,2,3,5-tetrametilbenzeno	61,66	347	C12A	67,14
302	C12P	61,88	348	C12A	67,15
303	C12A	61,89	349	C12A	67,22
304	C12N	62,12	350	C14P	67,36
305	C11A	62,29	351	C12A	67,41
306	5-metilindano	62,44	352	C12A	67,56
307	C11A	62,59	353	C12A	67,65
308	C11A	62,68	354	2-metilnaftaleno	67,91
309	C11A	62,78	355	<i>n</i> -tridecano	67,96
310	4-metilindano	62,87	356	C12A	68,19
311	1,2,3,4-tetrametilbenzeno	63,00	357	1-metilnaftaleno	68,41
312	C11A	63,14	358	1-etilnaftaleno	68,65
313	<i>n</i> -pentilbenzeno	63,16	359	2-etilnaftaleno	68,88
314	C11A	63,31	360	<i>n</i> -tetradecano	70,75
315	C11A	63,47	361	<i>n</i> -pentadecano	73,67
316	C11A	63,52			

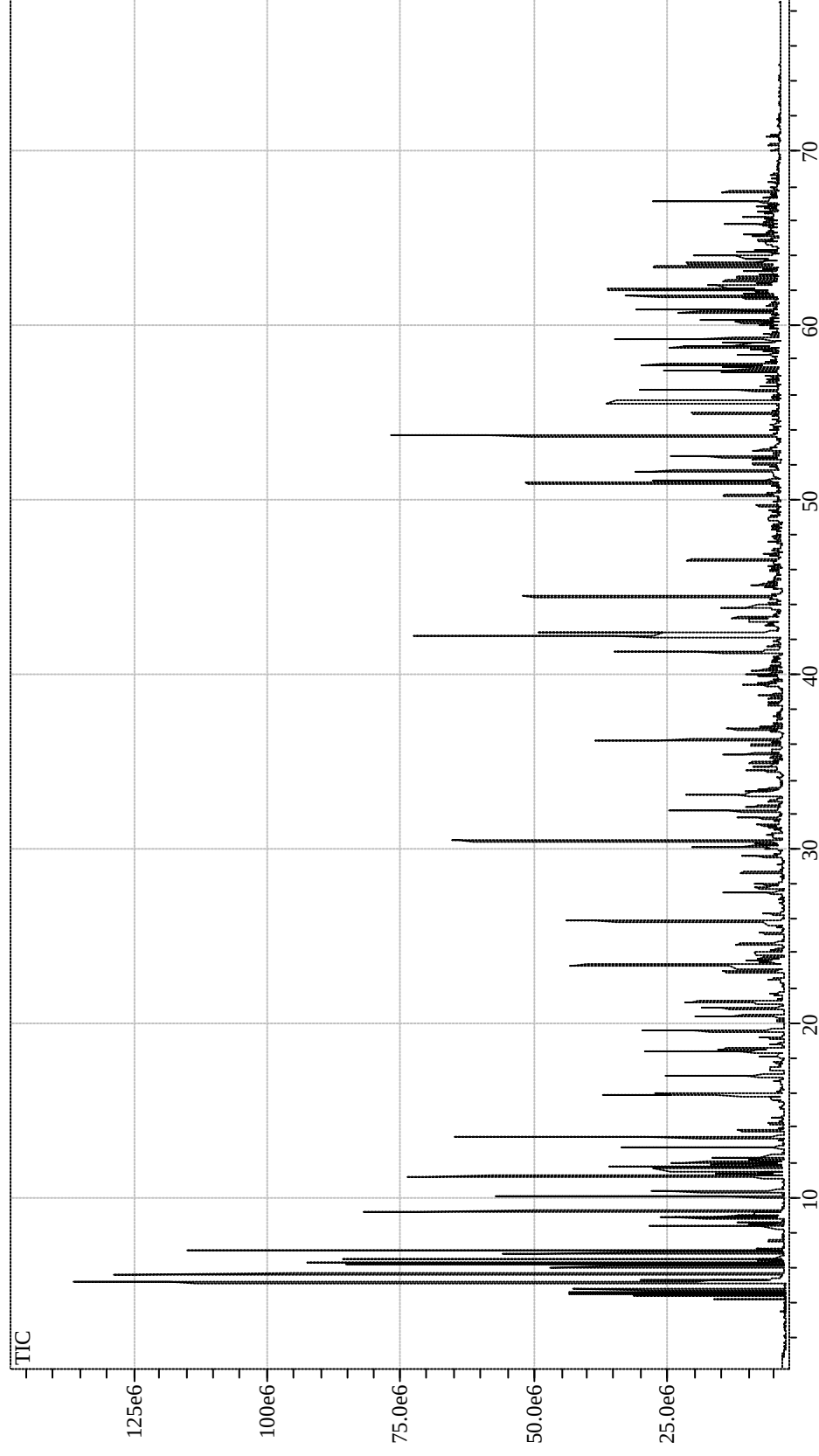


Figura 1. Cromatograma obtido pela análise de CG-EM de uma típica gasolina C.

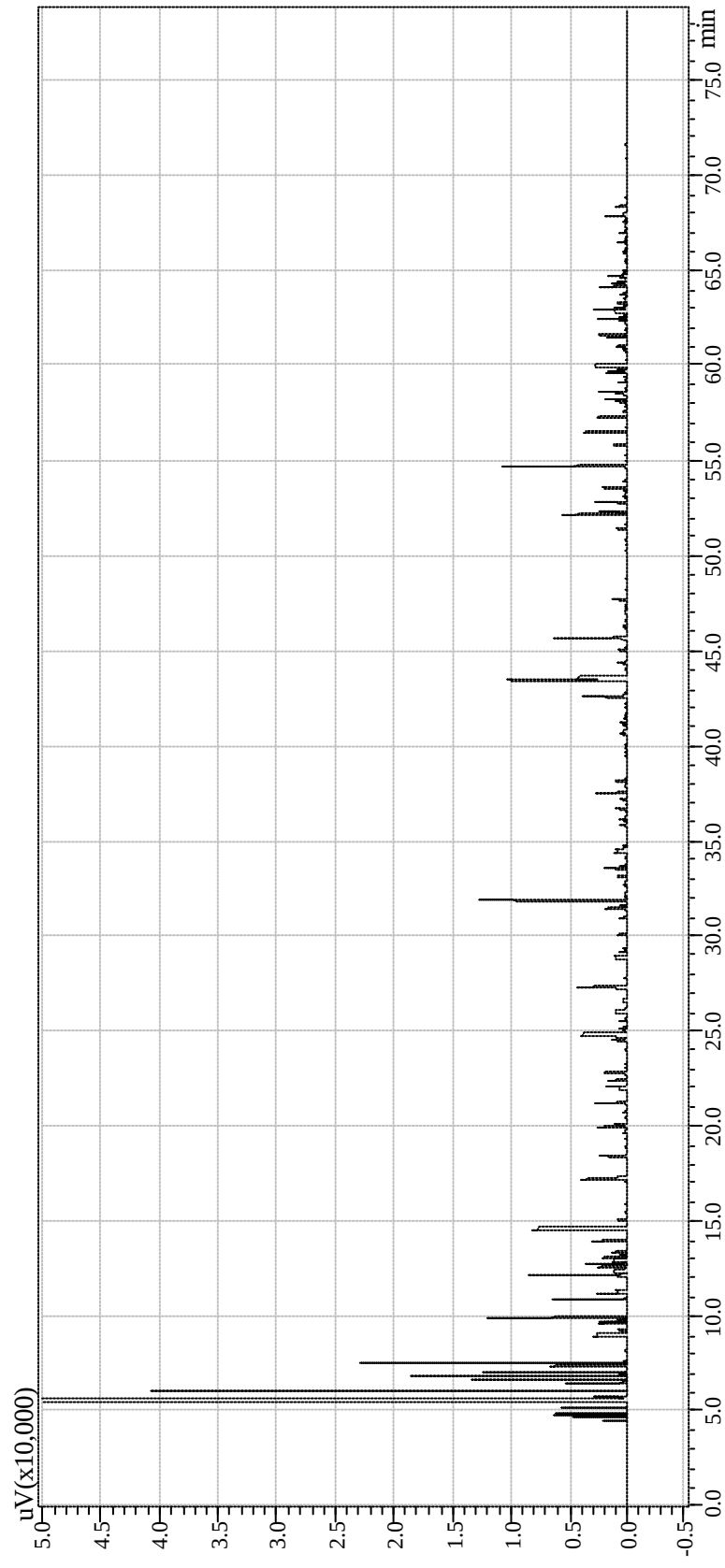


Figura 2. Cromatograma obtido pela análise de CG-DIC de uma típica gasolina C.

Anexo 3

Tabela IX. Resultados PONA, Benzeno e Etanol determinados por CG-DIC e MON, IAD por Motor CFR.

Amostra	Parafina (m/m)	Olefina (m/m)	Naftênico (m/m)	Aromático (m/m)	Etanol (m/m)	Etanol (v/v)	Benzeno (m/m)	Benzeno (v/v)	MON	IAD
M	23,52	14,91	11,00	23,31	27,27	23,08	0,67	0,53	81,7	89,1
M 1-5%	24,70	13,20	10,74	24,71	26,65	23,12	0,65	0,53	81,5	88,4
M 1-10%	25,77	12,29	10,33	24,75	26,85	23,27	0,61	0,49	80,6	87,0
M 1-20%	28,02	11,42	9,42	23,89	27,24	23,09	0,51	0,41	79,3	84,7
M 1-30%	30,26	9,74	8,79	24,02	27,19	22,50	0,43	0,34	77,5	81,9
M 2-5%	24,62	12,67	12,36	23,73	26,62	23,34	0,71	0,57	81,6	88,4
M 2-10%	28,09	13,21	12,10	19,21	27,40	23,82	0,68	0,55	81,6	88,6
M 2-20%	28,74	11,03	14,36	19,00	26,87	23,57	0,67	0,54	81,0	87,7
M 2-30%	32,59	8,85	17,05	14,87	26,63	23,03	0,66	0,53	80,5	86,5
M 3-5%	22,33	13,35	9,75	27,80	26,77	23,51	0,63	0,52	83,0	90,2
M 3-10%	20,32	12,04	8,91	32,14	26,58	23,95	0,58	0,49	83,6	90,8
M 3-15%	17,59	11,45	8,20	35,85	26,91	24,08	0,51	0,43	83,7	91,3
M 3-20%	16,37	10,71	7,40	39,43	26,10	23,13	0,47	0,40	84,2	91,7
M 4-5%	22,61	13,60	9,73	27,46	26,60	23,20	0,64	0,52	83,1	90,4
M 4-10%	19,73	12,41	8,70	32,23	26,92	23,56	0,57	0,47	83,4	90,7
M 4-15%	17,27	12,91	7,59	35,16	27,06	23,55	0,54	0,44	83,6	91,3
M 4-20%	14,92	11,86	7,44	39,25	26,53	23,26	0,48	0,40	84,3	91,9
M 5-5%	25,29	14,49	12,90	20,05	27,28	24,04	0,64	0,52	81,8	88,9
M 5-10%	24,88	13,15	15,71	18,94	27,32	23,92	0,58	0,48	81,8	88,9
M 5-20%	24,02	11,29	21,44	16,71	26,55	23,32	0,50	0,41	80,8	88,0
M 5-30%	24,20	9,13	26,61	13,84	26,22	22,58	0,42	0,34	80,9	87,6
M 6-5%	23,48	14,41	9,56	26,22	26,32	23,26	0,65	0,54	82,6	90,0
M 6-10%	21,09	12,79	8,80	30,94	26,38	23,26	0,58	0,48	83,3	90,6
M 6-15%	18,75	12,39	8,22	34,36	26,28	23,35	0,52	0,43	83,7	91,1
M 6-20%	16,75	11,25	7,51	38,33	26,17	22,78	0,48	0,39	84,1	91,6
M 7-5%	23,27	14,46	9,50	26,46	26,32	23,17	0,64	0,53	82,6	90,1
M 7-10%	21,61	13,32	8,53	30,59	25,95	23,12	0,58	0,49	83,2	90,6
M 7-15%	18,25	12,44	7,97	35,26	26,08	23,23	0,52	0,44	83,8	91,3
M 7-20%	16,88	11,50	6,95	38,89	25,77	22,75	0,47	0,39	84,5	91,9
M 8-5%	26,20	14,82	12,25	20,19	26,54	23,28	0,65	0,53	82,1	89,2
M 8-10%	26,66	13,51	14,13	18,85	26,85	23,58	0,62	0,51	81,9	88,8
M 8-15%	26,31	12,87	16,22	17,57	27,03	23,47	0,55	0,45	81,2	88,2
M 8-20%	27,20	11,80	18,19	16,04	26,77	22,89	0,50	0,40	81,4	87,6
M 9-5%	28,89	15,10	9,79	19,55	26,67	23,40	0,66	0,54	81,9	88,8
M 9-10%	31,50	13,94	9,62	18,32	26,62	23,33	0,61	0,50	82,1	88,8
M 9-20%	35,15	11,28	9,59	16,94	27,04	23,73	0,50	0,42	81,4	87,6
M 9-30%	40,72	10,39	8,86	13,13	26,90	22,86	0,43	0,34	80,8	86,5
M 10-5%	24,68	13,56	10,71	24,23	26,81	23,05	0,67	0,54	81,4	88,3
M 10-10%	24,68	12,36	10,45	24,99	27,52	23,26	0,64	0,50	81,5	87,5
M 10-20%	25,94	12,14	9,14	24,04	28,75	23,42	0,54	0,42	79,1	84,7
M 10-30%	26,74	10,42	8,50	25,13	29,21	22,35	0,46	0,34	76,8	81,8
M 11-5%	28,84	15,22	9,52	19,38	27,05	23,41	0,64	0,52	81,6	88,8
M 11-10%	31,78	13,94	9,20	18,08	27,00	23,29	0,61	0,49	82,1	89,0

Tabela IX. Resultados PONA, Benzeno e Etanol determinados por CG-DIC e MON, IAD por Motor CFR (cont.).

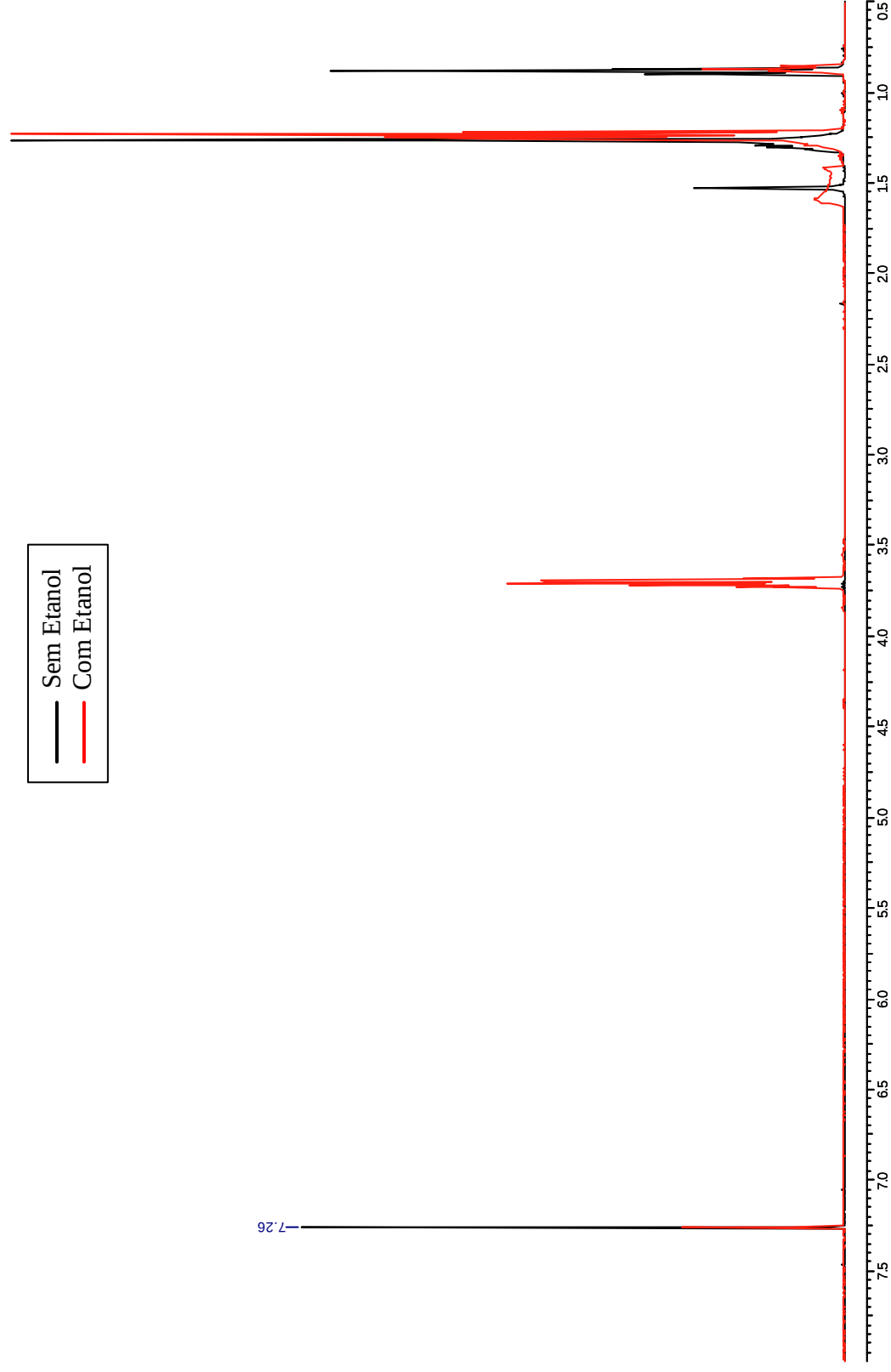
Amostra	Parafina (m/m)	Olefina (m/m)	Naftênico (m/m)	Aromático (m/m)	Etanol (m/m)	Etanol (v/v)	Benzeno (m/m)	Benzeno (v/v)	MON	IAD
M 11-20%	35,52	11,30	8,95	17,01	27,21	23,64	0,51	0,42	81,3	87,4
M 11-30%	41,45	9,47	8,02	13,88	27,18	22,92	0,41	0,33	81,5	87,3
REDUC	23,58	17,10	9,53	22,13	27,66	23,93	0,45	0,37	83,6	90,1
Manguinhos	25,79	12,12	7,35	27,93	26,81	23,73	0,49	0,41	82,8	90,1
RECAP	25,23	19,11	8,73	18,86	28,06	23,82	0,53	0,42	82,4	89,4
RPBC	27,59	16,85	8,26	20,57	26,73	22,63	0,38	0,31	81,3	88,6
REVAP	25,85	16,92	12,65	16,79	27,79	23,97	0,47	0,38	82,2	88,8
REPLAN1	20,01	20,65	9,03	22,38	27,92	24,09	0,69	0,55	82,8	90,4
UFRJ 1	25,04	15,19	9,84	19,46	30,48	26,25	0,64	0,51	82,8	90,3
UFRJ 2	26,09	15,38	9,13	20,17	29,22	25,11	0,67	0,54	82,5	90,0
UFRJ 3	25,40	16,59	9,23	20,06	28,72	25,16	0,62	0,51	82,1	89,8
UFRJ 4	41,16	2,16	16,42	9,30	30,96	27,01	0,47	0,39	80,6	89,8
UFRJ 5	36,39	2,35	17,86	10,38	33,02	28,94	0,53	0,44	81,5	86,2
UFRJ 6	38,80	6,19	14,51	9,62	30,88	26,92	0,28	0,24	80,9	86,3
UFRJ 7	26,20	15,54	10,42	18,78	29,06	25,20	0,61	0,49	82,8	90,1
UFRJ 8	25,79	15,87	10,53	18,66	29,15	25,21	0,58	0,47	82,5	89,8
UFRJ 9	25,22	16,73	9,29	19,40	29,37	25,45	0,57	0,47	82,9	90,2
UFRJ 10	28,34	15,45	9,95	16,99	29,26	25,14	0,49	0,40	82,6	89,8
UFRJ 11	27,40	14,78	9,57	19,08	29,16	25,39	0,63	0,52	82,5	89,8
UFRJ 12	24,48	17,95	9,08	19,45	29,04	25,30	0,56	0,46	82,4	89,9
UFRJ 13	23,42	18,00	8,65	21,16	28,78	25,14	0,64	0,35	82,4	90,2
UFRJ 14	24,96	17,43	9,07	19,67	28,87	25,20	0,58	0,48	82,5	90,0
UFRJ 15	24,88	17,17	9,06	19,99	28,89	25,05	0,60	0,49	82,2	89,8
PD 1	21,99	21,10	10,84	21,35	24,71	21,17	0,51	0,41	82,2	89,3
PD 2	24,47	17,79	11,14	21,16	25,43	21,22	0,46	0,37	81,4	87,8
PD 3	30,22	21,00	5,14	17,37	26,26	21,30	0,32	0,25	85,6	91,9
PD 4	26,09	14,17	14,88	19,09	25,76	21,38	0,49	0,38	80,8	88,6
PD 5	23,86	20,93	9,31	21,65	24,25	20,78	0,56	0,45	82,1	89,0
PD 6	30,85	20,32	5,33	16,54	26,95	22,05	0,30	0,24	85,5	91,9
PD 7	25,64	18,56	9,47	23,11	23,22	20,37	0,61	0,50	82,2	89,2
PD 8	32,18	22,02	5,13	16,54	24,14	19,38	0,31	0,24	85,5	91,8
PD 9	29,54	19,01	9,55	18,51	23,39	20,21	0,61	0,49	82,8	89,5
PD 10	24,97	20,32	8,49	21,88	24,35	19,39	0,57	0,43	82,2	89,3
PD 11	22,83	20,55	11,45	20,37	24,80	21,30	0,49	0,40	81,8	88,9
PD 12	26,91	19,14	9,05	21,46	23,44	20,17	0,59	0,47	82,4	89,5
PD 13	25,95	20,37	8,56	20,64	24,48	20,90	0,56	0,45	82,3	89,4
PD 14	24,69	19,79	8,66	22,06	24,81	19,67	0,57	0,42	82,2	89,3
PD 15	32,58	22,03	4,99	16,04	24,36	20,90	0,31	0,26	85,7	91,9
PD 16	22,90	12,05	8,46	31,19	25,40	21,72	0,44	0,35	81,9	88,9
PD 17	26,51	15,87	8,29	24,64	24,69	21,19	0,72	0,57	82,1	89,0
PD 18	29,36	11,60	8,99	25,30	24,75	20,79	0,80	0,62	82,1	88,5
PD 19	20,07	16,77	5,45	32,75	24,97	21,37	1,00	0,79	84,0	91,1
PD 20	28,39	13,53	9,24	24,15	24,69	20,76	0,69	0,53	82,0	88,7
PD 21	22,65	16,57	7,39	26,20	27,19	22,34	0,74	0,56	83,7	90,9
PD 22	27,01	14,85	8,52	24,90	24,72	20,61	0,71	0,55	81,7	88,7
PD 23	28,76	11,76	9,25	25,05	25,19	21,43	0,76	0,60	82,1	88,7

Tabela IX. Resultados PONA, Benzeno e Etanol determinados por CG-DIC e MON, IAD por Motor CFR (cont.).

