

**Universidade Estadual de Campinas
Departamento de Química Analítica
Instituto de Química**

**Determinação de Parâmetros de Qualidade da Gasolina e Estudo de
Contaminantes Utilizando Espectros do Infravermelho Próximo na Fase Vapor**

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Química, da Universidade Estadual
de Campinas, como requisito para obtenção do
título de Doutor em Ciências

**Aluna: Eliane Rodrigues de Sousa
Orientador: Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder**

**Campinas – SP
2005**

*Ao meu esposo
Gilmar, com amor.*

*Aos meus pais Manoel e
Raimunda e aos meus irmãos Eliana e Vilmar,
pelo carinho e apoio.*

Agradecimentos

À Deus por me conceder força e energia para enfrentar os desafios.

Ao meu esposo Gilmar pelo apoio, estímulo e compreensão;

Ao Prof. Dr. Jarbas pela orientação, dedicação e paciência;

Aos amigos do GIA (Grupo de Instrumentação e Automação): Alexandre, Anderson, Bitão, Celeste, Claudete, Cássio, Emerson, Fabiano, Fernandinho, Fernanda Crivelari, Flávia, Heronides, Ismael, Juliano, Karime, Sílvia, e Xaolim;

Aos amigos do LQA (Laboratório de Química Ambiental): Aluísio, Cassiana, Cláudia, Débora, Juliano, Leonardo, Márcia, Marco, Matheus e Nívea;

Aos amigos do laboratório I-141: Camila, Greice, Heitor, Lorena, Mário, Mariana, Rafael e Sabrina;

Aos amigos da Unicamp: Alaécio, Gabriela, Patrícia, Ribamar, Socorro, Waldomiro e William (garotinho);

Ao casal Claudete e Alfredo pela amizade e atenção dispensada;

À Irene pela amizade e cumplicidade;

À todos os funcionários do Instituto de Química em especial ao Mário (mecânica fina) pelas peças confeccionadas;

À Unicamp por disponibilizar a estrutura física para a execução do trabalho;

À Prof^a. Dra. Aldaléa Marques pela orientação no mestrado;

Ao CNPq pela bolsa concedida;

Em fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

Curriculum Vitae

Dados Pessoais:

Nome: Eliane Rodrigues de Sousa

Data de Nascimento: 23. 03. 1975

Naturalidade: São Luís – MA

Formação:

- Doutorado em Química Analítica (2001 – 2005)
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
- Mestrado em Química Analítica (1999-2001)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís – MA
- Graduação em Química Industrial
Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís – MA

Atividades Acadêmicas:

- Monitoria Acadêmica – UFMA
Programa de Estágio Docente exigido pela CAPES (março / 2000 a junho / 2000)
- Monitoria Acadêmica – UNICAMP
Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Apoio a Docência (julho / 2003 a novembro / 2003)

Trabalhos em Eventos Nacionais:

1. Ana Márcia F. Morelli; Eliane Rodrigues de Sousa; Joelkson D. Ribeiro; Edmar P. Marques e Aldaléa. L. B.Marques, *Estudo voltamétrico da 8 – Hidroxiquinoleína adsorvida sobre a superfície de um eletrodo de grafite pirolítico*; 19ª reunião anual da SBQ, Poços de Caldas/MG de 27/05 a 30/05/96.
2. Ana Márcia F. Morelli; Eliane Rodrigues de Sousa; Edmar P. Marques e Aldaléa. L. B.Marques, *Coordenação e Estudo Voltamétrico de Cobre(II) Ancorado na Superfície do Eletrodo de Grafite Pirolítico pelo Ligante 8-Hidroxiquinoleína-5-Ácido Sulfônico*; 20ª reunião anual da SBQ, Poços de Caldas/MG de 24/05 a 27/05/97.
3. Aldaléa L. Brandes, Ana Márcia F. Morelli, Eliane Rodrigues de Sousa e Edmar Pereira Marques, *Redução Eletrocatalítica de Oxigênio pelo Complexo Cu(II)-8-*

- Hidroxiquinoleína-5-ácido sulfônico*; 50^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – SBPC, Natal, 12 – 17 de julho de 1998
4. Aldaléa L. Brandes, Ana Márcia F. Morelli, Eliane Rodrigues de Sousa e Edmar Pereira Marques, *Avaliação Mecanística da redução de oxigênio e peróxido de hidrogênio pelo complexo Cu (II)-8HQ na superfície do eletrodo de grafite*; XXXVIII Congresso Brasileiro de Química, São Luís, 21 – 24