Amostra	Parafina (m/m)	Olefina (m/m)	Naftênico (m/m)	Aromático (m/m)	Etanol (m/m)	Etanol (v/v)	Benzeno (m/m)	Benzeno (v/v)	MON	IAD
PD 24	21,24	19,55	11,16	22,21	25,84	22,21	0,57	0,44	82,9	89,8
PD 25	29,69	12,94	9,57	23,66	24,13	20,38	0,75	0,58	82,3	88,9
PD 26	28,34	14,03	8,87	24,31	24,45	20,79	0,75	0,59	82,3	88,9
PD 27	28,69	12,39	9,44	24,28	25,20	21,19	0,74	0,58	82,2	88,9
PD 28	29,55	11,98	9,48	24,80	24,19	20,00	0,81	0,61	82,3	88,8
PD 29	28,47	11,43	9,43	25,71	24,96	21,39	0,78	0,62	82,2	88,8
PD 30	29,49	13,00	9,49	23,80	24,22	20,54	0,75	0,58	82,2	88,8
PD 31	22,05	22,76	5,84	25,52	23,83	20,42	0,55	0,44	83,4	90,5
PD 32	21,99	19,81	7,38	26,90	23,92	20,78	0,48	0,39	83,6	90,5
PD 33	21,05	22,85	6,14	25,35	24,61	21,04	0,45	0,36	83,0	89,8
PD 34	21,87	22,08	5,58	26,37	24,08	20,71	0,55	0,44	83,6	90,6
PD 35	21,68	22,37	5,40	26,76	23,78	20,32	0,55	0,44	83,7	90,6
PD 36	26,73	13,68	9,63	26,46	23,50	20,80	0,41	0,34	83,0	89,5
PD 37	31,62	1,99	12,97	30,41	23,01	21,13	0,29	0,26	83,4	88,0
PD 38	22,05	17,11	4,97	31,57	24,29	21,41	0,74	0,57	85,4	92,2
PD 39	22,91	17,24	4,83	30,89	24,12	20,22	0,75	0,58	85,4	92,2
PD 40	22,76	17,82	5,06	30,56	23,81	20,29	0,72	0,57	85,2	92,0
PD 41	21,78	17,87	4,73	29,94	25,68	22,65	0,75	0,61	85,1	92,1
N 1	27,01	15,74	7,72	19,51	30,02	24,94	0,59	0,46	82,5	89,8
N 2	27,41	14,78	7,31	20,23	30,28	25,10	0,66	0,51	83,0	90,1
N 3	28,25	14,80	7,55	19,47	29,94	25,21	0,65	0,51	82,8	89,9
N 4	23,30	18,23	7,07	21,96	29,44	24,39	0,56	0,44	82,9	90,2
N 5	23,64	17,72	6,97	21,95	29,72	24,58	0,56	0,43	82,9	90,3
N 6	25,81	15,09	7,68	20,69	30,73	25,57	0,58	0,46	83,0	90,5
N 7	28,29	14,04	9,43	18,37	29,87	24,84	0,58	0,45	82,7	89,8
N 8	24,72	16,97	7,47	20,19	30,64	25,05	0,57	0,44	83,1	90,5
N 9	27,69	14,50	9,10	18,76	29,95	24,80	0,57	0,45	83,0	90,1
N 10	23,62	17,07	6,34	22,64	30,33	25,48	0,57	0,45	83,8	91,0
N 11	27,47	14,97	7,05	20,09	30,43	25,42	0,63	0,49	83,0	90,3
N 12	28,79	15,19	7,68	17,88	30,46	24,71	0,55	0,42	82,9	89,6
N 13	28,93	15,44	7,60	18,69	29,33	23,87	0,56	0,43	83,0	89,6
N 14	29,26	13,36	7,17	19,83	30,37	25,24	0,68	0,53	83,1	89,9
N 15	29,49	13,21	7,25	19,75	30,30	25,15	0,69	0,54	83,2	90,0
CO 1	30,57	9,49	14,37	16,91	28,66	24,34	0,56	0,45	83,2	89,6
CO 2	29,18	10,51	14,29	17,06	28,97	24,65	0,54	0,43	82,9	89,5
CO 3	30,74	8,68	15,15	16,72	28,71	24,70	0,56	0,45	82,6	89,0
CO 4	30,53	9,57	13,77	16,66	29,46	24,16	0,59	0,45	82,6	89,2
CO 5	28,41	11,40	13,89	17,43	28,86	24,64	0,52	0,42	82,2	89,1
CO 6	28,99	9,34	14,61	16,61	30,45	25,66	0,51	0,41	82,7	89,3
CO 7	29,35	8,92	14,73	16,58	30,43	25,96	0,51	0,42	82,9	89,4
CO 8	27,18	10,44	14,68	16,91	30,79	26,13	0,46	0,37	82,8	89,3
CO 9	27,64	10,53	14,70	16,93	30,19	25,33	0,46	0,37	83,4	89,6
CO 10	30,21	8,68	13,73	17,15	30,23	25,39	0,52	0,42	83,0	89,4
SD 1	22,36	17,85	9,29	19,75	30,75	25,85	0,45	0,36	82,5	89,6
SD 2	23,57	17,77	7,68	21,20	29,78	24,49	0,45	0,35	82,8	89,9
SD 3	23,43	18,30	7,86	20,46	29,95	24,36	0,46	0,36	82,5	89,7

Tabela IX. Resultados PONA, Benzeno e Etanol determinados por CG-DIC e MON, IAD por Motor CFR (cont.).

Amostra	Parafina (m/m)	Olefina (m/m)	Naftênico (m/m)	Aromático (m/m)	Etanol (m/m)	Etanol (v/v)	Benzeno (m/m)	Benzeno (v/v)	MON	IAD
SD 4	25,41	12,46	14,99	16,92	30,22	25,75	0,73	0,58	82,6	89,3
SD 5	29,12	10,46	14,69	16,95	28,78	24,30	0,49	0,39	82,5	88,8
SD 6	29,76	8,93	14,91	16,78	29,62	25,13	0,53	0,43	82,8	89,0
SD 7	30,68	7,91	15,07	16,78	29,56	24,84	0,55	0,43	82,9	89,1
SD 8	30,08	8,60	14,95	16,85	29,50	24,92	0,53	0,43	82,8	89,0
SD 9	29,40	9,22	14,82	16,88	29,68	24,91	0,51	0,40	82,6	89,0
SD 10	29,49	10,20	14,83	16,83	28,65	24,22	0,52	0,41	82,7	89,0
SD 11	29,80	9,79	15,05	17,03	28,33	23,92	0,54	0,43	82,8	88,9
SD 12	28,89	10,51	14,33	17,01	29,27	24,39	0,53	0,42	82,8	89,1
SD 13	29,65	14,23	9,33	17,82	28,98	23,26	0,58	0,44	81,9	88,8
SD 14	29,07	14,17	8,85	18,61	29,29	24,01	0,61	0,47	81,9	88,9
SD 15	29,00	14,02	10,77	17,12	29,09	23,83	0,54	0,42	81,9	88,8
SD 16	21,93	18,57	10,00	18,80	30,70	25,30	0,42	0,33	82,0	89,6
SD 17	22,01	18,78	10,14	18,31	30,77	25,24	0,43	0,34	82,1	89,5
SD 18	22,58	17,50	10,45	18,45	31,02	25,66	0,42	0,33	82,3	89,6
SD 19	22,14	19,52	9,93	18,91	29,50	24,17	0,46	0,36	82,2	89,5
SD 20	23,15	18,32	10,52	18,55	29,46	24,32	0,45	0,36	82,4	90,0
SD 21	22,47	18,99	10,05	19,00	29,49	27,72	0,46	0,37	82,5	89,9
ND 1	24,23	15,03	5,01	23,68	29,04	24,05	0,49	0,38	84,3	91,0
ND 2	23,29	18,08	7,99	21,53	29,11	23,64	0,50	0,38	84,2	91,0
ND 3	21,48	22,22	6,25	20,56	29,49	23,74	0,49	0,38	84,0	90,7
ND 4	24,90	13,53	9,50	23,58	28,50	24,18	0,46	0,37	84,0	90,9
ND 5	24,67	15,09	9,01	22,40	28,84	23,68	0,49	0,38	83,7	90,8
ND 6	24,82	15,30	9,03	22,32	28,53	23,52	0,48	0,38	83,8	90,8
ND 7	24,26	17,48	6,75	21,53	29,98	24,18	0,56	0,42	84,5	91,3
ND 8	23,64	18,26	6,74	20,91	30,45	25,06	0,52	0,40	84,2	91,1
ND 9	24,15	17,66	6,69	21,80	29,69	24,78	0,55	0,43	84,5	91,3
ND 10	24,75	16,24	7,24	20,61	31,16	25,76	0,53	0,41	84,2	90,9
ND 11	23,91	17,10	7,06	20,37	31,56	25,38	0,51	0,39	84,1	91,0
ND 12	24,50	16,52	6,97	21,14	30,87	25,69	0,53	0,42	84,5	91,4
ND 13	23,46	19,27	7,01	20,50	29,75	24,38	0,56	0,43	83,6	90,8
ND 14	24,17	19,70	7,17	19,86	29,10	24,05	0,56	0,44	84,0	90,9
ND 15	24,45	18,81	7,55	19,85	29,35	23,99	0,55	0,42	83,7	90,6
ND 16	24,22	17,98	7,38	20,17	30,25	24,74	0,53	0,41	84,2	90,9
ND 17	25,33	18,11	7,69	19,85	29,02	23,46	0,55	0,42	84,2	90,9
ND 18	24,40	18,38	8,20	19,47	29,57	24,05	0,48	0,37	82,9	90,2
S 1	25,41	13,32	14,49	16,95	29,84	24,51	0,74	0,57	82,4	89,6
S 2	24,95	13,82	14,37	17,33	29,53	24,42	0,75	0,57	82,1	89,5
S 3	25,32	13,27	14,58	17,10	29,72	24,75	0,75	0,58	82,5	90,3
S 4	31,07	9,34	13,18	16,52	29,89	25,27	0,61	0,48	83,3	90,0
S 5	30,57	9,68	12,84	17,09	29,82	25,13	0,61	0,49	83,2	90,0
S 6	31,07	9,53	12,02	17,91	29,48	24,76	0,67	0,52	83,2	90,1
S 7	24,88	14,34	13,02	17,80	29,95	25,13	0,76	0,59	82,6	89,6
S 9	24,80	14,30	13,17	17,66	30,07	24,52	0,76	0,58	82,4	89,5
REPLAN 2	28,51	14,65	12,59	17,18	27,07	23,10	0,64	0,51	83,5	89,9
REPLAN 3	29,94	13,87	13,61	15,56	27,03	22,97	0,61	0,49	83,7	90,0

Anexo 4: Espectros de RMN ^1H (δ) à 500MHz em CDCl_3 dos Padrões PIONA e Etanol.**Figura 3.** Espectro RMN ^1H (δ) à 500MHz em CDCl_3 da mistura de n-parafinas com e sem adição de etanol.

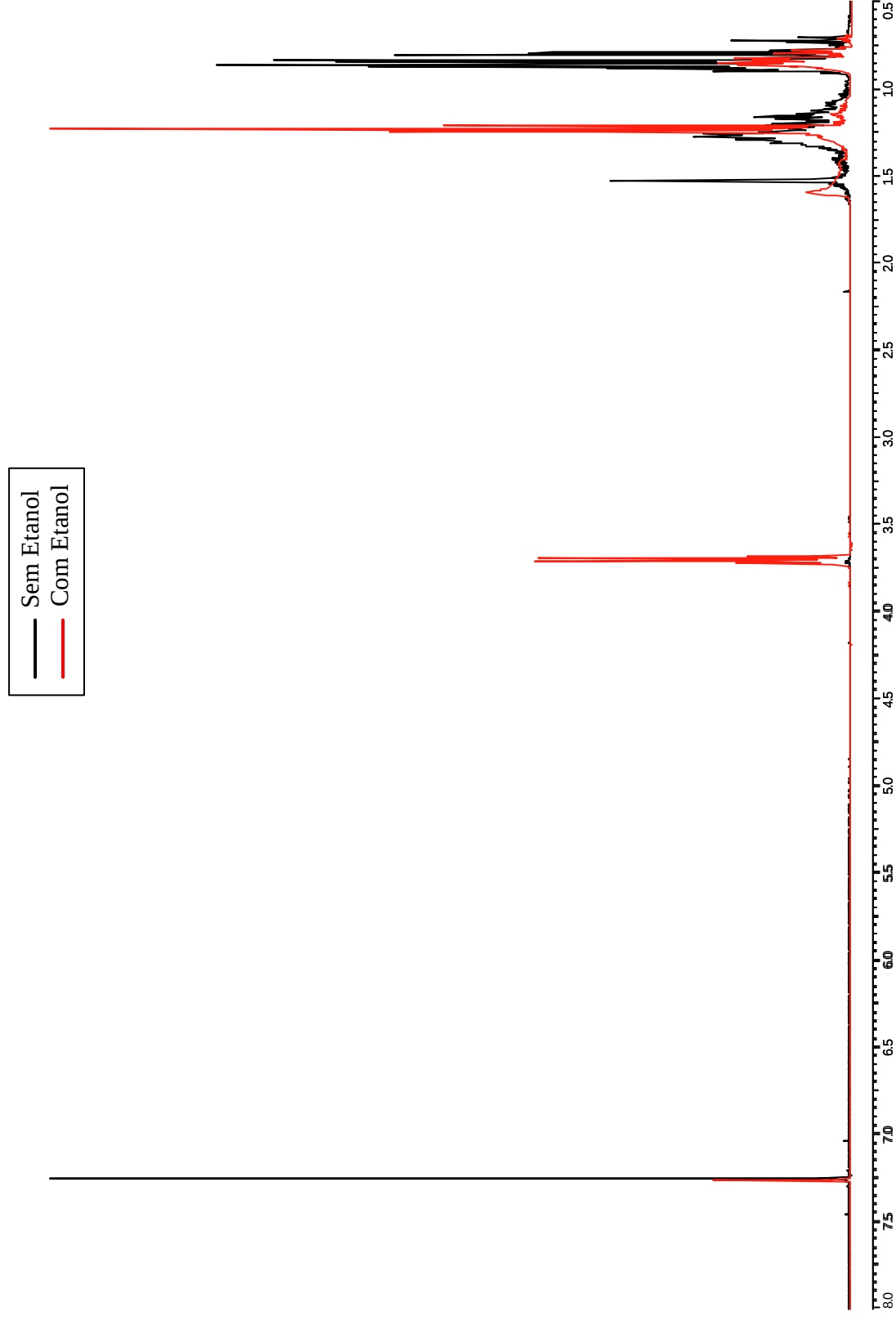


Figura 4. Espectro RMN ^1H (δ) à 500MHz em CDCl_3 da mistura de isoparafinas com e sem adição de etanol.

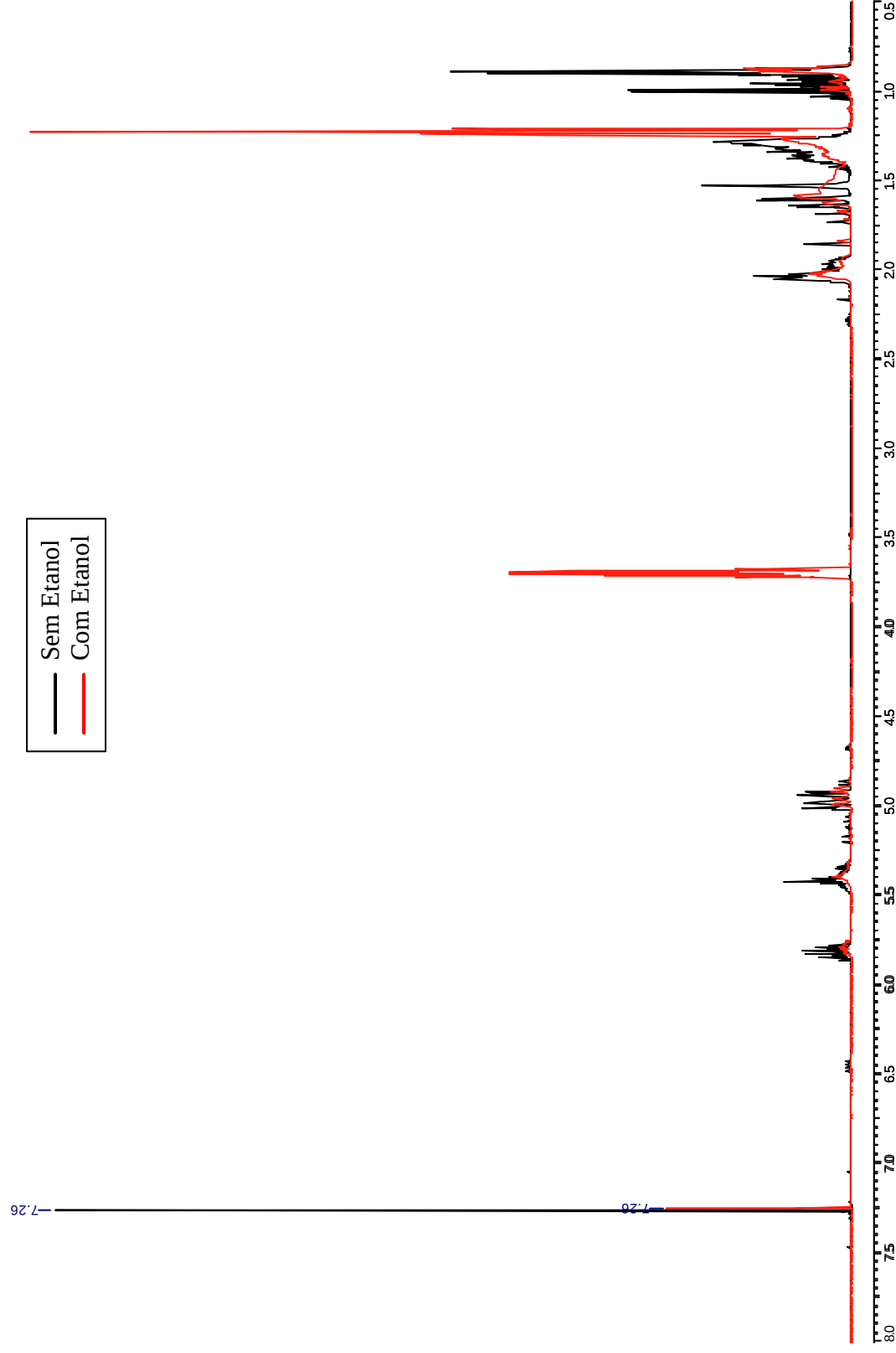
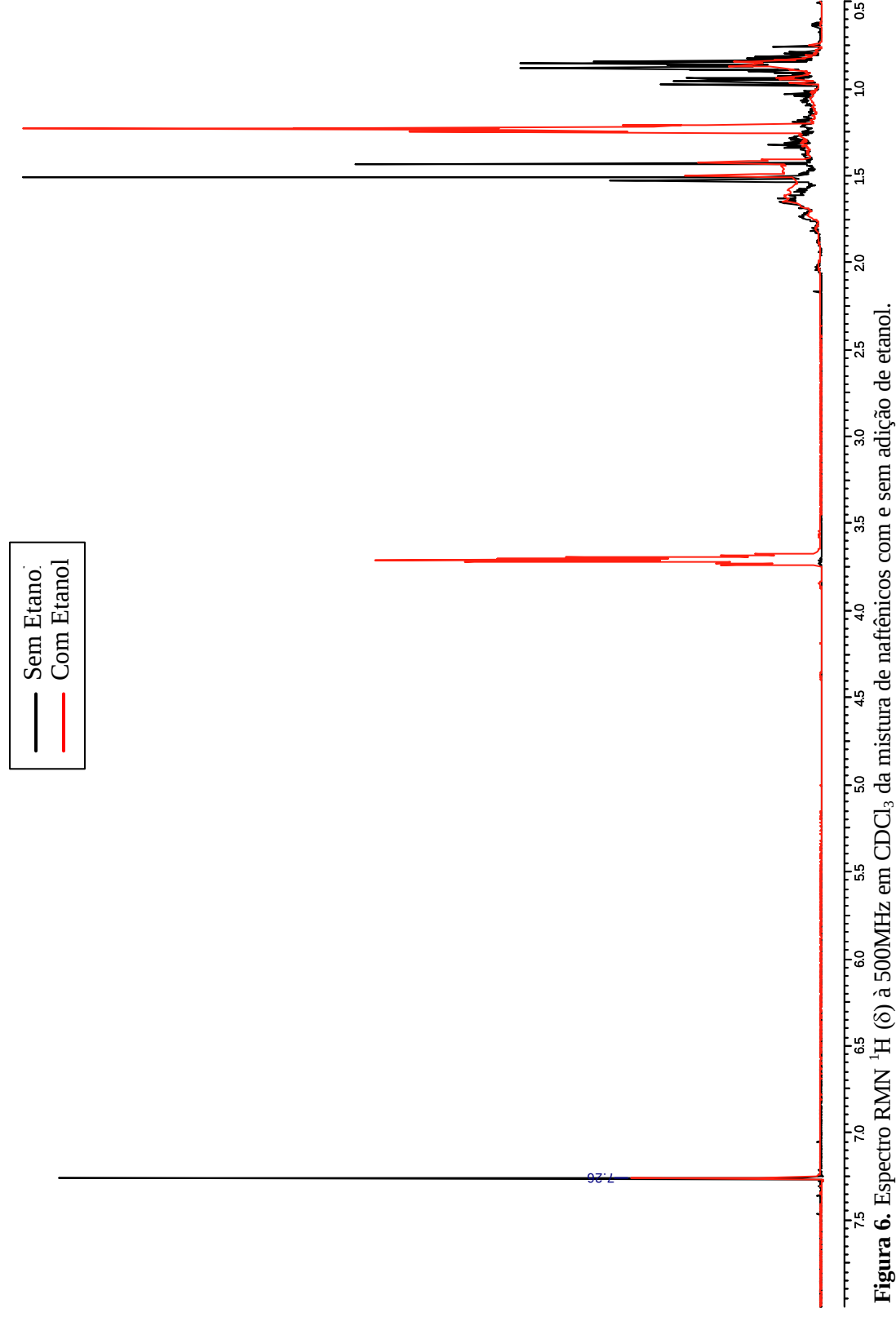
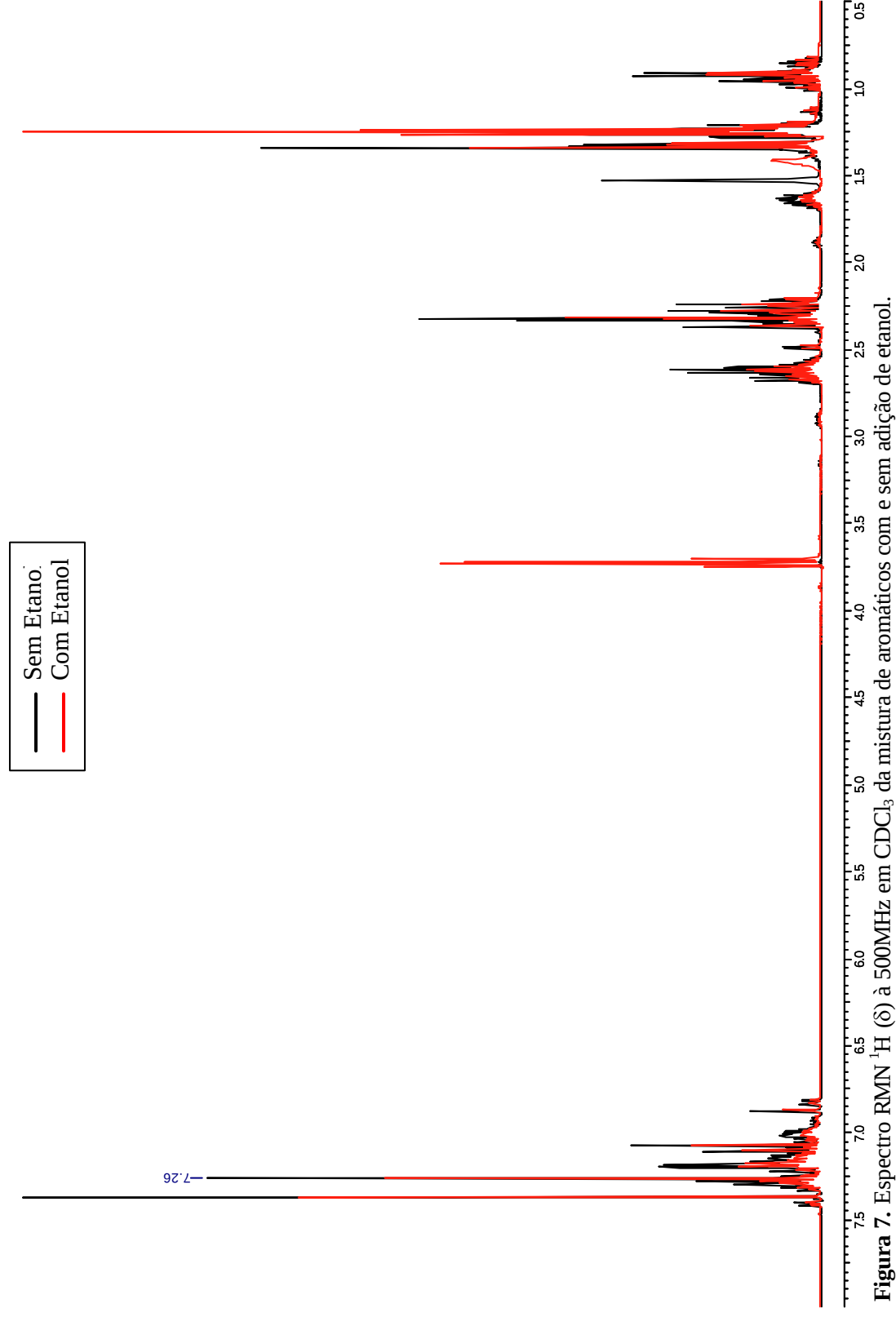


Figura 5. Espectro RMN ^1H (δ) à 500MHz em CDCl_3 da mistura de olefinas com e sem adição de etanol.





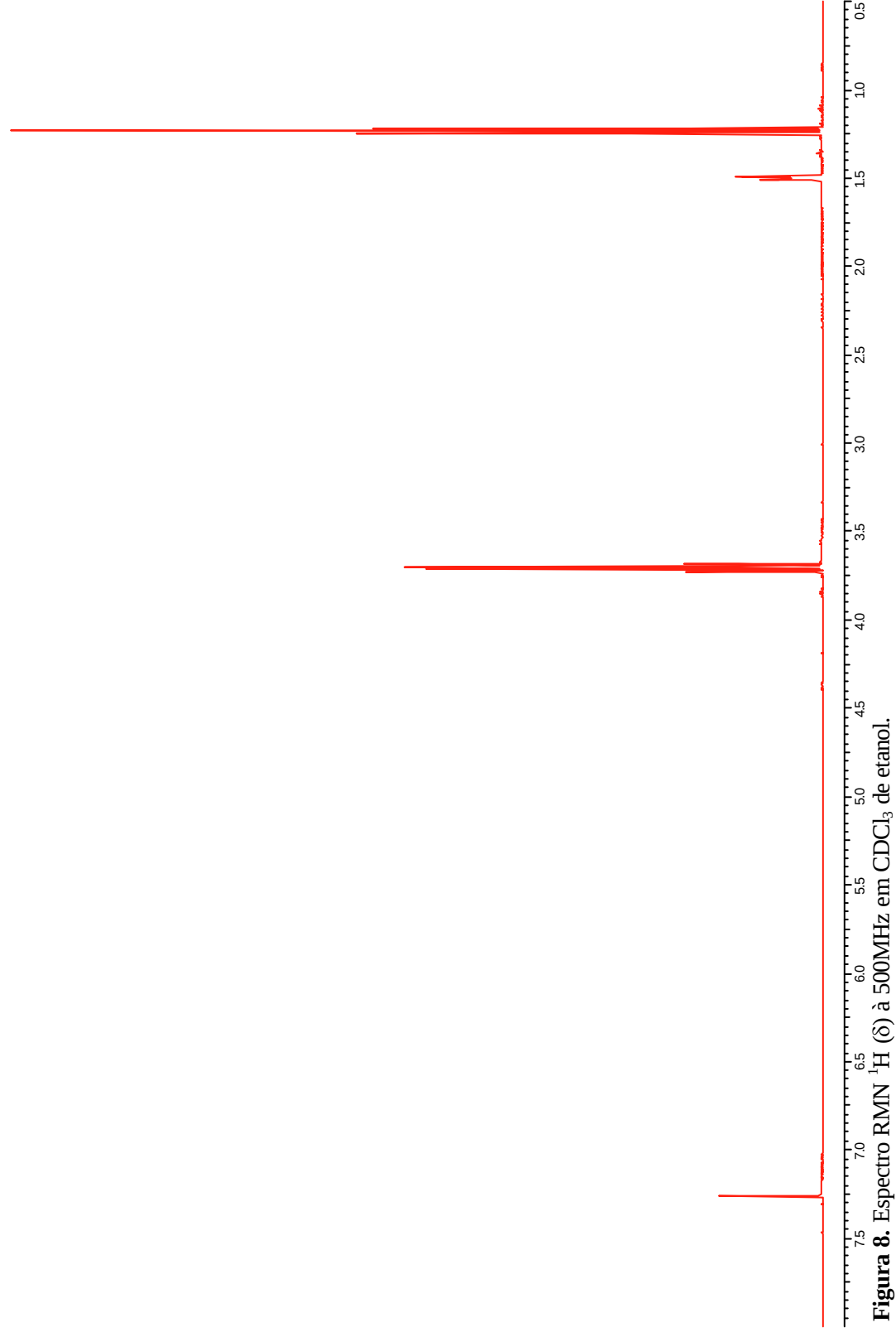


Figura 8. Espectro RMN ^1H (δ) à 500MHz em CDCl_3 de etanol.

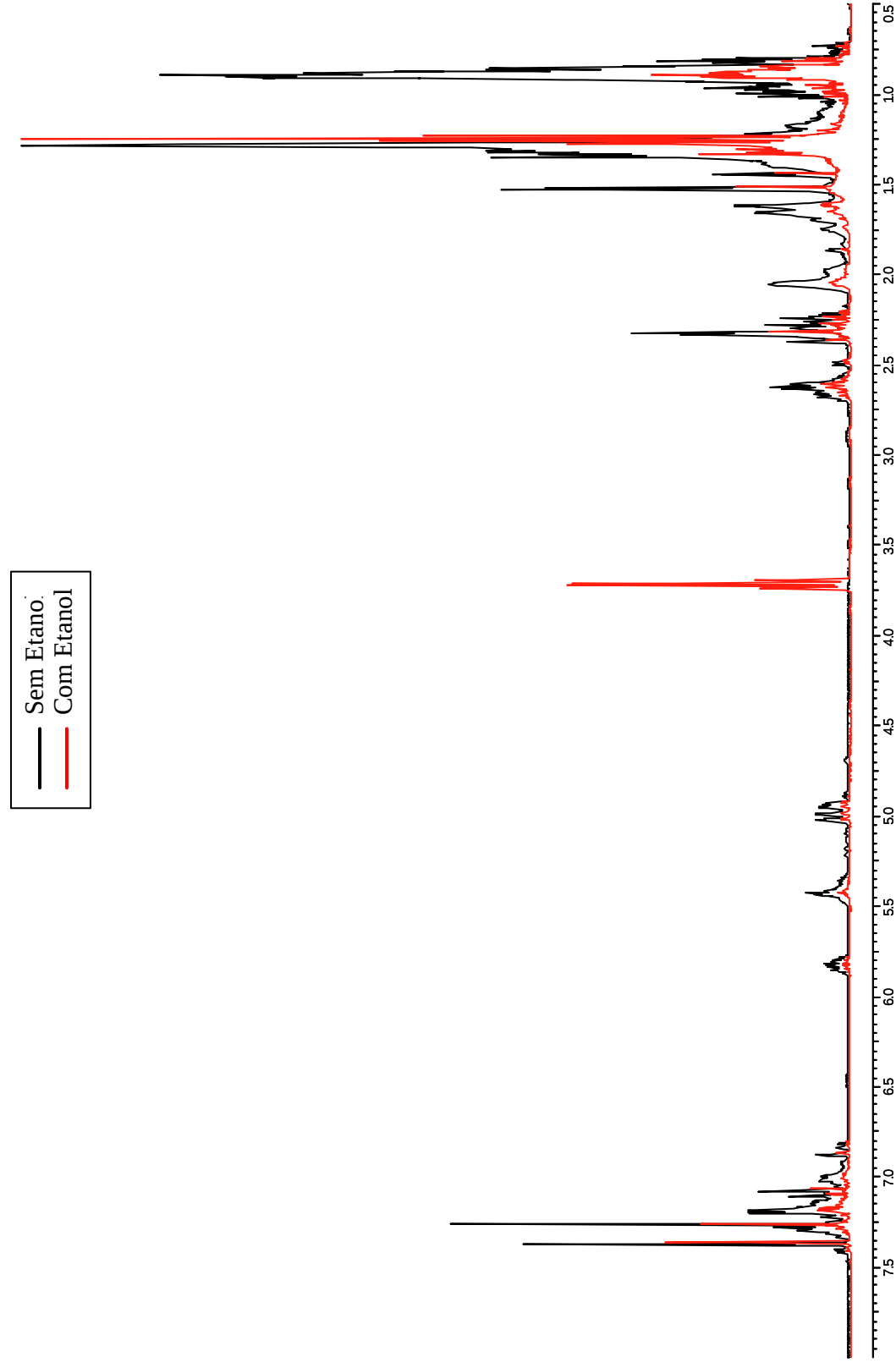


Figura 9. Espectro RMN ^1H (δ) à 500MHz em CDCl_3 da mistura PIONA com e sem adição de etanol.

ANEXO 5: Predição dos Parâmetros com e sem os possíveis outliers por MLR.

Tabela X. Predição dos parâmetros PONA e Etanol por RMN ^1H e MLR com os possíveis outliers.

Amostra	Parafina (m/m)		Olefina (m/m)		Naftênico (m/m)		Aromático (m/m)		Etanol (m/m)	
	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito
M	23,52	24,55	14,91	14,95	11,00	6,64	23,31	24,12	27,27	28,00
M 1-5%	24,70	24,77	13,20	13,63	10,74	10,09	24,71	24,68	26,65	26,41
M 1-10%	25,77	26,26	12,29	12,43	10,33	10,49	24,75	24,10	26,85	26,42
M 1-20%	28,02	29,65	11,42	10,11	9,42	11,30	23,89	22,55	27,24	26,30
M 1-30%	30,26	31,22	9,74	8,10	8,79	11,80	24,02	22,42	27,19	26,28
M 2-5%	24,62	23,22	12,67	13,98	12,36	11,19	23,73	23,55	26,62	27,49
M 2-10%	28,09	28,93	13,21	12,50	12,10	13,06	19,21	18,26	27,40	27,36
M 2-20%	28,74	28,95	11,03	11,83	14,36	12,85	19,00	19,31	26,87	27,06
M 2-30%	32,59	29,11	8,85	10,03	17,05	16,46	14,87	16,82	26,63	27,29
M 3-5%	22,33	22,66	13,35	14,32	9,75	8,41	27,80	27,42	26,77	26,37
M 3-10%	20,32	20,02	12,04	12,20	8,91	8,22	32,14	31,47	26,58	26,29
M 3-15%	17,59	16,34	11,45	10,86	8,20	7,73	35,85	35,59	26,91	26,93
M 3-20%	16,37	15,17	10,71	9,39	7,40	7,24	39,43	38,73	26,10	26,10
M 4-5%	22,61	23,39	13,60	14,29	9,73	8,89	27,46	27,38	26,60	26,44
M 4-10%	19,73	23,28	12,41	13,21	8,70	6,84	32,23	31,91	26,92	25,88
M 4-15%	17,27	19,52	12,91	11,36	7,59	7,97	35,16	35,86	27,06	26,77
M 4-20%	14,92	17,81	11,86	9,70	7,44	7,26	39,25	40,59	26,53	26,52
M 5-5%	25,29	26,09	14,49	14,46	12,90	12,70	20,05	20,33	27,28	26,93
M 5-10%	24,88	26,40	13,15	12,64	15,71	15,20	18,94	18,90	27,32	27,61
M 5-20%	24,02	26,24	11,29	11,17	21,44	18,97	16,71	17,69	26,55	26,85
M 5-30%	24,20	27,38	9,13	8,84	26,61	22,75	13,84	15,24	26,22	26,84
M 6-5%	23,48	24,50	14,41	14,77	9,56	9,35	26,22	25,89	26,32	26,00
M 6-10%	21,09	22,63	12,79	13,05	8,80	8,51	30,94	30,43	26,38	26,37
M 6-15%	18,75	21,03	12,39	12,82	8,22	7,94	34,36	33,51	26,28	26,25
M 6-20%	16,75	16,72	11,25	12,45	7,51	8,94	38,33	37,03	26,17	26,13
M 7-5%	23,27	23,32	14,46	14,83	9,50	9,14	26,46	27,26	26,32	26,08
M 7-10%	21,61	22,28	13,32	13,21	8,53	8,44	30,59	31,12	25,95	26,46
M 7-15%	18,25	18,75	12,44	12,74	7,97	7,57	35,26	36,10	26,08	26,75
M 7-20%	16,88	13,12	11,50	12,06	6,95	9,02	38,89	40,66	25,77	26,85
M 8-5%	26,20	27,60	14,82	14,76	12,25	11,54	20,19	20,45	26,54	26,12
M 8-10%	26,66	27,85	13,51	13,18	14,13	13,71	18,85	18,93	26,85	27,12
M 8-15%	26,31	27,60	12,87	12,70	16,22	15,48	17,57	18,18	27,03	26,96
M 8-20%	27,20	27,36	11,80	11,56	18,19	18,11	16,04	16,33	26,77	26,98
M 9-5%	28,89	27,41	15,10	14,96	9,79	11,25	19,55	19,92	26,67	26,55
M 9-10%	31,50	30,89	13,94	14,25	9,62	10,36	18,32	18,43	26,62	26,39
M 9-20%	35,15	31,84	11,28	13,06	9,59	10,50	16,94	17,39	27,04	27,01
M 9-30%	40,72	35,11	10,39	11,22	8,86	10,62	13,13	14,73	26,90	27,52
M 10-5%	24,68	25,45	13,56	13,64	10,71	10,12	24,23	23,99	26,81	26,55
M 10-10%	24,68	25,96	12,36	12,28	10,45	11,19	24,99	23,56	27,52	26,80
M 10-20%	25,94	29,69	12,14	10,02	9,14	12,48	24,04	21,42	28,75	26,30
M 10-30%	26,74	26,89	10,42	7,81	8,50	16,41	25,13	21,08	29,21	26,49
M 11-5%	28,84	28,64	15,22	14,41	9,52	10,62	19,38	19,63	27,05	26,90
M 11-10%	31,78	30,00	13,94	14,47	9,20	10,60	18,08	18,50	27,00	26,70
M 11-20%	35,52	31,60	11,30	13,00	8,95	10,32	17,01	17,71	27,21	27,22
M 11-30%	41,45	35,63	9,47	11,27	8,02	10,67	13,88	14,72	27,18	27,57
REDUC	23,58	22,25	17,10	17,73	9,53	9,24	22,13	22,93	27,66	27,65
Manguinhos	25,79	27,17	12,12	10,50	7,35	7,27	27,93	27,25	26,81	27,10
RECAP	25,23	25,96	19,11	19,65	8,73	7,04	18,86	18,28	28,06	28,21
RPBC	27,59	27,08	16,85	16,44	8,26	6,23	20,57	21,73	26,73	27,06
REVAP	25,85	27,63	16,92	16,41	12,65	8,61	16,79	17,39	27,79	28,77
REPLAN1	20,01	22,41	20,65	18,02	9,03	6,79	22,38	22,99	27,92	28,44
UFRJ 1	25,04	22,76	15,19	15,64	9,84	12,58	19,46	19,37	30,48	29,92
UFRJ 2	26,09	25,76	15,38	15,15	9,13	10,41	20,17	20,28	29,22	28,89
UFRJ 3	25,40	24,72	16,59	16,23	9,23	10,23	20,06	20,46	28,72	28,82
UFRJ 4	41,16	38,81	2,16	3,67	16,42	16,28	9,30	10,11	30,96	30,92
UFRJ 5	36,39	36,01	2,35	2,71	17,86	19,80	10,38	9,80	33,02	31,69
UFRJ 6	38,80	36,52	6,19	7,19	14,51	14,70	9,62	11,18	30,88	30,15
UFRJ 7	26,20	26,22	15,54	14,81	10,42	11,76	18,78	18,80	29,06	29,08

Tabela X. Predição dos parâmetros PONA e Etanol por RMN ¹H e MLR com os possíveis *outliers* (cont.).

Amostra	Parafina (m/m)		Olefina (m/m)		Naftênico (m/m)		Aromático (m/m)		Etanol (m/m)	
	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito
UFRJ 8	25,79	24,97	15,87	15,43	10,53	11,58	18,66	18,94	29,15	29,51
UFRJ 9	25,22	24,83	16,73	16,97	9,29	10,64	19,40	19,23	29,37	29,22
UFRJ 10	28,34	27,68	15,45	15,58	9,95	11,43	16,99	16,88	29,26	29,24
UFRJ 11	27,40	26,39	14,78	14,90	9,57	11,12	19,08	18,94	29,16	29,27
UFRJ 12	24,48	22,00	17,95	18,12	9,08	11,33	19,45	19,31	29,04	29,27
UFRJ 13	23,42	22,97	18,00	17,92	8,65	9,77	21,16	21,17	28,78	28,69
UFRJ 14	24,96	24,28	17,43	17,26	9,07	10,44	19,67	19,75	28,87	29,00
UFRJ 15	24,88	25,14	17,17	17,03	9,06	8,66	19,99	20,19	28,89	28,81
PD 1	21,99	21,57	21,10	21,73	10,84	9,83	21,35	21,75	24,71	25,11
PD 2	24,47	25,99	17,79	17,14	11,14	11,03	21,16	20,82	25,43	24,97
PD 3	30,22	33,24	21,00	19,38	5,14	5,46	17,37	16,25	26,26	26,12
PD 4	26,09	27,53	14,17	14,30	14,88	14,40	19,09	18,49	25,76	25,26
PD 5	23,86	22,71	20,93	21,40	9,31	8,76	21,65	22,33	24,25	24,69
PD 6	30,85	34,23	20,32	19,12	5,33	6,61	16,54	15,27	26,95	25,77
PD 7	25,64	23,38	18,56	18,54	9,47	10,23	23,11	23,77	23,22	24,07
PD 8	32,18	35,56	22,02	19,94	5,13	5,67	16,54	15,40	24,14	23,98
PD 9	29,54	28,71	19,01	18,80	9,55	9,03	18,51	19,53	23,39	23,95
PD 10	24,97	23,88	20,32	21,19	8,49	8,24	21,88	21,97	24,35	24,40
PD 11	22,83	22,46	20,55	21,15	11,45	10,26	20,37	20,98	24,80	25,19
PD 12	26,91	24,84	19,14	19,03	9,05	9,37	21,46	22,48	23,44	24,13
PD 13	25,95	24,37	20,37	20,86	8,56	8,69	20,64	21,29	24,48	24,94
PD 14	24,69	23,92	19,79	20,58	8,66	8,67	22,06	22,19	24,81	24,40
PD 15	32,58	35,22	22,03	20,27	4,99	5,70	16,04	15,56	24,36	23,99
PD 16	22,90	23,68	12,05	9,76	8,46	9,98	31,19	30,98	25,40	24,44
PD 17	26,51	25,31	15,87	16,50	8,29	7,34	24,64	25,03	24,69	24,93
PD 18	29,36	28,62	11,60	11,98	8,99	9,62	25,30	25,17	24,75	24,27
PD 19	20,07	20,41	16,77	17,25	5,45	5,22	32,75	32,19	24,97	24,78
PD 20	28,39	27,71	13,53	13,59	9,24	9,89	24,15	24,44	24,69	24,18
PD 21	22,65	24,19	16,57	15,93	7,39	8,41	26,20	25,61	27,19	26,54
PD 22	27,01	25,73	14,85	15,57	8,52	8,69	24,90	24,75	24,72	24,71
PD 23	28,76	27,36	11,76	12,67	9,25	9,44	25,05	25,23	25,19	24,99
PD 24	21,24	22,16	19,55	19,82	11,16	8,99	22,21	22,67	25,84	26,06
PD 25	29,69	28,74	12,94	13,68	9,57	8,67	23,66	23,59	24,13	24,69
PD 26	28,34	27,08	14,03	14,91	8,87	8,46	24,31	24,28	24,45	24,49
PD 27	28,69	27,44	12,39	12,75	9,44	9,66	24,28	24,43	25,20	25,60
PD 28	29,55	28,24	11,98	12,88	9,48	9,25	24,80	24,73	24,19	24,55
PD 29	28,47	27,18	11,43	12,35	9,43	9,87	25,71	25,60	24,96	24,75
PD 30	29,49	28,27	13,00	13,72	9,49	9,16	23,80	23,96	24,22	24,33
PD 31	22,05	22,80	22,76	22,79	5,84	4,88	25,52	25,53	23,83	23,98
PD 32	21,99	23,48	19,81	20,55	7,38	6,29	26,90	25,93	23,92	23,95
PD 33	21,05	22,19	22,85	22,71	6,14	5,82	25,35	25,04	24,61	24,34
PD 34	21,87	21,41	22,08	22,53	5,58	4,59	26,37	27,15	24,08	24,18
PD 35	21,68	24,12	22,37	22,02	5,40	3,55	26,76	26,02	23,78	23,85
PD 36	26,73	26,74	13,68	15,01	9,63	8,42	26,46	25,67	23,50	24,07
PD 37	31,62	29,33	1,99	2,40	12,97	12,78	30,41	31,67	23,01	24,40
PD 38	22,05	21,79	17,11	18,50	4,97	4,18	31,57	31,38	24,29	24,31
PD 39	22,91	23,21	17,24	18,01	4,83	4,13	30,89	30,38	24,12	24,32
PD 40	22,76	20,28	17,82	18,65	5,06	4,92	30,56	31,36	23,81	24,24
PD 41	21,78	21,90	17,87	18,14	4,73	4,54	29,94	29,88	25,68	25,77
N 1	27,01	26,12	15,74	14,99	7,72	9,19	19,51	20,02	30,02	29,52
N 2	27,41	25,76	14,78	14,14	7,31	8,85	20,23	20,94	30,28	30,02
N 3	28,25	28,48	14,80	13,91	7,55	8,50	19,47	19,23	29,94	29,79
N 4	23,30	22,79	18,23	16,80	7,07	8,38	21,96	22,37	29,44	29,66
N 5	23,64	22,86	17,72	15,92	6,97	9,03	21,95	22,27	29,72	29,67
N 6	25,81	25,78	15,09	14,78	7,68	8,57	20,69	20,45	30,73	30,55
N 7	28,29	28,01	14,04	13,50	9,43	10,10	18,37	18,25	29,87	29,99
N 8	24,72	24,21	16,97	16,72	7,47	8,65	20,19	19,61	30,64	30,99
N 9	27,69	27,19	14,50	14,15	9,10	9,98	18,76	18,39	29,95	30,16
N 10	23,62	23,80	17,07	16,93	6,34	7,31	22,64	22,06	30,33	30,27
N 11	27,47	27,31	14,97	15,21	7,05	7,83	20,09	19,56	30,43	30,10
N 12	28,79	29,37	15,19	15,36	7,68	8,57	17,88	16,51	30,46	30,14
N 13	28,93	28,50	15,44	15,93	7,60	8,17	18,69	17,98	29,33	29,33

Tabela X. Predição dos parâmetros PONA e Etanol por RMN ¹H e MLR com os possíveis *outliers* (cont.).

Amostra	Parafina (m/m)		Olefina (m/m)		Naftênico (m/m)		Aromático (m/m)		Etanol (m/m)	
	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito
N 14	29,26	28,33	13,36	13,80	7,17	8,49	19,83	19,12	30,37	30,28
N 15	29,49	28,93	13,21	13,36	7,25	9,21	19,75	18,67	30,30	29,99
CO 1	30,57	31,00	9,49	9,90	14,37	12,19	16,91	16,82	28,66	29,70
CO 2	29,18	30,83	10,51	9,67	14,29	12,31	17,06	16,89	28,97	29,60
CO 3	30,74	30,83	8,68	9,21	15,15	14,13	16,72	16,65	28,71	29,14
CO 4	30,53	30,24	9,57	9,55	13,77	13,53	16,66	16,86	29,46	29,55
CO 5	28,41	29,12	11,40	10,62	13,89	12,31	17,43	18,07	28,86	29,18
CO 6	28,99	29,60	9,34	9,27	14,61	14,24	16,61	16,47	30,45	30,54
CO 7	29,35	29,48	8,92	9,45	14,73	14,34	16,58	16,62	30,43	30,54
CO 8	27,18	28,59	10,44	10,24	14,68	13,98	16,91	17,01	30,79	30,23
CO 9	27,64	29,13	10,53	10,79	14,70	12,78	16,93	16,84	30,19	30,41
CO 10	30,21	29,76	8,68	8,81	13,73	13,27	17,15	17,31	30,23	30,65
SD 1	22,36	22,88	17,85	18,15	9,29	9,72	19,75	18,99	30,75	30,62
SD 2	23,57	24,21	17,77	17,01	7,68	8,65	21,20	20,60	29,78	29,47
SD 3	23,43	24,12	18,30	17,76	7,86	9,13	20,46	19,58	29,95	29,41
SD 4	25,41	27,75	12,46	12,54	14,99	13,19	16,92	16,44	30,22	30,05
SD 5	29,12	29,75	10,46	10,60	14,69	12,04	16,95	17,15	28,78	29,76
SD 6	29,76	31,02	8,93	9,35	14,91	13,36	16,78	16,56	29,62	29,77
SD 7	30,68	31,23	7,91	8,48	15,07	13,95	16,78	16,43	29,56	30,16
SD 8	30,08	28,13	8,60	9,23	14,95	14,19	16,85	18,30	29,50	30,15
SD 9	29,40	30,44	9,22	9,70	14,82	13,55	16,88	16,40	29,68	30,19
SD 10	29,49	30,80	10,20	10,43	14,83	13,34	16,83	16,56	28,65	28,97
SD 11	29,80	30,16	9,79	9,94	15,05	13,68	17,03	17,29	28,33	28,81
SD 12	28,89	30,37	10,51	10,38	14,33	13,34	17,01	16,75	29,27	29,40
SD 13	29,65	28,70	14,23	14,03	9,33	8,28	17,82	17,71	28,98	29,47
SD 14	29,07	26,50	14,17	13,98	8,85	9,27	18,61	19,36	29,29	29,58
SD 15	29,00	30,22	14,02	13,38	10,77	9,13	17,12	16,88	29,09	29,42
SD 16	21,93	23,08	18,57	18,35	10,00	10,16	18,80	18,07	30,70	30,43
SD 17	22,01	23,27	18,78	17,89	10,14	10,30	18,31	17,76	30,77	30,52
SD 18	22,58	23,98	17,50	17,25	10,45	10,34	18,45	17,62	31,02	30,68
SD 19	22,14	23,42	19,52	18,79	9,93	10,18	18,91	18,36	29,50	29,30
SD 20	23,15	24,08	18,32	17,89	10,52	10,55	18,55	18,30	29,46	29,17
SD 21	22,47	23,74	18,99	18,11	10,05	10,77	19,00	18,16	29,49	29,29
ND 1	24,23	23,78	15,03	15,86	5,01	8,01	23,68	23,75	29,04	28,82
ND 2	23,29	22,88	18,08	18,16	7,99	8,66	21,53	21,62	29,11	29,31
ND 3	21,48	22,62	22,22	21,83	6,25	6,13	20,56	20,58	29,49	28,69
ND 4	24,90	24,46	13,53	14,13	9,50	9,81	23,58	23,07	28,50	29,32
ND 5	24,67	23,55	15,09	15,75	9,01	8,61	22,40	22,93	28,84	29,25
ND 6	24,82	24,94	15,30	15,68	9,03	8,74	22,32	22,04	28,53	29,14
ND 7	24,26	22,81	17,48	18,24	6,75	6,22	21,53	22,28	29,98	29,92
ND 8	23,64	23,40	18,26	18,65	6,74	6,01	20,91	21,24	30,45	30,13
ND 9	24,15	23,48	17,66	18,14	6,69	6,23	21,80	22,14	29,69	29,44
ND 10	24,75	23,57	16,24	16,82	7,24	7,73	20,61	21,05	31,16	30,46
ND 11	23,91	23,68	17,10	17,36	7,06	8,53	20,37	20,54	31,56	30,26
ND 12	24,50	24,37	16,52	16,71	6,97	7,58	21,14	20,62	30,87	30,82
ND 13	23,46	23,29	19,27	19,72	7,01	6,43	20,50	20,38	29,75	29,97
ND 14	24,17	23,29	19,70	19,84	7,17	7,05	19,86	20,08	29,10	29,66
ND 15	24,45	22,50	18,81	19,04	7,55	8,10	19,85	20,68	29,35	29,57
ND 16	24,22	23,31	17,98	18,06	7,38	8,86	20,17	20,50	30,25	29,65
ND 17	25,33	23,84	18,11	18,07	7,69	8,17	19,85	20,32	29,02	29,33
ND 18	24,40	24,51	18,38	18,31	8,20	8,18	19,47	19,84	29,57	29,33
S 1	25,41	26,78	13,32	13,11	14,49	13,40	16,95	16,95	29,84	29,99
S 2	24,95	26,16	13,82	13,11	14,37	11,96	17,33	17,96	29,53	29,95
S 3	25,32	25,85	13,27	13,10	14,58	13,94	17,10	17,67	29,72	29,48
S 4	31,07	31,90	9,34	10,58	13,18	11,53	16,52	16,72	29,89	29,72
S 5	30,57	31,59	9,68	10,37	12,84	11,21	17,09	17,25	29,82	29,80
S 6	31,07	31,58	9,53	10,60	12,02	10,56	17,91	18,24	29,48	29,22
S 7	24,88	25,15	14,34	14,24	13,02	12,24	17,80	18,28	29,95	29,71
S 9	24,80	25,45	14,30	13,82	13,17	12,93	17,66	17,95	30,07	29,68
REPLAN2	28,51	28,02	14,65	13,06	12,59	13,84	17,18	17,44	27,07	28,07
REPLAN3	29,94	29,78	13,87	11,97	13,61	14,08	15,56	16,18	27,03	28,14

Tabela XI. Predição dos parâmetros Etanol, Benzeno, MON e IAD por RMN ¹H e MLR com os possíveis outliers.

Amostra	Etanol (v/v)		Benzeno (m/m)		Benzeno (v/v)		MON		IAD	
	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito
M	23,08	24,34	0,67	0,67	0,53	0,53	81,7	81,1	89,1	88,0
M 1-5%	23,12	22,79	0,65	0,63	0,53	0,50	81,5	81,4	88,4	88,0
M 1-10%	23,27	22,84	0,61	0,59	0,49	0,47	80,6	80,9	87,0	87,5
M 1-20%	23,09	22,70	0,51	0,50	0,41	0,40	79,3	80,0	84,7	86,4
M 1-30%	22,50	22,53	0,43	0,41	0,34	0,33	77,5	79,6	81,9	85,6
M 2-5%	23,34	23,59	0,71	0,72	0,57	0,56	81,6	81,5	88,4	88,4
M 2-10%	23,82	23,68	0,68	0,63	0,55	0,50	81,6	81,5	88,6	88,1
M 2-20%	23,57	23,62	0,67	0,59	0,54	0,47	81,0	81,0	87,7	87,7
M 2-30%	23,03	23,30	0,66	0,63	0,53	0,50	80,5	80,8	86,5	87,0
M 3-5%	23,51	23,35	0,63	0,65	0,52	0,51	83,0	82,7	90,2	90,2
M 3-10%	23,95	23,31	0,58	0,61	0,49	0,48	83,6	83,1	90,8	90,9
M 3-15%	24,08	24,23	0,51	0,54	0,43	0,43	83,7	83,6	91,3	92,1
M 3-20%	23,13	23,74	0,47	0,52	0,40	0,42	84,2	84,2	91,7	93,0
M 4-5%	23,20	23,18	0,64	0,70	0,52	0,55	83,1	82,8	90,4	89,9
M 4-10%	23,56	23,16	0,57	0,61	0,47	0,48	83,4	83,5	90,7	90,8
M 4-15%	23,55	23,47	0,54	0,54	0,44	0,43	83,6	83,9	91,3	91,1
M 4-20%	23,26	23,14	0,48	0,52	0,40	0,42	84,3	84,5	91,9	91,6
M 5-5%	24,04	23,55	0,64	0,65	0,52	0,51	81,8	82,1	88,9	89,0
M 5-10%	23,92	24,19	0,58	0,57	0,48	0,45	81,8	81,6	88,9	88,4
M 5-20%	23,32	23,44	0,50	0,50	0,41	0,40	80,8	80,4	88,0	87,2
M 5-30%	22,58	23,29	0,42	0,37	0,34	0,30	80,9	79,6	87,6	86,1
M 6-5%	23,26	22,81	0,65	0,63	0,54	0,50	82,6	82,8	90,0	89,6
M 6-10%	23,26	23,15	0,58	0,59	0,48	0,47	83,3	83,1	90,6	90,0
M 6-15%	23,35	23,42	0,52	0,54	0,43	0,43	83,7	83,7	91,1	90,8
M 6-20%	22,78	22,92	0,48	0,50	0,39	0,40	84,1	84,0	91,6	91,1
M 7-5%	23,17	22,90	0,64	0,65	0,53	0,51	82,6	82,9	90,1	90,0
M 7-10%	23,12	23,18	0,58	0,59	0,49	0,47	83,2	83,4	90,6	90,5
M 7-15%	23,23	23,52	0,52	0,52	0,44	0,42	83,8	84,3	91,3	91,5
M 7-20%	22,75	22,61	0,47	0,50	0,39	0,40	84,5	84,3	91,9	91,5
M 8-5%	23,28	22,98	0,65	0,63	0,53	0,50	82,1	81,6	89,2	88,6
M 8-10%	23,58	23,87	0,62	0,57	0,51	0,45	81,9	81,8	88,8	88,6
M 8-15%	23,47	23,80	0,55	0,52	0,45	0,42	81,2	81,3	88,2	88,1
M 8-20%	22,89	23,18	0,50	0,48	0,40	0,38	81,4	80,6	87,6	87,1
M 9-5%	23,40	23,14	0,66	0,63	0,54	0,50	81,9	82,6	88,8	89,2
M 9-10%	23,33	22,91	0,61	0,63	0,50	0,50	82,1	81,9	88,8	88,4
M 9-20%	23,73	23,20	0,50	0,52	0,42	0,42	81,4	81,5	87,6	87,8
M 9-30%	22,86	22,89	0,43	0,44	0,34	0,35	80,8	81,1	86,5	86,8
M 10-5%	23,05	22,98	0,67	0,70	0,54	0,55	81,4	81,5	88,3	88,1
M 10-10%	23,26	23,38	0,64	0,63	0,50	0,50	81,5	81,0	87,5	87,6
M 10-20%	23,42	22,91	0,54	0,52	0,42	0,42	79,1	80,1	84,7	86,3
M 10-30%	22,35	21,62	0,46	0,41	0,34	0,33	76,8	79,3	81,8	85,1
M 11-5%	23,41	23,43	0,64	0,65	0,52	0,51	81,6	82,3	88,8	88,9
M 11-10%	23,29	23,25	0,61	0,61	0,49	0,48	82,1	82,2	89,0	88,8
M 11-20%	23,64	23,49	0,51	0,52	0,42	0,42	81,3	81,7	87,4	88,0
M 11-30%	22,92	23,60	0,41	0,41	0,33	0,33	81,5	81,6	87,3	87,4
REDUC	23,93	23,67	0,45	0,48	0,37	0,38	83,6	82,5	90,1	89,6
Manguinhos	23,73	23,72	0,49	0,46	0,41	0,37	82,8	83,8	90,1	90,5
RECAP	23,82	24,28	0,53	0,57	0,42	0,45	82,4	82,2	89,4	89,3
RPBC	22,63	23,13	0,38	0,44	0,31	0,35	81,3	81,4	88,6	88,1
REVAP	23,97	24,28	0,47	0,50	0,38	0,40	82,2	81,7	88,8	88,5
REPLAN1	24,09	24,37	0,69	0,74	0,55	0,58	82,8	82,0	90,4	89,5
UFRJ 1	26,25	25,76	0,64	0,63	0,51	0,50	82,8	82,9	90,3	90,5
UFRJ 2	25,11	24,99	0,67	0,65	0,54	0,51	82,5	83,1	90,0	90,4
UFRJ 3	25,16	24,76	0,62	0,63	0,51	0,50	82,1	83,0	89,8	90,3
UFRJ 4	27,01	27,17	0,47	0,46	0,39	0,37	80,6	80,7	89,8	86,8
UFRJ 5	28,94	27,54	0,53	0,46	0,44	0,37	81,5	80,9	86,2	87,1
UFRJ 6	26,92	26,06	0,28	0,28	0,24	0,24	80,9	80,8	86,3	86,9
UFRJ 7	25,20	25,10	0,61	0,61	0,49	0,48	82,8	82,9	90,1	90,1
UFRJ 8	25,21	25,27	0,58	0,61	0,47	0,48	82,5	82,9	89,8	90,2
UFRJ 9	25,45	25,36	0,57	0,61	0,47	0,48	82,9	83,0	90,2	90,6
UFRJ 10	25,14	25,20	0,49	0,50	0,40	0,40	82,6	83,1	89,8	90,3

Tabela XI. Predição dos parâmetros Etanol, Benzeno, MON e IAD por RMN ¹H e MLR com os possíveis outliers (cont.).

Amostra	Etanol (v/v)		Benzeno (m/m)		Benzeno (v/v)		MON		IAD	
	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito
UFRJ 11	25,39	25,23	0,63	0,63	0,52	0,50	82,5	83,3	89,8	90,5
UFRJ 12	25,30	24,94	0,56	0,59	0,46	0,47	82,4	83,2	89,9	90,7
UFRJ 13	25,14	24,69	0,64	0,67	0,35	0,53	82,4	83,6	90,2	91,1
UFRJ 14	25,20	24,98	0,58	0,59	0,48	0,47	82,5	83,3	90,0	90,8
UFRJ 15	25,05	24,93	0,60	0,61	0,49	0,48	82,2	83,0	89,8	90,3
PD 1	21,17	21,33	0,51	0,52	0,41	0,42	82,2	82,3	89,3	89,3
PD 2	21,22	21,13	0,46	0,48	0,37	0,38	81,4	81,9	87,8	88,7
PD 3	21,30	21,87	0,32	0,35	0,25	0,29	85,6	86,1	91,9	92,1
PD 4	21,38	21,33	0,49	0,46	0,38	0,37	80,8	80,7	88,6	87,1
PD 5	20,78	20,90	0,56	0,59	0,45	0,47	82,1	82,4	89,0	89,3
PD 6	22,05	21,86	0,30	0,35	0,24	0,29	85,5	85,9	91,9	91,9
PD 7	20,37	20,72	0,61	0,61	0,50	0,48	82,2	81,7	89,2	88,6
PD 8	19,38	19,73	0,31	0,35	0,24	0,29	85,5	85,8	91,8	91,4
PD 9	20,21	19,88	0,61	0,61	0,49	0,48	82,8	83,1	89,5	89,3
PD 10	19,39	20,66	0,57	0,59	0,43	0,47	82,2	82,6	89,3	89,4
PD 11	21,30	21,36	0,49	0,52	0,40	0,42	81,8	82,2	88,9	89,2
PD 12	20,17	20,55	0,59	0,59	0,47	0,47	82,4	82,3	89,5	89,0
PD 13	20,90	21,37	0,56	0,57	0,45	0,45	82,3	82,4	89,4	89,5
PD 14	19,67	20,62	0,57	0,57	0,42	0,45	82,2	82,6	89,3	89,3
PD 15	20,90	20,02	0,31	0,33	0,26	0,27	85,7	85,8	91,9	91,6
PD 16	21,72	21,00	0,44	0,46	0,35	0,37	81,9	83,5	88,9	90,5
PD 17	21,19	20,77	0,72	0,76	0,57	0,60	82,1	82,5	89,0	89,2
PD 18	20,79	20,67	0,80	0,78	0,62	0,61	82,1	82,2	88,5	88,7
PD 19	21,37	21,35	1,00	1,02	0,79	0,79	84,0	84,2	91,1	91,7
PD 20	20,76	20,52	0,69	0,70	0,53	0,55	82,0	82,2	88,7	88,7
PD 21	22,34	23,04	0,74	0,76	0,56	0,60	83,7	83,5	90,9	90,8
PD 22	20,61	20,78	0,71	0,72	0,55	0,56	81,7	82,4	88,7	89,1
PD 23	21,43	21,29	0,76	0,74	0,60	0,58	82,1	82,7	88,7	89,4
PD 24	22,21	22,14	0,57	0,59	0,44	0,47	82,9	82,4	89,8	89,6
PD 25	20,38	20,72	0,75	0,74	0,58	0,58	82,3	82,6	88,9	89,1
PD 26	20,79	20,88	0,75	0,78	0,59	0,61	82,3	82,1	88,9	88,8
PD 27	21,19	21,89	0,74	0,74	0,58	0,58	82,2	82,7	88,9	89,5
PD 28	20,00	20,83	0,81	0,78	0,61	0,61	82,3	82,4	88,8	89,0
PD 29	21,39	21,11	0,78	0,74	0,62	0,58	82,2	82,5	88,8	89,2
PD 30	20,54	20,71	0,75	0,74	0,58	0,58	82,2	82,1	88,8	88,7
PD 31	20,42	20,22	0,55	0,57	0,44	0,45	83,4	83,3	90,5	90,3
PD 32	20,78	20,57	0,48	0,50	0,39	0,40	83,6	83,0	90,5	89,8
PD 33	21,04	20,86	0,45	0,48	0,36	0,38	83,0	82,7	89,8	89,8
PD 34	20,71	20,35	0,55	0,57	0,44	0,45	83,6	83,4	90,6	90,5
PD 35	20,32	19,94	0,55	0,57	0,44	0,45	83,7	83,2	90,6	90,1
PD 36	20,80	20,86	0,41	0,44	0,34	0,35	83,0	82,0	89,5	88,4
PD 37	21,13	21,38	0,29	0,31	0,26	0,25	83,4	81,6	88,0	87,1
PD 38	21,41	20,62	0,74	0,74	0,57	0,58	85,4	84,4	92,2	91,7
PD 39	20,22	20,48	0,75	0,76	0,58	0,60	85,4	84,1	92,2	91,2
PD 40	20,29	20,39	0,72	0,74	0,57	0,58	85,2	84,1	92,0	91,3
PD 41	22,65	22,08	0,75	0,78	0,61	0,61	85,1	84,2	92,1	91,8
N 1	24,94	24,80	0,59	0,57	0,46	0,45	82,5	83,2	89,8	90,2
N 2	25,10	25,30	0,66	0,63	0,51	0,50	83,0	83,3	90,1	90,4
N 3	25,21	25,21	0,65	0,61	0,51	0,48	82,8	82,9	89,9	89,8
N 4	24,39	25,15	0,56	0,57	0,44	0,45	82,9	83,6	90,2	90,9
N 5	24,58	24,98	0,56	0,57	0,43	0,45	82,9	83,3	90,3	90,5
N 6	25,57	25,92	0,58	0,57	0,46	0,45	83,0	83,8	90,5	90,9
N 7	24,84	25,13	0,58	0,57	0,45	0,45	82,7	82,6	89,8	89,4
N 8	25,05	25,74	0,57	0,58	0,44	0,46	83,1	83,8	90,5	91,0
N 9	24,80	25,06	0,57	0,57	0,45	0,46	83,0	82,8	90,1	89,6
N 10	25,48	25,35	0,57	0,57	0,45	0,45	83,8	84,4	91,0	91,8
N 11	25,42	25,10	0,63	0,60	0,49	0,47	83,0	83,5	90,3	90,4
N 12	24,71	25,17	0,55	0,53	0,42	0,42	82,9	82,6	89,6	89,4
N 13	23,87	24,33	0,56	0,57	0,43	0,45	83,0	82,9	89,6	89,6
N 14	25,24	25,49	0,68	0,63	0,53	0,50	83,1	83,6	89,9	90,4
N 15	25,15	25,27	0,69	0,64	0,54	0,51	83,2	83,1	90,0	90,0

Tabela XI. Predição dos parâmetros Etanol, Benzeno, MON e IAD por RMN ¹H e MLR com os possíveis outliers (cont.).

Amostra	Etanol (v/v)		Benzeno (m/m)		Benzeno (v/v)		MON		IAD	
	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito	Valor Real	Valor Predito
CO 1	24,34	24,27	0,56	0,53	0,45	0,42	83,2	82,5	89,6	88,9
CO 2	24,65	24,45	0,54	0,48	0,43	0,39	82,9	82,0	89,5	88,3
CO 3	24,70	24,24	0,56	0,48	0,45	0,39	82,6	82,5	89,0	88,9
CO 4	24,16	24,82	0,59	0,52	0,45	0,42	82,6	82,3	89,2	88,7
CO 5	24,64	24,22	0,52	0,50	0,42	0,40	82,2	82,0	89,1	88,4
CO 6	25,66	25,60	0,51	0,46	0,41	0,37	82,7	82,7	89,3	89,2
CO 7	25,96	25,84	0,51	0,48	0,42	0,39	82,9	83,1	89,4	89,7
CO 8	26,13	25,62	0,46	0,41	0,37	0,34	82,8	82,6	89,3	89,2
CO 9	25,33	25,52	0,46	0,46	0,37	0,37	83,4	82,6	89,6	89,2
CO 10	25,39	25,76	0,52	0,48	0,42	0,39	83,0	82,7	89,4	89,3
SD 1	25,85	25,70	0,45	0,46	0,36	0,37	82,5	83,4	89,6	90,7
SD 2	24,49	24,81	0,45	0,46	0,35	0,37	82,8	83,2	89,9	90,3
SD 3	24,36	24,77	0,46	0,49	0,36	0,39	82,5	83,1	89,7	90,2
SD 4	25,75	25,09	0,73	0,68	0,58	0,54	82,6	82,3	89,3	89,1
SD 5	24,30	24,28	0,49	0,46	0,39	0,37	82,5	82,3	88,8	88,7
SD 6	25,13	24,56	0,53	0,49	0,43	0,39	82,8	82,5	89,0	88,9
SD 7	24,84	25,22	0,55	0,51	0,43	0,40	82,9	82,9	89,1	89,3
SD 8	24,92	24,89	0,53	0,55	0,43	0,44	82,8	82,5	89,0	89,1
SD 9	24,91	25,34	0,51	0,48	0,40	0,39	82,6	82,8	89,0	89,3
SD 10	24,22	23,88	0,52	0,51	0,41	0,41	82,7	82,5	89,0	88,8
SD 11	23,92	24,04	0,54	0,48	0,43	0,38	82,8	82,4	88,9	88,8
SD 12	24,39	24,69	0,53	0,48	0,42	0,39	82,8	82,4	89,1	88,9
SD 13	23,26	23,79	0,58	0,55	0,44	0,44	81,9	81,7	88,8	88,1
SD 14	24,01	24,18	0,61	0,60	0,47	0,47	81,9	81,6	88,9	88,3
SD 15	23,83	24,25	0,54	0,51	0,42	0,40	81,9	81,8	88,8	88,3
SD 16	25,30	25,40	0,42	0,46	0,33	0,37	82,0	82,9	89,6	90,2
SD 17	25,24	25,08	0,43	0,42	0,34	0,34	82,1	82,6	89,5	89,7
SD 18	25,66	25,40	0,42	0,44	0,33	0,36	82,3	82,9	89,6	90,0
SD 19	24,17	24,35	0,46	0,46	0,36	0,37	82,2	82,7	89,5	89,9
SD 20	24,32	24,24	0,45	0,46	0,36	0,37	82,4	82,7	90,0	89,8
SD 21	27,72	24,39	0,46	0,46	0,37	0,37	82,5	82,7	89,9	89,8
ND 1	24,05	23,40	0,49	0,51	0,38	0,41	84,3	83,8	91,0	90,5
ND 2	23,64	23,89	0,50	0,53	0,38	0,42	84,2	83,5	91,0	90,5
ND 3	23,74	23,45	0,49	0,53	0,38	0,42	84,0	83,4	90,7	90,5
ND 4	24,18	24,09	0,46	0,51	0,37	0,41	84,0	83,4	90,9	90,1
ND 5	23,68	23,91	0,49	0,51	0,38	0,40	83,7	83,5	90,8	90,3
ND 6	23,52	24,16	0,48	0,50	0,38	0,40	83,8	83,7	90,8	90,4
ND 7	24,18	24,30	0,56	0,57	0,42	0,46	84,5	83,8	91,3	90,9
ND 8	25,06	24,55	0,52	0,53	0,40	0,42	84,2	83,8	91,1	90,9
ND 9	24,78	23,86	0,55	0,57	0,43	0,45	84,5	83,9	91,3	91,0
ND 10	25,76	25,06	0,53	0,53	0,41	0,42	84,2	83,6	90,9	90,7
ND 11	25,38	25,37	0,51	0,51	0,39	0,40	84,1	84,0	91,0	91,2
ND 12	25,69	26,00	0,53	0,55	0,42	0,43	84,5	84,3	91,4	91,5
ND 13	24,38	24,57	0,56	0,61	0,43	0,49	83,6	83,7	90,8	90,9
ND 14	24,05	24,33	0,56	0,59	0,44	0,47	84,0	83,7	90,9	90,8
ND 15	23,99	24,17	0,55	0,60	0,42	0,47	83,7	83,4	90,6	90,6
ND 16	24,74	24,55	0,53	0,55	0,41	0,44	84,2	83,4	90,9	90,7
ND 17	23,46	24,01	0,55	0,60	0,42	0,47	84,2	83,3	90,9	90,3
ND 18	24,05	24,23	0,48	0,53	0,37	0,42	82,9	83,1	90,2	90,2
S 1	24,51	25,17	0,74	0,73	0,57	0,57	82,4	82,5	89,6	89,4
S 2	24,42	24,69	0,75	0,71	0,57	0,56	82,1	81,9	89,5	88,7
S 3	24,75	25,00	0,75	0,70	0,58	0,55	82,5	82,5	90,3	89,4
S 4	25,27	25,37	0,61	0,60	0,48	0,47	83,3	82,9	90,0	89,5
S 5	25,13	25,67	0,61	0,61	0,49	0,48	83,2	82,9	90,0	89,4
S 6	24,76	24,76	0,67	0,64	0,52	0,50	83,2	83,0	90,1	89,5
S 7	25,13	24,64	0,76	0,73	0,59	0,57	82,6	82,2	89,6	89,2
S 9	24,52	25,07	0,76	0,70	0,58	0,55	82,4	82,6	89,5	89,5
REPLAN2	23,10	23,11	0,64	0,64	0,51	0,51	83,5	82,3	89,9	89,2
REPLAN3	22,97	22,98	0,61	0,62	0,49	0,49	83,7	82,0	90,0	88,6

Tabela XII. Predição dos resultados PONA, Benzeno, Etanol, MON e IAD por RMN ¹H e MLR sem os possíveis outliers.

Amostra	Parafina (m/m)	Olefina (m/m)	Naftênico (m/m)	Aromático (m/m)	Etanol (m/m)	Etanol (v/v)	Benzeno (m/m)	Benzeno (v/v)	MON	IAD
M	23,66	15,02	outlier	23,75	27,76	outlier	0,67	0,53	81,32	88,49
M1-5%	23,98	13,75	10,28	24,59	26,38	22,80	0,63	0,50	81,41	88,33
M1-10%	25,62	12,50	10,70	23,88	26,44	22,90	0,59	0,47	81,01	87,89
M1-20%	28,95	10,15	11,56	22,11	26,39	22,80	0,50	0,40	80,27	outlier
M1-30%	30,77	8,05	outlier	outlier	26,39	22,64	0,41	0,33	outlier	outlier
M2-5%	23,17	14,04	11,30	23,50	27,46	23,58	0,72	0,57	81,46	88,59
M2-10%	28,03	12,52	12,83	18,41	27,34	23,65	0,63	0,50	81,36	88,29
M2-20%	28,60	11,91	12,68	19,23	27,06	23,63	outlier	outlier	81,02	87,73
M2-30%	outlier	10,06	16,82	outlier	27,02	23,20	0,63	0,50	80,81	87,13
M3-5%	22,65	14,13	8,42	27,52	26,39	23,40	0,65	0,52	82,68	89,98
M3-10%	20,61	11,94	8,06	31,70	26,32	23,35	0,61	0,48	82,99	90,32
M3-15%	17,92	10,53	7,69	35,75	26,97	24,24	0,54	0,43	83,56	91,07
M3-20%	17,21	8,81	7,08	38,96	26,07	23,77	0,52	0,42	84,14	91,68
M4-5%	23,29	14,05	8,89	27,41	26,52	23,23	0,69	0,55	82,75	90,11
M4-10%	outlier	12,99	6,48	31,98	26,01	23,25	0,61	0,48	83,56	90,79
M4-15%	20,20	11,06	7,90	35,61	26,87	23,49	0,54	0,43	83,86	91,44
M4-20%	18,91	outlier	7,17	40,15	26,58	23,15	0,52	0,42	84,47	92,16
M5-5%	25,15	14,47	12,68	20,36	26,82	23,49	0,65	0,52	82,00	89,06
M5-10%	25,58	12,76	15,03	18,93	27,53	24,10	0,56	0,45	81,39	88,37
M5-20%	26,23	11,29	18,88	17,31	26,67	23,35	0,50	0,40	80,31	87,03
M5-30%	outlier	9,07	outlier	14,45	26,30	23,13	0,37	0,30	outlier	outlier
M6-5%	23,39	14,65	9,48	26,06	26,01	22,82	0,63	0,50	82,70	89,85
M6-10%	21,17	12,94	8,55	30,69	26,50	23,18	0,59	0,47	82,99	90,38
M6-15%	19,87	12,57	8,29	33,72	26,42	23,48	0,54	0,43	83,69	91,15
M6-20%	15,61	12,11	9,34	36,68	25,64	22,93	0,50	0,40	84,06	91,54
M7-5%	21,95	14,67	9,32	27,48	26,11	22,94	0,65	0,52	82,90	90,17
M7-10%	19,47	13,14	8,21	31,77	26,58	23,25	0,59	0,47	83,31	90,66
M7-15%	15,72	12,57	7,73	36,77	26,85	23,60	0,52	0,42	84,20	91,66
M7-20%	outlier	11,89	8,78	outlier	26,21	22,66	0,50	0,40	84,33	91,85
M8-5%	26,88	14,71	11,31	20,58	26,19	23,01	0,63	0,50	81,59	88,63
M8-10%	26,99	13,20	13,63	19,02	27,13	23,82	0,56	outlier	81,67	88,62
M8-15%	27,07	12,77	15,49	18,07	26,92	23,75	0,52	0,42	81,17	88,03
M8-20%	26,42	11,73	17,87	15,74	26,29	23,04	0,48	0,38	80,57	87,14
M9-5%	26,23	14,87	11,51	20,03	26,40	23,06	0,63	0,50	82,50	89,41
M9-10%	29,29	14,26	10,15	18,62	26,37	22,92	0,63	0,50	81,82	88,75
M9-20%	outlier	outlier	10,51	17,41	26,96	23,21	0,52	0,42	81,52	88,11
M9-30%	outlier	11,34	10,60	outlier	27,27	22,87	0,43	0,35	81,16	87,45
M10-5%	24,27	13,85	10,22	23,89	26,47	22,96	0,69	0,55	81,42	88,37
M10-10%	25,49	12,38	11,50	23,37	26,86	23,41	0,63	0,50	81,00	87,86
M10-20%	outlier	outlier	outlier	outlier	outlier	22,94	0,52	0,42	80,19	outlier
M10-30%	26,56	outlier	outlier	outlier	outlier	21,53	0,41	0,33	outlier	outlier
M11-5%	27,02	14,46	10,50	19,89	26,83	23,38	0,65	0,52	82,18	89,12
M11-10%	28,84	14,36	10,58	18,71	26,71	23,25	0,61	0,48	82,12	89,06
M11-20%	outlier	outlier	10,37	17,79	27,18	23,49	0,52	0,42	81,70	88,34
M11-30%	outlier	outlier	10,61	14,85	27,43	23,56	0,41	0,33	81,58	87,83
REDUC	22,78	17,77	9,39	22,74	27,63	23,65	0,48	0,38	82,47	89,59
Manguinhos	26,03	10,09	7,60	27,66	27,00	23,78	0,45	0,37	84,19	90,00
RECAP	25,48	19,63	6,98	18,22	28,03	24,28	0,56	0,45	82,35	89,51
RPBC	26,91	16,36	6,75	21,23	26,87	23,24	0,43	0,35	81,70	88,55
REVAP	26,84	16,34	outlier	17,18	28,39	24,27	0,50	0,40	81,99	88,81
REPLAN1	22,27	outlier	6,81	22,59	28,17	24,38	0,74	0,58	82,17	89,71
UFRJ 1	23,13	15,49	12,27	19,14	29,48	25,70	0,63	0,50	82,94	90,21
UFRJ 2	25,86	15,11	10,11	20,47	28,97	24,96	0,65	0,52	82,95	90,15
UFRJ 3	24,86	16,28	9,88	20,65	28,91	24,72	0,63	0,50	82,86	90,10
UFRJ 4	38,92	3,51	16,51	10,03	30,87	27,17	0,45	0,37	81,01	outlier
UFRJ 5	35,81	2,62	19,80	9,52	outlier	outlier	outlier	outlier	81,12	86,66
UFRJ 6	36,63	7,12	14,90	outlier	30,06	26,05	0,28	0,23	80,99	86,99
UFRJ 7	26,10	14,85	11,41	19,01	29,13	25,04	0,61	0,48	82,77	89,85
UFRJ 8	25,36	15,40	11,35	19,04	29,56	25,22	0,61	0,48	82,74	89,93
UFRJ 9	25,29	16,89	10,27	19,46	29,41	25,37	0,61	0,48	82,89	90,33
UFRJ 10	27,57	15,56	11,13	17,11	29,31	25,12	0,50	0,40	82,95	90,13
UFRJ 11	26,40	14,85	10,82	19,23	29,35	25,17	0,63	0,50	83,13	90,26

Tabela XII. Predição dos resultados PONA, Benzeno, Etanol, MON e IAD por RMN ^1H e MLR sem os possíveis outliers (cont.).

Amostra	Parafina (m/m)	Olefina (m/m)	Naftênico (m/m)	Aromático (m/m)	Etanol (m/m)	Etanol (v/v)	Benzeno (m/m)	Benzeno (v/v)	MON	IAD
UFRJ 12	22,50	18,02	11,01	19,07	28,82	24,86	0,59	0,47	83,12	90,47
UFRJ 13	23,53	17,83	9,53	21,33	28,78	24,65	0,67	outlier	83,40	90,86
UFRJ 14	24,72	17,22	10,12	19,94	29,13	24,94	0,59	0,47	83,15	90,52
UFRJ 15	25,51	16,93	8,41	20,23	28,76	24,92	0,61	0,48	82,98	90,17
PD 1	21,70	21,67	9,74	21,70	25,04	21,33	0,52	0,42	82,23	89,41
PD 2	26,53	16,91	10,95	20,68	24,92	21,19	0,48	0,38	82,14	88,50
PD 3	33,38	19,04	5,42	17,04	25,89	21,88	0,34	0,28	85,89	92,02
PD 4	28,18	14,20	14,48	18,10	25,19	21,35	0,45	0,37	80,77	outlier
PD 5	23,11	21,37	8,77	22,20	24,66	20,91	0,59	0,47	82,37	89,40
PD 6	outlier	18,78	6,42	16,14	outlier	21,88	0,34	0,28	85,59	91,75
PD 7	22,96	18,53	10,45	23,48	23,96	20,75	0,61	0,48	81,69	88,85
PD 8	outlier	outlier	5,38	16,22	23,77	19,76	0,34	0,28	85,55	91,45
PD 9	29,63	18,67	8,97	19,54	23,84	19,92	0,61	0,48	83,04	89,30
PD 10	24,73	21,01	8,44	21,79	24,39	outlier	0,59	0,47	82,58	89,54
PD 11	22,43	21,05	10,22	20,92	25,11	21,37	0,52	0,42	82,19	89,32
PD 12	25,29	18,89	9,65	22,22	24,02	20,60	0,59	0,47	82,30	89,17
PD 13	25,22	20,71	8,80	21,15	25,00	21,45	0,56	0,45	82,46	89,54
PD 14	24,43	20,54	8,82	22,01	24,34	20,62	0,56	0,45	82,53	89,39
PD 15	35,55	outlier	5,50	16,35	23,84	20,09	0,32	0,27	85,54	91,57
PD 16	24,62	outlier	10,13	31,10	24,44	21,05	0,45	0,37	outlier	outlier
PD 17	25,79	16,29	7,33	24,77	24,85	20,83	0,76	0,60	82,59	89,41
PD 18	28,84	11,75	9,57	25,07	24,33	20,74	0,78	0,62	82,29	88,74
PD 19	20,37	16,99	4,90	32,49	24,89	21,43	1,02	0,80	84,15	91,48
PD 20	27,97	13,41	9,81	24,29	24,20	20,57	0,69	0,55	82,25	88,82
PD 21	23,51	15,94	7,89	25,94	26,67	23,04	0,76	0,60	83,31	90,56
PD 22	26,27	15,36	8,75	24,52	24,71	20,84	0,72	0,57	82,44	89,25
PD 23	27,76	12,37	9,57	25,13	25,02	21,34	0,74	0,58	82,77	89,41
PD 24	22,62	19,79	8,99	22,53	26,03	22,15	0,59	0,47	82,42	89,56
PD 25	29,04	13,36	8,63	23,47	24,63	20,78	0,74	0,58	82,70	89,27
PD 26	27,70	14,63	8,60	23,97	24,43	20,96	0,78	0,62	82,29	88,93
PD 27	27,74	12,51	9,72	24,33	25,64	21,93	0,74	0,58	82,73	89,46
PD 28	28,65	12,62	9,24	24,58	24,58	20,90	0,78	0,62	82,47	89,04
PD 29	27,56	12,12	9,93	25,52	24,80	21,15	0,74	0,58	82,58	89,18
PD 30	28,67	13,44	9,21	23,67	24,25	20,79	0,74	0,58	82,25	88,86
PD 31	22,67	22,78	4,58	25,58	24,05	20,25	0,56	0,45	83,34	90,41
PD 32	23,40	20,48	6,32	25,84	24,02	20,60	0,50	0,40	82,96	90,06
PD 33	22,26	22,62	6,00	24,81	24,43	20,91	0,48	0,38	82,74	90,10
PD 34	21,62	22,45	4,52	27,08	24,26	20,40	0,56	0,45	83,44	90,64
PD 35	23,45	22,02	3,06	26,09	23,81	19,98	0,56	0,45	83,31	90,25
PD 36	27,14	14,83	8,71	25,35	24,14	20,93	0,43	0,35	82,09	88,72
PD 37	30,52	2,05	13,79	30,89	outlier	21,44	0,30	0,25	outlier	87,69
PD 38	22,90	18,29	3,89	31,42	24,53	20,71	0,74	0,58	84,29	91,54
PD 39	23,93	18,01	3,47	30,56	24,57	20,54	0,76	0,60	outlier	91,06
PD 40	21,47	18,44	4,80	31,09	24,10	20,44	0,74	0,58	84,08	91,24
PD 41	22,92	18,08	4,03	30,06	26,10	22,15	0,78	0,62	84,08	91,48
N 1	26,12	14,96	9,33	20,02	29,54	24,74	0,57	0,45	83,15	90,17
N 2	25,92	14,09	9,11	20,98	30,08	25,25	0,63	0,50	83,33	90,32
N 3	27,95	14,03	8,25	19,42	29,86	25,17	0,61	0,48	82,87	89,74
N 4	22,84	16,92	8,46	22,42	29,68	25,08	0,56	0,45	83,47	90,67
N 5	23,28	outlier	9,37	22,14	29,70	24,92	0,57	0,45	83,26	90,43
N 6	25,46	14,81	8,47	20,70	30,57	25,85	0,57	0,45	83,67	90,71
N 7	27,62	13,53	10,06	18,29	29,98	25,09	0,57	0,45	82,57	89,44
N 8	24,29	16,65	8,58	19,83	31,08	25,69	0,57	0,46	83,74	90,90
N 9	27,11	14,13	9,92	18,48	30,20	25,03	0,57	0,46	82,76	89,67
N 10	23,78	16,86	7,17	22,35	30,38	25,31	0,57	0,45	84,29	91,59
N 11	27,08	15,14	7,75	19,77	30,18	25,07	0,59	0,47	83,52	90,48
N 12	28,76	15,30	8,49	16,64	30,21	25,14	0,53	0,42	82,64	89,82
N 13	28,18	15,84	8,15	18,04	29,38	24,32	0,57	0,45	82,87	90,03
N 14	28,14	13,70	8,47	19,32	30,35	25,45	0,63	0,50	83,52	90,51
N 15	28,98	13,25	9,13	19,02	30,28	25,27	0,64	0,51	83,10	90,04
CO 1	30,82	9,73	12,35	16,69	29,52	24,24	0,53	0,42	82,60	89,05
CO 2	30,49	9,64	12,39	16,75	29,37	24,40	0,48	0,38	82,05	88,39

Tabela XII. Predição dos resultados PONA, Benzeno, Etanol, MON e IAD por RMN ^1H e MLR sem os possíveis *outliers* (cont.).

Amostra	Parafina (m/m)	Olefina (m/m)	Naftênico (m/m)	Aromático (m/m)	Etanol (m/m)	Etanol (v/v)	Benzeno (m/m)	Benzeno (v/v)	MON	IAD
CO 3	30,90	9,03	14,42	16,61	29,02	24,17	<i>outlier</i>	<i>outlier</i>	82,54	88,83
CO 4	30,15	9,50	13,81	16,75	29,39	24,73	<i>outlier</i>	0,42	82,31	88,68
CO 5	29,13	10,60	12,48	17,83	28,98	24,16	0,50	0,40	82,03	88,50
CO 6	29,60	9,19	14,41	16,52	30,43	25,51	0,46	0,37	82,64	89,00
CO 7	29,51	9,35	14,61	16,71	30,46	25,73	0,48	0,38	83,04	89,46
CO 8	28,67	10,25	14,23	16,99	30,11	25,50	0,41	0,33	82,57	88,96
CO 9	29,05	10,78	13,05	16,76	30,28	25,43	0,46	0,37	82,62	89,11
CO 10	29,81	8,70	13,57	17,35	30,56	25,69	0,48	0,38	82,73	89,13
SD 1	22,66	18,19	10,00	19,06	30,63	25,64	0,46	0,37	83,34	90,61
SD 2	23,73	17,04	9,13	20,56	29,43	24,76	0,46	0,37	83,23	90,35
SD 3	23,48	17,73	9,65	19,56	29,37	24,72	0,48	0,39	83,08	90,30
SD 4	27,98	12,50	13,40	16,29	29,97	25,01	0,68	0,54	82,30	89,05
SD 5	29,92	10,49	12,31	16,91	29,54	24,23	0,46	0,37	82,45	88,83
SD 6	30,94	9,23	13,52	16,54	29,70	24,52	0,49	0,39	82,54	88,89
SD 7	30,95	8,33	14,05	16,58	30,07	25,15	0,50	0,40	82,84	89,17
SD 8	28,71	9,01	14,52	18,22	30,13	24,86	0,55	0,44	82,51	89,04
SD 9	30,30	9,64	13,59	16,54	30,14	25,26	0,48	0,38	82,75	89,14
SD 10	30,68	10,33	13,38	16,58	28,89	23,83	0,51	0,40	82,45	88,79
SD 11	30,13	9,88	13,83	17,17	28,64	23,96	<i>outlier</i>	0,38	82,34	88,70
SD 12	30,18	10,37	13,43	16,78	29,38	24,63	0,48	0,39	82,36	88,85
SD 13	28,22	13,87	8,72	17,34	29,20	23,79	0,55	0,44	81,97	88,77
SD 14	26,26	13,85	9,72	18,98	29,42	24,19	0,59	0,47	81,81	88,86
SD 15	29,28	13,32	9,36	16,69	29,25	24,24	0,50	0,40	82,03	88,78
SD 16	23,19	18,41	10,36	18,04	30,44	25,32	0,46	0,37	82,83	90,22
SD 17	23,27	17,92	10,43	17,63	30,42	25,01	0,42	0,34	82,60	89,90
SD 18	24,04	17,24	10,56	17,56	30,62	25,33	0,44	0,35	82,84	90,12
SD 19	23,34	18,85	10,28	18,29	29,25	24,27	0,46	0,37	82,65	89,97
SD 20	23,96	17,89	10,74	18,22	29,10	24,16	0,46	0,37	82,67	89,91
SD 21	23,60	18,15	10,83	18,13	29,23	<i>outlier</i>	0,46	0,37	82,62	89,90
ND 1	24,31	15,72	<i>outlier</i>	23,61	28,82	23,38	0,51	0,40	83,92	90,42
ND 2	22,98	18,10	8,60	21,60	29,37	23,88	0,53	0,42	83,57	90,43
ND 3	21,96	21,86	6,03	20,56	28,59	23,42	0,53	0,42	83,49	90,62
ND 4	24,96	14,02	9,91	22,92	29,40	24,07	0,51	0,40	83,47	90,19
ND 5	24,13	15,60	8,91	22,70	29,23	23,89	0,50	0,40	83,59	90,39
ND 6	24,99	15,64	8,78	22,00	29,13	24,11	0,50	0,40	83,75	90,36
ND 7	23,30	18,10	6,30	22,25	29,93	24,29	0,57	0,45	83,87	91,03
ND 8	23,65	18,57	5,94	21,31	30,10	24,52	0,53	0,42	83,92	90,96
ND 9	23,78	18,01	6,11	22,22	29,40	23,85	0,57	0,45	83,99	91,01
ND 10	24,00	16,73	7,83	21,11	30,49	25,03	0,53	0,42	83,64	90,68
ND 11	23,93	17,30	8,54	20,78	<i>outlier</i>	25,31	0,50	0,40	83,97	91,03
ND 12	24,41	16,69	7,48	20,93	30,88	25,92	0,54	0,43	84,19	91,26
ND 13	23,02	19,73	6,25	20,47	29,93	24,54	0,61	0,49	83,71	90,87
ND 14	23,10	19,82	6,89	20,20	29,62	24,29	0,59	0,47	83,72	90,83
ND 15	22,79	18,91	8,24	20,67	29,60	24,15	0,59	0,47	83,50	90,69
ND 16	23,48	17,99	8,99	20,52	29,77	24,53	0,55	0,44	83,41	90,65
ND 17	23,96	18,00	8,20	20,32	29,31	23,98	0,59	0,47	83,34	90,40
ND 18	24,12	18,38	8,12	19,84	29,32	24,20	0,53	0,42	83,17	90,19
S 1	27,45	13,08	13,52	16,84	30,02	25,09	0,73	0,57	82,38	89,28
S 2	26,76	13,03	12,30	17,60	29,81	24,64	0,71	0,56	81,97	88,87
S 3	26,54	13,07	14,22	17,49	29,39	24,88	0,70	0,55	82,44	89,26
S 4	31,03	10,38	11,75	16,96	29,78	25,34	0,59	0,47	82,83	89,68
S 5	30,55	10,20	11,46	17,47	29,77	25,60	0,60	0,48	82,89	89,68
S 6	30,71	10,34	10,75	18,49	29,25	24,75	0,64	0,51	82,95	89,78
S 7	25,99	14,10	12,67	18,03	29,73	24,60	0,73	0,58	82,24	89,30
S 9	26,22	13,76	13,25	17,85	29,67	24,97	0,70	0,55	82,52	89,41
REPLAN2	28,35	13,00	13,53	17,39	28,07	23,06	0,64	0,51	82,23	89,10
REPLAN3	29,87	<i>outlier</i>	13,76	16,07	<i>outlier</i>	22,93	0,62	0,49	<i>outlier</i>	88,63

Anexo 6: Equações dos Modelos Desenvolvidos por MLR sem os possíveis outliers.

- Para %m/m de Parafinas

R* = 0,9502;

SEE** = 1,21;

Outliers*:** M 2-30%, M 4-10%, M 5-30%, M 7-20%, M 9-20%, M 9-30%, M 10-20%, M 11-20%, M 11-30%, PD 6 e PD 8.

[%P] = 66,43 - 653,83(I_{1,80-1,90}) - 400,92(I_{1,90-2,10}) - 192,21(I_{2,10-2,50}) + 445,88(I_{2,70-3,00}) - 165,52(I_{3,50-4,00}) + 971,41(I_{4,50-4,80}) + 1203,08(I_{4,80-5,05}) - 889,48(I_{5,55-6,50})

- Para %m/m de Olefinas

R = 0,9869;

SEE = 0,64;

Outliers: M 4-20%, M 9-20%, M 10-20%, M 10-30%, M 11-20%, M 11-30%, REPLAM 1, PD 12, PD 34, PD 41, N 5 e REPLAN 3.

[%O] = 48,16 - 90,41(I_{1,00-1,45}) - 76,62(I_{1,45-1,80}) + 314,72(I_{1,90-2,10}) - 30,07(I_{2,10-2,50}) - 1205,55(I_{4,50-4,80}) + 1796,58(I_{5,05-5,25}) - 94,34(I_{6,50-8,00})

- Para %m/m Naftênicos

R = 0,9380;

SEE = 1,11;

Outliers: M, M 1-30%, M 5-30%, M 10-20%, M 10-30%, REVAP e ND 1.

[%N] = -28,82 + 61,21(I_{1,00-1,45}) + 140,81(I_{1,45-1,80}) + 628,39(I_{1,80-1,90}) - 324,26(I_{2,70-3,00}) + 1069,38(I_{4,50-4,80}) - 1289,15(I_{4,80-5,05}) - 2098,89(I_{5,05-5,25}) + 779,20(I_{5,55-6,50})

- Para %m/m Aromáticos

R = 0,9945;

SEE = 0,56;

Outliers: M 1-30%, M 2-30%, M 7-20%, M 9-30%, M 10-20%, M 10-30% e UFRJ 6.

[%A] = 7,34 - 100,39(I_{1,80-1,90}) + 157,38(I_{2,10-2,50}) + 265,12(I_{2,50-2,70}) - 68,43(I_{3,50-4,00}) - 776,06(I_{4,50-4,80}) + 564,86(I_{4,80-5,05}) + 632,16(I_{5,05-5,25}) - 407,09(I_{5,25-5,55}) + 143,24(I_{6,50-8,00})

- Para %m/m de Etanol

R = 0,9737;

SEE = 0,40;

Outliers: M 10-20%, M 11-20%, UFRJ 5, PD 7, PD 32, ND 11 e REPLAN 3

[%E] = 15,49 - 13,99(I_{0,50-1,00}) - 20,32(I_{1,45-1,80}) - 122,54(I_{1,80-1,90}) + 208,30(I_{1,90-2,10}) - 278,52(I_{2,70-3,00}) + 279,67(I_{3,50-4,00}) - 644,22(I_{4,80-5,05}) - 397,96(I_{5,25-5,55}) + 375,12(I_{5,55-6,50}) - 54,09(I_{6,50-8,00})

- Para %v/v de Etanol

R = 0,9751;

SEE = 0,38;

Outliers: M, UFRJ 5, PD36 e SD 21.

[%v E] = 51,98 - 55,91(I_{0,50-1,00}) - 42,85(I_{1,00-1,45}) - 42,23(I_{1,45-1,80}) - 178,78(I_{1,80-1,90}) - 42,25(I_{2,10-2,50}) - 88,97(I_{2,50-2,70}) + 234,68(I_{3,50-4,00}) - 586,76(I_{4,50-4,80}) - 529,45(I_{4,80-5,05}) + 183,80(I_{5,55-6,50}) - 80,65(I_{6,50-8,00})

- Para %m/m de Benzeno

R = 0,9694;

SEE = 0,03;

Outliers: M 2-20%, UFRJ 5, CO 3, CO 4 e SD 11.

[%B] = 0,017 + 217,650(I_{7,35-7,37})

- Para %v/v de Benzeno

R = 0,9631;

SEE = 0,02;

Outliers: M 2-20%, M 8-10%, UFRJ 5, UFRJ 13 e CO 3.

[%v B] = 0,031 + 167,01(I_{7,35-7,37})

- Para o parâmetro MON

R=0,9055;

SEE=0,48;

Outliers: M 1-30%, M 5-30%, M 10-30%, PD 7, PD 9, PD 12 e REPLAN 3.

[MON] = 91,24 + 12,30(I_{0,50-1,00}) - 45,22(I_{1,00-1,45}) - 31,02(I_{1,45-1,80}) + 89,67(I_{2,50-2,70}) + 98,05(I_{3,50-4,00}) + 879,53(I_{4,80-5,05}) - 229,46(I_{5,25-5,55}) - 243,59(I_{5,55-6,50})

- Para o parâmetro IAD

R = 0,9319;

SEE = 0,44;

Outliers: M 1-20%, M 1-30%, M 5-30%, M 10-20%, M 10-30%, UFRJ 4, PD 12 e PD 30.

[IAD] = 97,15 + 8,57(I_{0,50-1,00}) - 49,26(I_{1,00-1,45}) - 32,82(I_{1,45-1,80}) + 106,29(I_{2,50-2,70}) + 127,11(I_{3,50-4,00}) + 390,45(I_{4,80-5,05}) - 188,02(I_{5,55-6,50})

***R:** Coeficiente de Correlação Múltiplo.

$$R = \frac{\text{covar}XY}{(\text{stdev}X)(\text{stdev}Y)}, \text{ onde: } \text{cov ar} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n} \quad \text{e} \quad \text{stdev} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

****SEE:** Erro Padrão Estimado.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (x_i - y_i)^2}{n - df}}$$

onde:

n é o número de amostras;

x_i é o valor real obtido por CG-DIC ou Motor CFR;

y_i é o previsto pelo modelo usando RMN ^1H e MLR;

df é o graus de liberdade usado no ajuste da equação.

*****Outliers:** *Resíduo Padrão* $> 2*stdev$, **onde:** *stdev* é o desvio padrão.

ANEXO 7: Resultado da Validação e Calibração por PLS.

Tabela XIII. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro parafinas por PLS.

Amostra	Parafinas (m/m)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	23,52	23,40	23,38	UFRJ 10	28,34	28,90	28,82	N 15	29,49	30,18	30,18
M 1-5%	24,70	26,32	26,14	UFRJ 11	27,40	27,93	27,86	CO 1	30,57	29,48	29,59
M 1-20%	28,02	28,91	28,72	UFRJ 12	24,48	25,42	25,29	CO 2	29,18	28,69	28,72
M 1-30%	30,26	32,46	32,10	UFRJ 14	24,96	25,11	25,06	CO 3	30,74	30,54	30,55
M 2-5%	24,62	24,77	24,68	PD 1	21,99	21,77	21,74	CO 5	28,41	28,55	28,44
M 2-20%	28,74	28,68	28,56	PD 3	30,22	29,63	30,11	CO 6	28,99	29,79	29,74
M 2-30%	32,59	31,26	31,31	PD 4	26,09	27,18	26,93	CO 7	29,35	30,57	30,45
M 3-5%	22,33	23,54	23,28	PD 5	23,86	23,35	23,40	CO 8	27,18	28,95	28,71
M 3-10%	20,32	21,56	20,83	PD 6	30,85	31,52	31,94	CO 10	30,21	30,20	30,22
M 3-20%	16,37	16,42	14,65	PD 7	25,64	23,36	23,67	SD 3	23,43	23,87	23,78
M 4-5%	22,61	24,16	23,95	PD 8	32,18	31,17	31,82	SD 4	25,41	26,43	26,29
M 4-10%	19,73	23,06	22,20	PD 9	29,54	28,21	28,54	SD 5	29,12	28,56	28,59
M 4-20%	14,92	19,02	16,31	PD 11	22,83	23,05	22,97	SD 6	29,76	30,25	30,22
M 5-5%	25,29	25,36	25,30	PD 12	26,91	25,25	25,58	SD 7	30,68	30,47	30,50
M 5-20%	24,02	24,06	23,65	PD 14	24,69	24,37	24,42	SD 9	29,40	29,97	29,91
M 5-30%	24,20	25,01	24,06	PD 15	32,58	31,12	31,89	SD 10	29,49	29,82	29,78
M 6-5%	23,48	25,85	25,58	PD 16	22,90	25,24	24,39	SD 11	29,80	29,41	29,45
M 6-10%	21,09	24,26	23,73	PD 17	26,51	26,99	26,95	SD 12	28,89	29,13	29,10
M 6-20%	16,75	17,99	17,38	PD 19	20,07	18,15	18,57	SD 13	29,65	28,13	28,41
M 7-10%	21,61	23,80	23,44	PD 20	28,39	28,40	28,43	SD 14	29,07	28,77	28,77
M 7-15%	18,25	17,22	17,28	PD 21	22,65	22,15	22,28	SD 15	29,00	29,45	29,39
M 7-20%	16,88	13,52	14,07	PD 23	28,76	29,29	29,27	SD 18	22,58	23,27	23,17
M 8-5%	26,20	26,92	26,81	PD 24	21,24	21,05	21,01	SD 19	22,14	21,67	21,62
M 8-15%	26,31	25,91	25,82	PD 25	29,69	29,61	29,68	SD 20	23,15	22,73	22,69
M 8-20%	27,20	27,13	26,91	PD 27	28,69	27,81	27,95	SD 21	22,47	22,00	21,94
M 9-5%	28,89	28,67	28,72	PD 28	29,55	29,26	29,33	ND 1	24,23	23,60	23,50
M 9-10%	31,50	30,70	30,77	PD 29	28,47	28,11	28,19	ND 2	23,29	23,39	23,22
M 9-30%	40,72	35,65	37,00	PD 30	29,49	28,17	28,37	ND 3	21,48	21,85	21,78
M 10-5%	24,68	26,47	26,29	PD 31	22,05	21,14	21,32	ND 4	24,90	24,76	24,51
M 10-20%	25,94	28,78	28,48	PD 33	21,05	21,31	21,28	ND 7	24,26	23,70	23,82
M 10-30%	26,74	29,86	29,32	PD 34	21,87	21,06	21,26	ND 8	23,64	23,68	23,72
M 11-5%	28,84	28,22	28,33	PD 35	21,68	20,45	20,84	ND 9	24,15	23,70	23,76
M 11-20%	35,52	32,93	33,43	PD 37	31,62	28,35	29,68	ND 10	24,75	24,96	24,96
M 11-30%	41,45	35,18	37,57	PD 38	22,05	19,42	20,18	ND 11	23,91	24,47	24,43
REDUC	23,58	24,74	24,65	PD 39	22,91	20,67	21,49	ND 12	24,50	24,22	24,28
Manguinhos	25,79	27,88	27,47	PD 40	22,76	18,16	19,36	ND 15	24,45	24,11	24,14
RECAP	25,23	25,84	25,70	N 1	27,01	27,67	27,65	ND 16	24,22	24,67	24,63
RPBC	27,59	27,42	27,67	N 2	27,41	27,68	27,82	ND 17	25,33	24,41	24,50
REVAP	25,85	25,35	25,22	N 4	23,30	23,46	23,47	ND 18	24,40	24,36	24,35
REPLAN1	20,01	19,47	19,65	N 5	23,64	23,95	23,94	S 1	25,41	25,85	25,66
UFRJ 1	25,04	26,46	26,25	N 6	25,81	26,49	26,48	S 2	24,95	25,37	25,22
UFRJ 3	25,40	25,93	25,88	N 7	28,29	29,11	29,07	S 4	31,07	31,20	31,23
UFRJ 4	41,16	39,27	40,15	N 9	27,69	28,58	28,55	S 5	30,57	30,36	30,43
UFRJ 5	36,39	38,08	37,89	N 10	23,62	23,75	23,82	S 6	31,07	31,26	31,31
UFRJ 6	38,80	35,13	36,44	N 11	27,47	28,34	28,34	S 7	24,88	25,89	25,71
UFRJ 8	25,79	26,10	26,03	N 12	28,79	30,34	30,28	REPLAN2	28,51	27,02	27,08
UFRJ 9	25,22	25,68	25,61	N 14	29,26	30,01	30,01	REPLAN3	29,94	29,00	29,03

Tabela XIV. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro olefinas por PLS.

Amostra	Olefinas (m/m)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	14,91	16,45	15,70	UFRJ 10	15,45	14,48	14,75	N 15	13,21	12,23	12,28
M 1-5%	13,20	13,97	13,80	UFRJ 11	14,78	14,97	14,96	CO 1	9,49	10,09	9,97
M 1-20%	11,42	10,86	10,78	UFRJ 12	17,95	17,20	17,34	CO 2	10,51	11,06	10,99
M 1-30%	9,74	8,28	8,43	UFRJ 14	17,43	16,85	16,88	CO 3	8,68	8,87	8,81
M 2-5%	12,67	14,08	13,72	PD 1	21,10	18,84	19,18	CO 5	11,40	11,40	11,26
M 2-20%	11,03	12,81	12,38	PD 3	21,00	20,78	21,24	CO 6	9,34	9,92	9,79
M 2-30%	8,85	9,10	9,16	PD 4	14,17	13,71	13,80	CO 7	8,92	9,29	9,04
M 3-5%	13,35	16,57	15,87	PD 5	20,93	20,11	20,30	CO 8	10,44	11,49	11,19
M 3-10%	12,04	11,84	11,72	PD 6	20,32	20,66	21,15	CO 10	8,68	9,29	9,19
M 3-20%	10,71	11,70	10,46	PD 7	18,56	17,13	17,57	SD 3	18,30	19,19	19,20
M 4-5%	13,60	15,76	15,32	PD 8	22,02	21,68	22,23	SD 4	12,46	13,63	13,48
M 4-10%	12,41	13,66	13,32	PD 9	19,01	19,27	19,46	SD 5	10,46	10,99	10,92
M 4-20%	11,86	12,87	12,32	PD 11	20,55	18,55	18,92	SD 6	8,93	10,05	9,89
M 5-5%	14,49	14,54	14,47	PD 12	19,14	18,44	18,94	SD 7	7,91	9,03	8,79
M 5-20%	11,29	13,07	12,44	PD 14	19,79	20,35	20,35	SD 9	9,22	9,81	9,67
M 5-30%	9,13	11,61	10,39	PD 15	22,03	20,60	21,51	SD 10	10,20	10,31	10,24
M 6-5%	14,41	15,74	15,60	PD 16	12,05	11,96	11,96	SD 11	9,79	9,11	9,12
M 6-10%	12,79	14,60	14,19	PD 17	15,87	15,54	15,82	SD 12	10,51	10,28	10,28
M 6-20%	11,25	9,94	10,18	PD 19	16,77	14,88	15,35	SD 13	14,23	14,35	14,73
M 7-10%	13,32	15,87	15,25	PD 20	13,53	13,67	13,68	SD 14	14,17	13,81	14,15
M 7-15%	12,44	11,49	11,72	PD 21	16,57	16,85	16,59	SD 15	14,02	11,98	12,33
M 7-20%	11,50	10,22	10,22	PD 23	11,76	12,83	12,71	SD 18	17,50	17,35	17,41
M 8-5%	14,82	14,15	14,14	PD 24	19,55	18,98	19,09	SD 19	19,52	19,41	19,55
M 8-15%	12,87	13,93	13,72	PD 25	12,94	13,61	13,62	SD 20	18,32	18,69	18,74
M 8-20%	11,80	12,27	12,18	PD 27	12,39	12,05	12,02	SD 21	18,99	19,05	19,16
M 9-5%	15,10	14,75	14,77	PD 28	11,98	12,34	12,29	ND 1	15,03	15,75	15,64
M 9-10%	13,94	13,27	13,31	PD 29	11,43	12,58	12,37	ND 2	18,08	16,78	17,16
M 9-30%	10,39	8,07	8,97	PD 30	13,00	12,04	12,20	ND 3	22,22	20,25	20,63
M 10-5%	13,56	14,53	14,30	PD 31	22,76	21,20	21,51	ND 4	13,53	13,94	13,80
M 10-20%	12,14	12,76	12,58	PD 33	22,85	20,03	20,72	ND 7	17,48	18,96	18,76
M 10-30%	10,42	11,24	11,01	PD 34	22,08	21,25	21,55	ND 8	18,26	18,79	18,74
M 11-5%	15,22	14,23	14,31	PD 35	22,37	20,10	21,00	ND 9	17,66	18,00	17,94
M 11-20%	11,30	12,78	12,63	PD 37	1,99	0,00	1,48	ND 10	16,24	17,14	17,06
M 11-30%	9,47	9,28	9,89	PD 38	17,11	17,33	17,17	ND 11	17,10	16,56	16,60
REDUC	17,10	16,66	16,67	PD 39	17,24	19,48	18,79	ND 12	16,52	18,12	17,91
Mangueiros	12,12	12,96	12,82	PD 40	17,82	15,81	16,28	ND 15	18,81	18,51	18,59
RECAP	19,11	17,65	18,11	N 1	15,74	14,57	14,62	ND 16	17,98	18,21	18,25
RPBC	16,85	17,17	17,11	N 2	14,78	14,35	14,18	ND 17	18,11	18,29	18,38
REVAP	16,92	16,08	16,51	N 4	18,23	18,59	18,46	ND 18	18,38	17,81	17,91
REPLAN1	20,65	21,04	20,49	N 5	17,72	17,74	17,62	S 1	13,32	14,06	13,91
UFRJ 1	15,19	16,37	16,26	N 6	15,09	16,14	15,93	S 2	13,82	14,00	13,90
UFRJ 3	16,59	16,85	16,79	N 7	14,04	13,00	13,06	S 4	9,34	10,77	10,43
UFRJ 4	2,16	1,35	1,77	N 9	14,50	14,14	14,14	S 5	9,68	10,95	10,61
UFRJ 5	2,35	1,68	1,53	N 10	17,07	18,52	18,16	S 6	9,53	10,55	10,22
UFRJ 6	6,19	3,90	4,81	N 11	14,97	14,79	14,74	S 7	14,34	14,25	14,20
UFRJ 8	15,87	15,55	15,60	N 12	15,19	13,02	13,31	REPLAN2	14,65	11,74	12,05
UFRJ 9	16,73	17,07	17,04	N 14	13,36	13,08	13,04	REPLAN3	13,87	11,43	11,72

Tabela XV. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro naftênicos por PLS.

Amostra	Naftênicos (m/m)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	11,00	10,46	10,77	UFRJ 10	9,95	12,29	11,82	N 15	7,25	6,96	6,97
M 1-5%	10,74	10,02	10,14	UFRJ 11	9,57	10,44	10,37	CO 1	14,37	14,52	14,61
M 1-20%	9,42	10,22	10,08	UFRJ 12	9,08	9,16	9,12	CO 2	14,29	14,15	14,25
M 1-30%	8,79	10,24	9,93	UFRJ 14	9,07	10,02	9,96	CO 3	15,15	14,77	14,85
M 2-5%	12,36	11,55	11,77	PD 1	10,84	10,58	10,66	CO 5	13,89	14,75	14,88
M 2-20%	14,36	11,81	12,47	PD 3	5,14	5,23	4,93	CO 6	14,61	13,49	13,60
M 2-30%	17,05	17,32	17,25	PD 4	14,88	15,09	15,16	CO 7	14,73	13,67	13,82
M 3-5%	9,75	7,46	7,85	PD 5	9,31	9,21	9,22	CO 8	14,68	12,80	13,07
M 3-10%	8,91	6,85	7,63	PD 6	5,33	4,97	4,54	CO 10	13,73	13,37	13,40
M 3-20%	7,40	7,76	7,34	PD 7	9,47	9,81	9,70	SD 3	7,86	8,41	8,28
M 4-5%	9,73	8,44	8,65	PD 8	5,13	5,23	4,87	SD 4	14,99	13,96	14,10
M 4-10%	8,70	6,46	6,98	PD 9	9,55	9,09	9,22	SD 5	14,69	14,18	14,28
M 4-20%	7,44	6,57	6,71	PD 11	11,45	11,48	11,53	SD 6	14,91	14,18	14,28
M 5-5%	12,90	12,90	12,96	PD 12	9,05	9,21	9,05	SD 7	15,07	14,68	14,77
M 5-20%	21,44	19,81	20,48	PD 14	8,66	8,62	8,62	SD 9	14,82	14,54	14,62
M 5-30%	26,61	21,03	23,17	PD 15	4,99	4,95	4,57	SD 10	14,83	14,14	14,26
M 6-5%	9,56	7,83	8,11	PD 16	8,46	8,39	8,39	SD 11	15,05	15,17	15,34
M 6-10%	8,80	7,56	7,93	PD 17	8,29	9,05	8,85	SD 12	14,33	14,21	14,22
M 6-20%	7,51	10,12	9,63	PD 19	5,45	6,70	6,35	SD 13	9,33	9,85	9,82
M 7-10%	8,53	5,58	6,50	PD 20	9,24	8,79	8,83	SD 14	8,85	10,04	9,82
M 7-15%	7,97	8,43	8,64	PD 21	7,39	8,33	8,16	SD 15	10,77	11,56	11,45
M 7-20%	6,95	8,40	8,22	PD 23	9,25	8,02	8,18	SD 18	10,45	10,87	10,80
M 8-5%	12,25	12,12	12,27	PD 24	11,16	11,55	11,55	SD 19	9,93	9,80	9,81
M 8-15%	16,22	16,70	16,66	PD 25	9,57	8,78	8,88	SD 20	10,52	9,88	9,95
M 8-20%	18,19	18,81	18,75	PD 27	9,44	9,67	9,65	SD 21	10,05	9,78	9,82
M 9-5%	9,79	9,42	9,47	PD 28	9,48	9,32	9,35	ND 1	5,01	9,29	8,03
M 9-10%	9,62	9,56	9,57	PD 29	9,43	8,12	8,32	ND 2	7,99	8,67	8,54
M 9-30%	8,86	13,05	11,53	PD 30	9,49	10,74	10,52	ND 3	6,25	7,25	7,09
M 10-5%	10,71	10,12	10,24	PD 31	5,84	6,74	6,55	ND 4	9,50	9,44	9,54
M 10-20%	9,14	10,21	10,08	PD 33	6,14	7,38	7,05	ND 7	6,75	6,23	6,27
M 10-30%	8,50	11,69	10,99	PD 34	5,58	6,37	6,12	ND 8	6,74	6,63	6,61
M 11-5%	9,52	9,05	9,16	PD 35	5,40	8,95	7,84	ND 9	6,69	6,51	6,48
M 11-20%	8,95	8,75	8,64	PD 37	12,97	11,35	13,68	ND 10	7,24	7,12	7,11
M 11-30%	8,02	10,15	8,37	PD 38	4,97	5,01	4,93	ND 11	7,06	7,90	7,70
REDUC	9,53	9,91	9,91	PD 39	4,83	4,78	4,66	ND 12	6,97	5,91	6,01
Manguinhos	7,35	7,02	6,87	PD 40	5,06	8,30	7,41	ND 15	7,55	7,03	7,06
RECAP	8,73	9,89	9,70	N 1	7,72	7,59	7,59	ND 16	7,38	7,12	7,12
RPBC	8,26	6,30	6,60	N 2	7,31	7,95	7,93	ND 17	7,69	6,71	6,76
REVAP	12,65	14,02	13,87	N 4	7,07	6,61	6,66	ND 18	8,20	8,08	8,06
REPLAN1	9,03	7,89	8,32	N 5	6,97	6,46	6,52	S 1	14,49	14,41	14,54
UFRJ 1	9,84	10,01	9,97	N 6	7,68	7,22	7,26	S 2	14,37	14,39	14,51
UFRJ 3	9,23	9,33	9,36	N 7	9,43	9,96	9,92	S 4	13,18	11,31	11,65
UFRJ 4	16,42	15,64	15,62	N 9	9,10	9,06	9,06	S 5	12,84	12,04	12,27
UFRJ 5	17,86	16,19	16,84	N 10	6,34	5,04	5,21	S 6	12,02	10,72	11,00
UFRJ 6	14,51	17,71	16,24	N 11	7,05	6,05	6,11	S 7	13,02	13,58	13,63
UFRJ 8	10,53	11,75	11,61	N 12	7,68	8,73	8,45	REPLAN2	12,59	14,49	14,39
UFRJ 9	9,29	9,76	9,73	N 14	7,17	6,56	6,60	REPLAN3	13,61	14,73	14,69

Tabela XVI. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro aromáticos por PLS.

Amostra	Aromáticos (m/m)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	23,31	22,19	22,36	UFRJ 10	16,99	16,40	16,49	N 15	19,75	19,61	19,61
M 1-5%	24,71	24,59	24,59	UFRJ 11	19,08	18,39	18,46	CO 1	16,91	17,14	17,14
M 1-20%	23,89	22,44	22,87	UFRJ 12	19,45	19,12	19,13	CO 2	17,06	17,51	17,48
M 1-30%	24,02	22,10	22,63	UFRJ 14	19,67	19,33	19,36	CO 3	16,72	16,96	16,97
M 2-5%	23,73	23,40	23,45	PD 1	21,35	22,07	21,92	CO 5	17,43	16,86	16,83
M 2-20%	19,00	19,91	19,74	PD 3	17,37	17,25	17,00	CO 6	16,61	16,83	16,86
M 2-30%	14,87	16,42	16,15	PD 4	19,09	17,45	17,69	CO 7	16,58	16,25	16,41
M 3-5%	27,80	27,98	28,05	PD 5	21,65	21,63	21,57	CO 8	16,91	16,79	16,90
M 3-10%	32,14	34,13	33,76	PD 6	16,54	16,87	16,46	CO 10	17,15	17,36	17,39
M 3-20%	39,43	37,55	39,95	PD 7	23,11	25,39	24,99	SD 3	20,46	19,60	19,73
M 4-5%	27,46	27,15	27,26	PD 8	16,54	16,28	16,02	SD 4	16,92	17,02	17,04
M 4-10%	32,23	32,42	32,62	PD 9	18,51	18,04	17,90	SD 5	16,95	17,44	17,41
M 4-20%	39,25	34,95	38,09	PD 11	20,37	20,75	20,59	SD 6	16,78	16,79	16,82
M 5-5%	20,05	19,96	19,96	PD 12	21,46	23,81	23,21	SD 7	16,78	17,03	17,06
M 5-20%	16,71	16,72	16,88	PD 14	22,06	21,27	21,32	SD 9	16,88	16,93	16,97
M 5-30%	13,84	13,44	13,75	PD 15	16,04	16,91	16,40	SD 10	16,83	16,68	16,75
M 6-5%	26,22	26,98	26,81	PD 16	31,19	30,37	31,08	SD 11	17,03	17,27	17,33
M 6-10%	30,94	29,28	29,62	PD 17	24,64	25,24	25,15	SD 12	17,01	17,21	17,24
M 6-20%	38,33	35,41	36,22	PD 19	32,75	34,21	33,74	SD 13	17,82	19,60	18,94
M 7-10%	30,59	30,84	30,59	PD 20	24,15	24,46	24,42	SD 14	18,61	18,91	18,86
M 7-15%	35,26	36,83	35,76	PD 21	26,20	26,26	26,32	SD 15	17,12	18,33	18,23
M 7-20%	38,89	40,86	39,86	PD 23	25,05	25,62	25,56	SD 18	18,45	18,89	18,87
M 8-5%	20,19	20,14	20,10	PD 24	22,21	22,89	22,73	SD 19	18,91	19,88	19,78
M 8-15%	17,57	16,11	16,37	PD 25	23,66	24,16	24,08	SD 20	18,55	19,70	19,58
M 8-20%	16,04	15,19	15,40	PD 27	24,28	24,51	24,50	SD 21	19,00	19,94	19,84
M 9-5%	19,55	19,71	19,65	PD 28	24,80	24,49	24,52	ND 1	23,68	23,65	23,89
M 9-10%	18,32	18,19	18,19	PD 29	25,71	26,60	26,52	ND 2	21,53	21,78	21,84
M 9-30%	13,13	13,99	13,69	PD 30	23,80	23,72	23,74	ND 3	20,56	20,58	20,57
M 10-5%	24,23	22,64	22,82	PD 31	25,52	25,78	25,74	ND 4	23,58	22,83	23,30
M 10-20%	24,04	20,63	21,12	PD 33	25,35	26,07	25,95	ND 7	21,53	20,71	20,81
M 10-30%	25,13	19,50	20,80	PD 34	26,37	26,69	26,61	ND 8	20,91	20,35	20,41
M 11-5%	19,38	20,77	20,52	PD 35	26,76	26,37	26,39	ND 9	21,80	20,62	20,79
M 11-20%	17,01	17,79	17,60	PD 37	30,41	33,11	31,29	ND 10	20,61	20,23	20,28
M 11-30%	13,88	16,07	15,29	PD 38	31,57	31,70	31,50	ND 11	20,37	20,07	20,18
REDUC	22,13	21,78	21,78	PD 39	30,89	29,03	29,38	ND 12	21,14	20,75	20,82
Manguinhos	27,93	26,79	27,36	PD 40	30,56	31,15	30,85	ND 15	19,85	20,44	20,39
RECAP	18,86	18,87	18,70	N 1	19,51	20,19	20,13	ND 16	20,17	20,05	20,06
RPBC	20,57	20,67	20,41	N 2	20,23	20,36	20,08	ND 17	19,85	21,15	21,01
REVAP	16,79	17,22	16,89	N 4	21,96	22,26	22,20	ND 18	19,47	19,84	19,82
REPLAN1	22,38	23,37	22,94	N 5	21,95	21,71	21,73	S 1	16,95	17,27	17,23
UFRJ 1	19,46	18,37	18,50	N 6	20,69	19,87	19,95	S 2	17,33	17,35	17,30
UFRJ 3	20,06	19,91	19,90	N 7	18,37	18,37	18,37	S 4	16,52	17,44	17,26
UFRJ 4	9,30	10,53	9,97	N 9	18,76	19,03	19,00	S 5	17,09	17,26	17,17
UFRJ 5	10,38	10,32	9,82	N 10	22,64	21,81	21,89	S 6	17,91	17,74	17,71
UFRJ 6	9,62	11,48	10,59	N 11	20,09	20,49	20,44	S 7	17,80	17,74	17,70
UFRJ 8	18,66	17,98	18,06	N 12	17,88	17,58	17,63	REPLAN2	17,18	17,52	17,47
UFRJ 9	19,40	18,87	18,91	N 14	19,83	19,59	19,60	REPLAN3	15,56	16,50	16,36

Tabela XVII. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro etanol %m/m por PLS.

Amostra	Etanol (m/m)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	27,27	27,06	27,19	UFRJ 10	29,26	28,12	28,35	N 15	30,30	31,50	31,42
M 1-5%	26,65	25,19	25,46	UFRJ 11	29,16	28,58	28,66	CO 1	28,66	29,10	28,96
M 1-20%	27,24	27,31	27,32	UFRJ 12	29,04	28,99	29,02	CO 2	28,97	28,90	28,86
M 1-30%	27,19	26,68	26,81	UFRJ 14	28,87	28,77	28,80	CO 3	28,71	29,07	29,01
M 2-5%	26,62	25,91	26,05	PD 1	24,71	26,04	25,81	CO 5	28,86	29,02	29,04
M 2-20%	26,87	26,50	26,51	PD 3	26,26	26,75	26,39	CO 6	30,45	29,97	30,06
M 2-30%	26,63	25,91	26,04	PD 4	25,76	26,51	26,36	CO 7	30,43	30,03	30,20
M 3-5%	26,77	25,55	25,93	PD 5	24,25	25,06	24,91	CO 8	30,79	29,75	30,03
M 3-10%	26,58	25,45	25,95	PD 6	26,95	25,41	25,61	CO 10	30,23	29,87	29,92
M 3-20%	26,10	27,67	27,26	PD 7	23,22	24,33	24,03	SD 3	29,95	29,14	29,21
M 4-5%	26,60	25,29	25,59	PD 8	24,14	25,20	24,69	SD 4	30,22	28,94	29,11
M 4-10%	26,92	24,83	25,42	PD 9	23,39	24,48	24,04	SD 5	28,78	29,09	29,03
M 4-20%	26,53	26,01	26,38	PD 11	24,80	25,44	25,28	SD 6	29,62	28,83	28,89
M 5-5%	27,28	27,07	27,09	PD 12	23,44	23,17	23,06	SD 7	29,56	28,95	29,03
M 5-20%	26,55	26,53	26,49	PD 14	24,81	24,46	24,41	SD 9	29,68	28,85	28,95
M 5-30%	26,22	28,79	28,10	PD 15	24,36	26,21	25,46	SD 10	28,65	29,22	29,15
M 6-5%	26,32	24,51	24,89	PD 16	25,40	25,67	25,67	SD 11	28,33	29,29	28,99
M 6-10%	26,38	25,13	25,46	PD 17	24,69	24,27	24,29	SD 12	29,27	29,29	29,29
M 6-20%	26,17	25,87	26,06	PD 19	24,97	24,66	24,68	SD 13	28,98	28,05	28,07
M 7-10%	25,95	24,42	24,91	PD 20	24,69	25,16	25,10	SD 14	29,29	28,79	28,76
M 7-15%	26,08	24,53	25,28	PD 21	27,19	26,18	26,47	SD 15	29,09	28,97	28,95
M 7-20%	25,77	27,02	26,82	PD 23	25,19	24,98	24,99	SD 18	31,02	29,86	30,02
M 8-5%	26,54	26,13	26,17	PD 24	25,84	25,41	25,50	SD 19	29,50	29,64	29,59
M 8-15%	27,03	27,35	27,32	PD 25	24,13	24,70	24,57	SD 20	29,46	29,26	29,25
M 8-20%	26,77	26,48	26,54	PD 27	25,20	25,97	25,86	SD 21	29,49	29,58	29,52
M 9-5%	26,67	27,18	27,11	PD 28	24,19	25,07	24,95	ND 1	29,04	27,80	27,98
M 9-10%	26,62	28,19	28,08	PD 29	24,96	25,09	25,07	ND 2	29,11	29,25	29,15
M 9-30%	26,90	28,68	28,21	PD 30	24,22	25,27	25,07	ND 3	29,49	29,78	29,70
M 10-5%	26,81	26,04	26,18	PD 31	23,83	25,57	25,35	ND 4	28,50	28,27	28,15
M 10-20%	28,75	27,45	27,63	PD 33	24,61	25,52	25,36	ND 7	29,98	29,91	29,91
M 10-30%	29,21	27,62	28,01	PD 34	24,08	25,42	25,18	ND 8	30,45	30,26	30,28
M 11-5%	27,05	27,40	27,34	PD 35	23,78	24,71	24,44	ND 9	29,69	31,30	31,14
M 11-20%	27,21	27,45	27,35	PD 37	23,01	28,36	24,18	ND 10	31,16	30,67	30,72
M 11-30%	27,18	28,63	28,08	PD 38	24,29	25,10	24,83	ND 11	31,56	31,30	31,40
REDUC	27,66	26,43	26,54	PD 39	24,12	25,56	25,16	ND 12	30,87	31,08	31,06
Manguinhos	26,81	26,05	26,33	PD 40	23,81	25,46	24,99	ND 15	29,35	29,75	29,69
RECAP	28,06	27,44	27,51	N 1	30,02	30,38	30,39	ND 16	30,25	29,91	29,92
RPBC	26,73	27,69	27,44	N 2	30,28	29,95	30,22	ND 17	29,02	29,16	29,09
REVAP	27,79	27,23	27,33	N 4	29,44	28,80	28,91	ND 18	29,57	30,16	30,09
REPLAN1	27,92	27,38	27,66	N 5	29,72	30,12	30,14	S 1	29,84	28,77	28,99
UFRJ 1	30,48	28,79	29,06	N 6	30,73	30,54	30,63	S 2	29,53	29,28	29,38
UFRJ 3	28,72	27,85	27,94	N 7	29,87	29,99	30,02	S 4	29,89	29,51	29,63
UFRJ 4	30,96	31,62	31,39	N 9	29,95	29,41	29,46	S 5	29,82	29,65	29,74
UFRJ 5	33,02	32,51	33,27	N 10	30,33	30,87	30,86	S 6	29,48	29,98	29,97
UFRJ 6	30,88	30,90	31,00	N 11	30,43	30,51	30,52	S 7	29,95	28,90	29,06
UFRJ 8	29,15	28,72	28,80	N 12	30,46	30,50	30,61	REPLAN2	27,07	29,77	29,44
UFRJ 9	29,37	28,82	28,90	N 14	30,37	31,25	31,20	REPLAN3	27,03	28,72	28,54

Tabela XVIII. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro etanol %v/v por PLS.

Amostra	Etanol (v/v)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	23,08	23,35	23,35	UFRJ 10	25,14	24,08	24,32	N 15	25,15	26,29	26,21
M 1-5%	23,12	21,66	21,95	UFRJ 11	25,39	24,61	24,73	CO 1	24,34	24,30	24,26
M 1-20%	23,09	22,93	22,94	UFRJ 12	25,30	24,77	24,89	CO 2	24,65	24,05	24,11
M 1-30%	22,50	22,30	22,30	UFRJ 14	25,20	24,67	24,77	CO 3	24,70	24,55	24,57
M 2-5%	23,34	22,10	22,34	PD 1	21,17	22,12	21,94	CO 5	24,64	24,42	24,51
M 2-20%	23,57	22,95	23,04	PD 3	21,30	21,87	21,49	CO 6	25,66	25,27	25,35
M 2-30%	23,03	22,53	22,63	PD 4	21,38	22,77	22,51	CO 7	25,96	25,35	25,58
M 3-5%	23,51	22,14	22,58	PD 5	20,78	21,00	20,92	CO 8	26,13	24,98	25,28
M 3-10%	23,95	21,99	22,75	PD 6	22,05	20,99	21,06	CO 10	25,39	25,18	25,23
M 3-20%	23,13	24,54	24,10	PD 7	20,37	20,91	20,76	SD 3	24,36	24,27	24,25
M 4-5%	23,20	21,90	22,23	PD 8	19,38	20,91	20,31	SD 4	25,75	24,34	24,53
M 4-10%	23,56	21,56	22,10	PD 9	20,21	20,41	20,16	SD 5	24,30	24,30	24,29
M 4-20%	23,26	22,35	22,84	PD 11	21,30	21,74	21,62	SD 6	25,13	24,22	24,30
M 5-5%	24,04	23,19	23,28	PD 12	20,17	19,58	19,58	SD 7	24,84	24,54	24,60
M 5-20%	23,32	23,24	23,26	PD 14	19,67	20,78	20,41	SD 9	24,91	24,34	24,43
M 5-30%	22,58	25,56	24,63	PD 15	20,90	21,02	20,75	SD 10	24,22	24,66	24,61
M 6-5%	23,26	21,36	21,79	PD 16	21,72	22,66	22,46	SD 11	23,92	24,74	24,52
M 6-10%	23,26	22,13	22,47	PD 17	21,19	21,14	21,11	SD 12	24,39	24,80	24,78
M 6-20%	22,78	23,04	23,06	PD 19	21,37	21,74	21,52	SD 13	23,26	23,25	22,94
M 7-10%	23,12	21,16	21,81	PD 20	20,76	21,58	21,50	SD 14	24,01	23,81	23,71
M 7-15%	23,23	21,51	22,31	PD 21	22,34	22,46	22,52	SD 15	23,83	24,14	24,08
M 7-20%	22,75	23,44	23,53	PD 23	21,43	21,51	21,50	SD 18	25,66	24,99	25,10
M 8-5%	23,28	22,46	22,59	PD 24	22,21	21,67	21,78	SD 19	24,17	24,83	24,71
M 8-15%	23,47	23,66	23,67	PD 25	20,38	21,30	21,13	SD 20	24,32	24,37	24,33
M 8-20%	22,89	22,97	22,95	PD 27	21,19	22,17	22,04	SD 21	27,72	24,25	24,78
M 9-5%	23,40	23,05	23,08	PD 28	20,00	21,66	21,46	ND 1	24,05	23,24	23,30
M 9-10%	23,33	23,95	23,91	PD 29	21,39	21,57	21,54	ND 2	23,64	24,61	24,35
M 9-30%	22,86	23,89	23,50	PD 30	20,54	21,82	21,59	ND 3	23,74	24,42	24,27
M 10-5%	23,05	22,18	22,35	PD 31	20,42	21,84	21,65	ND 4	24,18	23,58	23,57
M 10-20%	23,42	22,96	23,00	PD 33	21,04	21,70	21,57	ND 7	24,18	24,29	24,23
M 10-30%	22,35	23,41	23,12	PD 34	20,71	21,74	21,54	ND 8	25,06	24,69	24,72
M 11-5%	23,41	23,39	23,40	PD 35	20,32	21,46	21,14	ND 9	24,78	25,76	25,67
M 11-20%	23,64	23,48	23,48	PD 37	21,13	25,05	21,96	ND 10	25,76	25,23	25,27
M 11-30%	22,92	24,35	23,68	PD 38	21,41	21,55	21,41	ND 11	25,38	25,91	25,88
REDUC	23,93	22,44	22,59	PD 39	20,22	21,95	21,40	ND 12	25,69	25,53	25,55
Manguinhos	23,73	22,24	22,80	PD 40	20,29	22,25	21,63	ND 15	23,99	24,56	24,48
RECAP	23,82	23,33	23,38	N 1	24,94	25,55	25,53	ND 16	24,74	24,72	24,69
RPBC	22,63	23,17	22,97	N 2	25,10	25,09	25,26	ND 17	23,46	24,04	23,89
REVAP	23,97	23,27	23,40	N 4	24,39	24,28	24,32	ND 18	24,05	25,08	24,97
REPLAN1	24,09	23,03	23,44	N 5	24,58	25,29	25,25	S 1	24,51	24,50	24,55
UFRJ 1	26,25	24,63	24,90	N 6	25,57	25,69	25,73	S 2	24,42	24,74	24,75
UFRJ 3	25,16	23,89	24,03	N 7	24,84	25,31	25,30	S 4	25,27	24,67	24,81
UFRJ 4	27,01	27,26	27,18	N 9	24,80	24,86	24,87	S 5	25,13	24,72	24,82
UFRJ 5	28,94	27,79	28,81	N 10	25,48	25,75	25,76	S 6	24,76	25,03	25,03
UFRJ 6	26,92	26,48	26,69	N 11	25,42	25,48	25,49	S 7	25,13	24,41	24,53
UFRJ 8	25,21	24,72	24,83	N 12	24,71	25,52	25,48	REPLAN2	23,10	25,74	25,44
UFRJ 9	25,45	24,73	24,83	N 14	25,24	26,07	26,02	REPLAN3	22,97	24,88	24,68

Tabela XIX. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro benzeno %m/m por PLS.

Amostra	Benzeno (m/m)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	0,67	0,53	0,57	UFRJ 10	0,49	0,58	0,56	N 15	0,69	0,63	0,64
M 1-5%	0,65	0,65	0,66	UFRJ 11	0,63	0,59	0,60	CO 1	0,56	0,61	0,61
M 1-20%	0,51	0,59	0,57	UFRJ 12	0,56	0,53	0,53	CO 2	0,54	0,59	0,58
M 1-30%	0,43	0,59	0,55	UFRJ 14	0,58	0,62	0,62	CO 3	0,56	0,57	0,57
M 2-5%	0,71	0,66	0,67	PD 1	0,51	0,59	0,58	CO 5	0,52	0,68	0,65
M 2-20%	0,67	0,61	0,63	PD 3	0,32	0,36	0,33	CO 6	0,51	0,48	0,48
M 2-30%	0,66	0,52	0,56	PD 4	0,49	0,58	0,56	CO 7	0,51	0,45	0,47
M 3-5%	0,63	0,65	0,65	PD 5	0,56	0,55	0,55	CO 8	0,46	0,43	0,43
M 3-10%	0,58	0,70	0,66	PD 6	0,30	0,28	0,25	CO 10	0,52	0,52	0,52
M 3-20%	0,47	0,61	0,50	PD 7	0,61	0,63	0,63	SD 3	0,46	0,48	0,48
M 4-5%	0,64	0,64	0,64	PD 8	0,31	0,38	0,34	SD 4	0,73	0,49	0,52
M 4-10%	0,57	0,56	0,55	PD 9	0,61	0,44	0,47	SD 5	0,49	0,57	0,56
M 4-20%	0,48	0,49	0,47	PD 11	0,49	0,63	0,61	SD 6	0,53	0,55	0,55
M 5-5%	0,64	0,62	0,63	PD 12	0,59	0,53	0,54	SD 7	0,55	0,57	0,57
M 5-20%	0,50	0,59	0,57	PD 14	0,57	0,54	0,55	SD 9	0,51	0,55	0,55
M 5-30%	0,42	0,46	0,45	PD 15	0,31	0,32	0,29	SD 10	0,52	0,53	0,53
M 6-5%	0,65	0,56	0,57	PD 16	0,44	0,65	0,56	SD 11	0,54	0,60	0,59
M 6-10%	0,58	0,50	0,51	PD 17	0,72	0,60	0,61	SD 12	0,53	0,52	0,53
M 6-20%	0,48	0,55	0,52	PD 19	1,00	0,65	0,79	SD 13	0,58	0,56	0,58
M 7-10%	0,58	0,48	0,50	PD 20	0,69	0,68	0,68	SD 14	0,61	0,55	0,56
M 7-15%	0,52	0,60	0,57	PD 21	0,74	0,71	0,72	SD 15	0,54	0,53	0,53
M 7-20%	0,47	0,48	0,45	PD 23	0,76	0,67	0,68	SD 18	0,42	0,48	0,47
M 8-5%	0,65	0,64	0,65	PD 24	0,57	0,65	0,63	SD 19	0,46	0,50	0,49
M 8-15%	0,55	0,55	0,55	PD 25	0,75	0,63	0,65	SD 20	0,45	0,50	0,49
M 8-20%	0,50	0,51	0,50	PD 27	0,74	0,73	0,74	SD 21	0,46	0,50	0,49
M 9-5%	0,66	0,62	0,63	PD 28	0,81	0,70	0,72	ND 1	0,49	0,48	0,49
M 9-10%	0,61	0,56	0,56	PD 29	0,78	0,69	0,70	ND 2	0,50	0,47	0,48
M 9-30%	0,43	0,33	0,34	PD 30	0,75	0,66	0,69	ND 3	0,49	0,52	0,52
M 10-5%	0,67	0,64	0,65	PD 31	0,55	0,66	0,64	ND 4	0,46	0,50	0,48
M 10-20%	0,54	0,52	0,52	PD 33	0,45	0,69	0,64	ND 7	0,56	0,52	0,53
M 10-30%	0,46	0,47	0,46	PD 34	0,55	0,61	0,59	ND 8	0,52	0,54	0,54
M 11-5%	0,64	0,64	0,65	PD 35	0,55	0,60	0,58	ND 9	0,55	0,54	0,55
M 11-20%	0,51	0,57	0,56	PD 37	0,29	0,60	0,34	ND 10	0,53	0,55	0,55
M 11-30%	0,41	0,44	0,40	PD 38	0,74	0,77	0,78	ND 11	0,51	0,53	0,53
REDUC	0,45	0,63	0,61	PD 39	0,75	0,68	0,71	ND 12	0,53	0,54	0,54
Manguinhos	0,49	0,63	0,57	PD 40	0,72	0,77	0,77	ND 15	0,55	0,50	0,51
RECAP	0,53	0,55	0,55	N 1	0,59	0,60	0,60	ND 16	0,53	0,52	0,52
RPBC	0,38	0,55	0,49	N 2	0,66	0,66	0,67	ND 17	0,55	0,48	0,49
REVAP	0,47	0,55	0,52	N 4	0,56	0,61	0,61	ND 18	0,48	0,49	0,49
REPLAN1	0,69	0,55	0,60	N 5	0,56	0,60	0,59	S 1	0,74	0,57	0,60
UFRJ 1	0,64	0,49	0,51	N 6	0,58	0,61	0,61	S 2	0,75	0,57	0,60
UFRJ 3	0,62	0,61	0,62	N 7	0,58	0,56	0,56	S 4	0,61	0,67	0,67
UFRJ 4	0,47	0,47	0,48	N 9	0,57	0,59	0,59	S 5	0,61	0,68	0,67
UFRJ 5	0,53	0,50	0,54	N 10	0,57	0,62	0,61	S 6	0,67	0,67	0,67
UFRJ 6	0,28	0,41	0,34	N 11	0,63	0,62	0,62	S 7	0,76	0,59	0,61
UFRJ 8	0,58	0,57	0,57	N 12	0,55	0,55	0,55	REPLAN2	0,64	0,66	0,66
UFRJ 9	0,57	0,60	0,59	N 14	0,68	0,63	0,64	REPLAN3	0,61	0,61	0,61

Tabela XX. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro benzeno %v/v por PLS.

Amostra	Benzeno (v/v)										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	0,53	0,42	0,46	UFRJ 10	0,40	0,47	0,45	N 15	0,54	0,49	0,50
M 1-5%	0,53	0,52	0,53	UFRJ 11	0,52	0,48	0,48	CO 1	0,45	0,48	0,48
M 1-20%	0,41	0,46	0,45	UFRJ 12	0,46	0,42	0,43	CO 2	0,43	0,46	0,46
M 1-30%	0,34	0,47	0,44	UFRJ 14	0,48	0,50	0,50	CO 3	0,45	0,45	0,45
M 2-5%	0,57	0,52	0,54	PD 1	0,41	0,47	0,46	CO 5	0,42	0,53	0,51
M 2-20%	0,54	0,50	0,51	PD 3	0,25	0,28	0,25	CO 6	0,41	0,38	0,39
M 2-30%	0,53	0,43	0,46	PD 4	0,38	0,47	0,45	CO 7	0,42	0,36	0,38
M 3-5%	0,52	0,53	0,52	PD 5	0,45	0,43	0,43	CO 8	0,37	0,34	0,35
M 3-10%	0,49	0,56	0,54	PD 6	0,24	0,23	0,20	CO 10	0,42	0,42	0,42
M 3-20%	0,40	0,50	0,42	PD 7	0,50	0,50	0,50	SD 3	0,36	0,38	0,37
M 4-5%	0,52	0,51	0,52	PD 8	0,24	0,31	0,27	SD 4	0,58	0,38	0,41
M 4-10%	0,47	0,45	0,45	PD 9	0,49	0,35	0,38	SD 5	0,39	0,45	0,44
M 4-20%	0,40	0,39	0,39	PD 11	0,40	0,51	0,49	SD 6	0,43	0,43	0,43
M 5-5%	0,52	0,50	0,50	PD 12	0,47	0,43	0,43	SD 7	0,43	0,46	0,46
M 5-20%	0,41	0,48	0,46	PD 14	0,42	0,43	0,43	SD 9	0,40	0,44	0,44
M 5-30%	0,34	0,38	0,37	PD 15	0,26	0,25	0,23	SD 10	0,41	0,42	0,42
M 6-5%	0,54	0,46	0,47	PD 16	0,35	0,53	0,46	SD 11	0,43	0,48	0,47
M 6-10%	0,48	0,42	0,43	PD 17	0,57	0,48	0,50	SD 12	0,42	0,42	0,42
M 6-20%	0,39	0,45	0,43	PD 19	0,79	0,53	0,63	SD 13	0,44	0,44	0,45
M 7-10%	0,49	0,40	0,41	PD 20	0,53	0,54	0,54	SD 14	0,47	0,43	0,44
M 7-15%	0,44	0,48	0,47	PD 21	0,56	0,56	0,57	SD 15	0,42	0,42	0,42
M 7-20%	0,39	0,39	0,37	PD 23	0,60	0,53	0,54	SD 18	0,33	0,38	0,37
M 8-5%	0,53	0,51	0,52	PD 24	0,44	0,51	0,49	SD 19	0,36	0,39	0,38
M 8-15%	0,45	0,45	0,44	PD 25	0,58	0,51	0,52	SD 20	0,36	0,39	0,38
M 8-20%	0,40	0,41	0,41	PD 27	0,58	0,57	0,58	SD 21	0,37	0,39	0,39
M 9-5%	0,54	0,49	0,50	PD 28	0,61	0,56	0,57	ND 1	0,38	0,38	0,38
M 9-10%	0,50	0,45	0,45	PD 29	0,62	0,54	0,56	ND 2	0,38	0,38	0,38
M 9-30%	0,34	0,26	0,27	PD 30	0,58	0,53	0,54	ND 3	0,38	0,40	0,40
M 10-5%	0,54	0,51	0,51	PD 31	0,44	0,52	0,51	ND 4	0,37	0,39	0,39
M 10-20%	0,42	0,41	0,41	PD 33	0,36	0,54	0,50	ND 7	0,42	0,40	0,41
M 10-30%	0,34	0,37	0,36	PD 34	0,44	0,49	0,47	ND 8	0,40	0,42	0,42
M 11-5%	0,52	0,52	0,52	PD 35	0,44	0,49	0,47	ND 9	0,43	0,42	0,42
M 11-20%	0,42	0,46	0,45	PD 37	0,26	0,49	0,30	ND 10	0,41	0,42	0,42
M 11-30%	0,33	0,36	0,33	PD 38	0,57	0,61	0,61	ND 11	0,39	0,41	0,41
REDUC	0,37	0,50	0,48	PD 39	0,58	0,54	0,56	ND 12	0,42	0,41	0,42
Manguinhos	0,41	0,50	0,46	PD 40	0,57	0,61	0,61	ND 15	0,42	0,39	0,39
RECAP	0,42	0,44	0,43	N 1	0,46	0,47	0,47	ND 16	0,41	0,41	0,41
RPBC	0,31	0,44	0,39	N 2	0,51	0,52	0,52	ND 17	0,42	0,37	0,38
REVAP	0,38	0,44	0,42	N 4	0,44	0,48	0,48	ND 18	0,37	0,38	0,38
REPLAN1	0,55	0,43	0,48	N 5	0,43	0,47	0,47	S 1	0,57	0,45	0,47
UFRJ 1	0,51	0,40	0,41	N 6	0,46	0,48	0,48	S 2	0,57	0,45	0,47
UFRJ 3	0,51	0,49	0,50	N 7	0,45	0,44	0,44	S 4	0,48	0,53	0,52
UFRJ 4	0,39	0,39	0,40	N 9	0,45	0,47	0,47	S 5	0,49	0,53	0,52
UFRJ 5	0,44	0,41	0,45	N 10	0,45	0,48	0,48	S 6	0,52	0,52	0,52
UFRJ 6	0,24	0,34	0,28	N 11	0,49	0,49	0,49	S 7	0,59	0,46	0,48
UFRJ 8	0,47	0,46	0,46	N 12	0,42	0,43	0,43	REPLAN2	0,51	0,53	0,53
UFRJ 9	0,47	0,48	0,48	N 14	0,53	0,49	0,50	REPLAN3	0,49	0,49	0,49

Tabela XXI. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro MON por PLS.

Amostra	MON										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	81,7	81,5	81,6	UFRJ 10	82,6	83,1	83,1	N 15	83,2	83,2	83,2
M 1-5%	81,5	81,4	81,4	UFRJ 11	82,5	82,7	82,7	CO 1	83,2	82,7	82,7
M 1-20%	79,3	79,5	79,3	UFRJ 12	82,4	82,9	82,9	CO 2	82,9	82,6	82,6
M 1-30%	77,5	79,1	78,6	UFRJ 14	82,5	83,2	83,1	CO 3	82,6	82,7	82,6
M 2-5%	81,6	80,7	80,8	PD 1	82,2	82,3	82,3	CO 5	82,2	82,7	82,6
M 2-20%	81,0	79,9	80,1	PD 3	85,6	85,0	85,3	CO 6	82,7	83,2	83,1
M 2-30%	80,5	80,0	80,1	PD 4	80,8	80,7	80,7	CO 7	82,9	83,3	83,3
M 3-5%	83,0	82,6	82,6	PD 5	82,1	82,6	82,5	CO 8	82,8	83,1	83,1
M 3-10%	83,6	83,9	83,8	PD 6	85,5	85,1	85,5	CO 10	83,0	82,9	82,9
M 3-20%	84,2	85,0	84,7	PD 7	82,2	82,8	82,7	SD 3	82,5	83,1	83,0
M 4-5%	83,1	83,0	83,0	PD 8	85,5	85,3	85,5	SD 4	82,6	82,8	82,7
M 4-10%	83,4	84,5	84,2	PD 9	82,8	82,9	83,0	SD 5	82,5	82,6	82,6
M 4-20%	84,3	84,8	84,8	PD 11	81,8	82,2	82,1	SD 6	82,8	82,5	82,5
M 5-5%	81,8	81,2	81,2	PD 12	82,4	83,1	83,0	SD 7	82,9	82,3	82,4
M 5-20%	80,8	80,8	80,8	PD 14	82,2	82,6	82,6	SD 9	82,6	82,7	82,7
M 5-30%	80,9	81,2	81,3	PD 15	85,7	85,5	85,7	SD 10	82,7	82,4	82,4
M 6-5%	82,6	82,8	82,7	PD 16	81,9	82,3	82,0	SD 11	82,8	82,6	82,6
M 6-10%	83,3	83,3	83,3	PD 17	82,1	81,9	81,9	SD 12	82,8	82,9	82,9
M 6-20%	84,1	84,7	84,6	PD 19	84,0	85,6	85,2	SD 13	81,9	81,5	81,5
M 7-10%	83,2	83,3	83,2	PD 20	82,0	82,2	82,2	SD 14	81,9	81,9	81,8
M 7-15%	83,8	83,4	83,7	PD 21	83,7	83,4	83,5	SD 15	81,9	82,4	82,3
M 7-20%	84,5	82,6	83,7	PD 23	82,1	81,8	81,8	SD 18	82,3	83,5	83,4
M 8-5%	82,1	81,3	81,5	PD 24	82,9	82,8	82,8	SD 19	82,2	82,4	82,3
M 8-15%	81,2	80,9	81,0	PD 25	82,3	82,0	82,0	SD 20	82,4	82,2	82,2
M 8-20%	81,4	81,0	81,1	PD 27	82,2	81,9	81,9	SD 21	82,5	82,5	82,4
M 9-5%	81,9	81,6	81,6	PD 28	82,3	81,8	81,9	ND 1	84,3	83,7	84,1
M 9-10%	82,1	81,6	81,6	PD 29	82,2	82,0	82,0	ND 2	84,2	83,6	83,8
M 9-30%	80,8	80,9	80,8	PD 30	82,2	82,0	82,0	ND 3	84,0	84,0	84,0
M 10-5%	81,4	81,9	81,8	PD 31	83,4	83,4	83,4	ND 4	84,0	83,8	84,1
M 10-20%	79,1	80,3	80,0	PD 33	83,0	82,5	82,5	ND 7	84,5	84,4	84,5
M 10-30%	76,8	79,7	78,8	PD 34	83,6	83,2	83,2	ND 8	84,2	84,2	84,2
M 11-5%	81,6	81,2	81,2	PD 35	83,7	83,4	83,4	ND 9	84,5	84,2	84,2
M 11-20%	81,3	81,0	81,1	PD 37	83,4	82,4	83,8	ND 10	84,2	83,8	83,8
M 11-30%	81,5	80,6	81,1	PD 38	85,4	84,8	85,0	ND 11	84,1	84,0	84,0
REDUC	83,6	82,1	82,2	PD 39	85,4	84,8	85,0	ND 12	84,5	84,2	84,3
Manguinhos	82,8	82,5	82,6	PD 40	85,2	84,7	84,9	ND 15	83,7	83,5	83,5
RECAP	82,4	81,6	81,7	N 1	82,5	82,6	82,6	ND 16	84,2	83,8	83,9
RPBC	81,3	81,4	81,4	N 2	83,0	83,1	83,0	ND 17	84,2	83,4	83,6
REVAP	82,2	82,0	82,1	N 4	82,9	82,8	82,8	ND 18	82,9	83,1	83,0
REPLAN1	82,8	83,0	83,0	N 5	82,9	82,8	82,8	S 1	82,4	82,9	82,8
UFRJ 1	82,8	82,8	82,9	N 6	83,0	83,7	83,6	S 2	82,1	82,9	82,7
UFRJ 3	82,1	82,6	82,5	N 7	82,7	82,8	82,8	S 4	83,3	83,0	83,1
UFRJ 4	80,6	81,5	81,5	N 9	83,0	83,0	83,0	S 5	83,2	83,0	83,1
UFRJ 5	81,5	81,5	81,9	N 10	83,8	84,2	84,2	S 6	83,2	82,7	82,8
UFRJ 6	80,9	80,9	81,1	N 11	83,0	83,2	83,1	S 7	82,6	82,8	82,8
UFRJ 8	82,5	82,2	82,3	N 12	82,9	83,0	83,0	REPLAN2	83,5	83,0	83,1
UFRJ 9	82,9	83,0	83,0	N 14	83,1	83,1	83,1	REPLAN3	83,7	82,6	82,7

Tabela XXII. Comparação dos resultados da calibração e validação para o parâmetro IAD por PLS.

Amostra	IAD										
	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração	Amostra	Valor Real	Valor da Validação	Valor da Calibração
M	89,1	88,4	88,7	UFRJ 10	89,8	90,0	90,0	N 15	89,9	90,1	90,0
M 1-5%	88,3	88,0	88,0	UFRJ 11	89,8	89,9	89,9	CO 1	89,6	88,9	89,0
M 1-20%	84,7	85,2	84,9	UFRJ 12	89,8	90,1	90,1	CO 2	89,4	88,7	88,8
M 1-30%	81,8	84,5	83,6	UFRJ 14	90,0	90,7	90,6	CO 3	89,0	88,7	88,7
M 2-5%	88,4	87,5	87,7	PD 1	89,3	89,6	89,6	CO 5	89,1	89,5	89,3
M 2-20%	87,7	86,5	86,7	PD 3	91,8	91,5	91,7	CO 6	89,3	89,4	89,4
M 2-30%	86,5	86,4	86,5	PD 4	88,6	87,0	87,2	CO 7	89,3	89,5	89,5
M 3-5%	90,2	90,1	90,1	PD 5	89,0	89,7	89,7	CO 8	89,3	89,4	89,4
M 3-10%	90,8	90,4	90,3	PD 6	91,8	91,5	91,8	CO 10	89,3	89,1	89,1
M 3-20%	91,7	93,1	92,2	PD 7	89,2	90,5	90,2	SD 3	89,7	90,3	90,2
M 4-5%	90,3	90,3	90,3	PD 8	91,8	92,0	92,1	SD 4	89,3	89,5	89,5
M 4-10%	90,7	90,8	90,6	PD 9	89,4	89,6	89,7	SD 5	88,8	88,9	88,8
M 4-20%	91,8	91,9	92,2	PD 11	88,9	89,7	89,6	SD 6	88,9	88,6	88,6
M 5-5%	88,9	88,2	88,3	PD 12	89,4	90,2	90,0	SD 7	89,1	88,4	88,5
M 5-20%	87,9	87,5	87,6	PD 14	89,3	89,8	89,8	SD 9	88,9	88,8	88,8
M 5-30%	87,6	88,2	88,1	PD 15	91,8	91,8	91,9	SD 10	89,0	88,6	88,7
M 6-5%	89,9	89,7	89,8	PD 16	88,8	89,0	88,7	SD 11	88,9	88,8	88,7
M 6-10%	90,6	89,7	89,9	PD 17	88,9	88,5	88,5	SD 12	89,1	89,1	89,1
M 6-20%	91,6	92,0	91,6	PD 19	91,1	92,5	92,1	SD 13	88,8	88,0	88,2
M 7-10%	90,6	89,6	89,8	PD 20	88,7	89,0	88,9	SD 14	88,8	88,3	88,3
M 7-15%	91,3	90,1	90,5	PD 21	90,8	91,0	91,0	SD 15	88,8	88,6	88,6
M 7-20%	91,8	89,9	91,1	PD 23	88,7	88,5	88,4	SD 18	89,6	90,5	90,4
M 8-5%	89,2	88,2	88,4	PD 24	89,8	90,3	90,3	SD 19	89,5	89,8	89,7
M 8-15%	88,2	87,7	87,7	PD 25	88,8	88,6	88,6	SD 20	90,0	89,3	89,4
M 8-20%	87,6	87,7	87,7	PD 27	88,8	88,9	88,8	SD 21	89,8	89,8	89,8
M 9-5%	88,8	88,3	88,4	PD 28	88,8	88,8	88,7	ND 1	91,0	90,8	91,1
M 9-10%	88,8	88,1	88,1	PD 29	88,8	89,0	88,9	ND 2	91,0	91,1	91,2
M 9-30%	86,4	86,3	86,2	PD 30	88,8	89,0	88,9	ND 3	90,7	91,5	91,4
M 10-5%	88,3	88,5	88,5	PD 31	90,5	91,1	91,0	ND 4	90,9	90,6	91,0
M 10-20%	84,7	86,2	85,8	PD 33	89,8	90,0	90,0	ND 7	91,3	91,5	91,5
M 10-30%	81,8	85,5	84,0	PD 34	90,6	90,5	90,5	ND 8	91,1	91,3	91,3
M 11-5%	88,8	88,1	88,2	PD 35	90,6	90,9	90,8	ND 9	91,3	91,3	91,3
M 11-20%	87,3	87,5	87,4	PD 37	87,9	89,9	88,7	ND 10	90,8	90,7	90,7
M 11-30%	87,3	86,6	86,9	PD 38	92,2	91,2	91,6	ND 11	90,9	90,8	90,8
REDUC	90,1	89,2	89,3	PD 39	92,2	91,5	91,6	ND 12	91,3	91,4	91,4
Manguinhos	90,1	89,3	89,6	PD 40	91,9	91,7	91,7	ND 15	90,6	90,6	90,7
RECAP	89,4	88,8	89,0	N 1	89,8	89,6	89,6	ND 16	90,9	91,0	91,0
RPBC	88,6	88,0	88,2	N 2	90,1	90,5	90,3	ND 17	90,8	90,6	90,7
REVAP	88,8	89,3	89,3	N 4	90,2	90,3	90,3	ND 18	90,2	90,2	90,2
REPLAN1	90,4	90,8	90,9	N 5	90,3	90,2	90,2	S 1	89,6	89,8	89,8
UFRJ 1	90,3	90,0	90,1	N 6	90,4	91,0	90,9	S 2	89,4	89,9	89,8
UFRJ 3	89,8	89,8	89,8	N 7	89,8	89,5	89,6	S 4	89,9	89,4	89,5
UFRJ 4	89,8	86,3	87,9	N 9	90,1	89,9	90,0	S 5	90,0	89,5	89,6
UFRJ 5	86,2	89,5	88,0	N 10	91,0	91,8	91,7	S 6	90,1	89,1	89,3
UFRJ 6	86,3	87,9	87,5	N 11	90,3	90,1	90,1	S 7	89,6	89,9	89,9
UFRJ 8	89,8	89,4	89,5	N 12	89,6	89,5	89,5	REPLAN2	89,9	90,3	90,3
UFRJ 9	90,2	90,4	90,4	N 14	89,9	89,9	89,9	REPLAN3	90,0	89,5	89,6

ANEXO 8: Resultado da Previsão por PLS.

Tabela XXIII. Resultados da Previsão dos parâmetros PONA e Etanol por RMN ¹H e PLS.

Amostra	Parafinas (m/m)		Olefinas (m/m)		Naftênicos (m/m)		Aromáticos (m/m)		Etanol (m/m)	
	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão
M 1-10%	25,77	26,12	12,29	12,04	10,33	10,59	24,75	24,32	26,85	26,62
M 2-10%	28,09	27,97	13,21	13,91	12,10	11,10	19,21	19,78	27,40	27,05
M 3-15%	17,59	17,79	11,45	11,43	8,20	7,76	35,85	36,23	26,91	26,47
M 4-15%	17,27	19,67	12,91	12,90	7,59	7,05	35,16	34,44	27,06	25,64
M 5-10%	24,88	24,30	13,15	14,04	15,71	15,34	18,94	19,03	27,32	27,29
M 6-15%	18,75	20,70	12,39	11,85	8,22	8,86	34,36	32,71	26,28	25,39
M 7-5%	23,27	24,58	14,46	15,46	9,50	8,84	26,46	26,21	26,32	25,65
M 8-10%	26,66	26,66	13,51	13,87	14,13	14,00	18,85	18,05	26,85	27,33
M 9-20%	35,15	32,75	11,28	11,54	9,59	11,05	16,94	16,13	27,04	28,25
M 10-10%	24,68	25,98	12,36	13,42	10,45	10,38	24,99	22,53	27,52	27,29
M 11-10%	31,78	30,94	13,94	13,89	9,20	9,08	18,08	17,96	27,00	28,09
UFRJ 2	26,09	26,82	15,38	15,69	9,13	9,40	20,17	19,37	29,22	28,77
UFRJ 7	26,20	26,85	15,54	15,40	10,42	11,59	18,78	18,13	29,06	28,24
UFRJ 13	23,42	23,89	18,00	17,65	8,65	8,26	21,16	20,98	28,78	28,78
UFRJ 15	24,88	24,49	17,17	17,15	9,06	10,26	19,99	18,58	28,89	29,53
PD 2	24,47	24,63	17,79	15,77	11,14	12,22	21,16	21,45	25,43	25,49
PD 10	24,97	24,26	20,32	20,02	8,49	8,57	21,88	21,84	24,35	24,44
PD 13	25,95	24,98	20,37	19,80	8,56	8,53	20,64	20,77	24,48	25,15
PD 18	29,36	29,70	11,60	12,27	8,99	8,75	25,30	24,68	24,75	25,09
PD 22	27,01	27,07	14,85	14,43	8,52	8,73	24,90	25,47	24,72	24,86
PD 26	28,34	27,33	14,03	12,93	8,87	10,76	24,31	24,24	24,45	24,80
PD 32	21,99	22,42	19,81	19,68	7,38	8,11	26,90	25,87	23,92	24,71
PD 36	26,73	25,60	13,68	12,08	9,63	12,47	26,46	25,48	23,50	24,75
PD 41	21,78	20,16	17,87	19,98	4,73	4,25	29,94	30,44	25,68	25,40
N 3	28,25	28,94	14,80	13,42	7,55	8,53	19,47	19,47	29,94	29,94
N 8	24,72	25,45	16,97	16,37	7,47	7,71	20,19	19,64	30,64	31,18
N 13	28,93	29,63	15,44	13,85	7,60	7,09	18,69	19,38	29,33	30,20
CO 4	30,53	30,27	9,57	9,06	13,77	14,25	16,66	17,30	29,46	29,36
CO 9	27,64	28,59	10,53	10,92	14,70	13,95	16,93	17,11	30,19	29,46
SD 1	22,36	23,43	17,85	17,67	9,29	10,08	19,75	18,67	30,75	30,32
SD 2	23,57	23,98	17,77	18,98	7,68	7,56	21,20	19,92	29,78	29,65
SD 8	30,08	30,30	8,60	9,24	14,95	14,19	16,85	16,95	29,50	29,54
SD 16	21,93	22,23	18,57	19,20	10,00	9,91	18,80	19,31	30,70	29,61
SD 17	22,01	22,38	18,78	18,38	10,14	10,68	18,31	18,96	30,77	29,74
ND 5	24,67	25,01	15,09	14,73	9,01	10,19	22,40	21,06	28,84	28,81
ND 6	24,82	24,34	15,30	15,56	9,03	9,21	22,32	22,17	28,53	28,32
ND 13	23,46	23,26	19,27	19,48	7,01	6,77	20,50	20,72	29,75	29,57
ND 14	24,17	23,81	19,70	19,17	7,17	6,70	19,86	20,37	29,10	29,84
S 3	25,32	25,57	13,27	14,12	14,58	14,14	17,10	17,56	29,72	28,88
S 9	24,80	25,27	14,30	14,10	13,17	14,01	17,66	17,81	30,07	29,17

Tabela XXIV. Resultados da Previsão dos parâmetros Etanol, Benzeno, MON e IAD por RMN ^1H e PLS.

Amostra	Etanol (v/v)		Benzeno (m/m)		Benzeno (v/v)		MON		IAD	
	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão	Valor Real	Valor da Previsão
M 1-10%	23,27	22,70	0,61	0,63	0,49	0,50	80,6	80,3	86,9	86,4
M 2-10%	23,82	23,37	0,68	0,63	0,55	0,50	81,6	80,9	88,6	87,9
M 3-15%	24,08	23,33	0,51	0,61	0,43	0,50	83,7	83,8	91,3	91,1
M 4-15%	23,55	22,33	0,54	0,61	0,44	0,49	83,6	84,3	91,3	91,3
M 5-10%	23,92	23,68	0,58	0,61	0,48	0,49	81,8	81,5	88,9	88,5
M 6-15%	23,35	22,44	0,52	0,60	0,43	0,49	83,7	83,7	91,1	90,3
M 7-5%	23,17	22,37	0,64	0,66	0,53	0,54	82,6	82,8	90,1	89,9
M 8-10%	23,58	23,66	0,62	0,61	0,51	0,49	81,9	81,7	88,8	88,6
M 9-20%	23,73	23,84	0,50	0,49	0,42	0,39	81,4	80,6	87,6	86,8
M 10-10%	23,26	23,01	0,64	0,60	0,50	0,47	81,5	80,2	87,4	86,3
M 11-10%	23,29	24,09	0,61	0,58	0,49	0,47	82,1	82,0	88,9	88,9
UFRJ 2	25,11	24,61	0,67	0,58	0,54	0,46	82,5	82,6	90,0	89,8
UFRJ 7	25,20	24,41	0,61	0,59	0,49	0,48	82,8	83,0	90,1	90,5
UFRJ 13	25,14	24,63	0,64	0,59	0,35	0,48	82,4	83,1	90,2	90,6
UFRJ 15	25,05	25,16	0,60	0,52	0,49	0,42	82,2	82,5	89,8	89,9
PD 2	21,22	21,77	0,46	0,60	0,37	0,48	81,4	81,3	87,8	88,2
PD 10	19,39	20,39	0,57	0,54	0,43	0,43	82,2	82,7	89,3	89,7
PD 13	20,90	21,15	0,56	0,55	0,45	0,43	82,3	82,5	89,3	89,6
PD 18	20,79	21,53	0,80	0,71	0,62	0,56	82,1	82,1	88,5	88,6
PD 22	20,61	21,44	0,71	0,68	0,55	0,54	81,7	81,9	88,7	88,6
PD 26	20,79	21,49	0,75	0,68	0,59	0,54	82,3	82,5	88,8	89,2
PD 32	20,78	21,42	0,48	0,60	0,39	0,48	83,6	82,9	90,4	90,0
PD 36	20,80	21,75	0,41	0,62	0,34	0,50	83,0	83,0	89,5	89,4
PD 41	22,65	21,75	0,75	0,64	0,61	0,51	85,1	84,7	92,1	92,1
N 3	25,21	25,11	0,65	0,63	0,51	0,50	82,8	83,4	89,9	90,4
N 8	25,05	26,13	0,57	0,58	0,44	0,46	83,1	83,8	90,5	91,0
N 13	23,87	25,25	0,56	0,60	0,43	0,47	83,0	82,4	89,6	89,2
CO 4	24,16	24,83	0,59	0,56	0,45	0,45	82,6	82,6	89,2	88,9
CO 9	25,33	24,81	0,46	0,48	0,37	0,39	83,4	82,3	89,6	88,7
SD 1	25,85	25,53	0,45	0,43	0,36	0,35	82,5	83,5	89,6	90,6
SD 2	24,49	24,52	0,45	0,45	0,35	0,36	82,8	83,4	89,9	90,4
SD 8	24,92	24,92	0,53	0,54	0,43	0,43	82,8	82,5	89,0	88,8
SD 16	25,30	24,59	0,42	0,49	0,33	0,38	82,0	82,8	89,6	89,9
SD 17	25,24	24,84	0,43	0,46	0,34	0,37	82,1	83,0	89,5	90,0
ND 5	23,68	24,04	0,49	0,55	0,38	0,43	83,7	84,7	90,8	91,5
ND 6	23,52	23,69	0,48	0,49	0,38	0,39	83,8	84,2	90,8	91,1
ND 13	24,38	24,42	0,56	0,51	0,43	0,40	83,6	84,2	90,8	91,2
ND 14	24,05	24,68	0,56	0,50	0,44	0,39	84,0	84,2	90,9	91,3
S 3	24,75	24,41	0,75	0,60	0,58	0,47	82,5	82,9	90,3	89,8
S 9	24,52	24,61	0,76	0,61	0,58	0,48	82,4	82,5	89,5	89,4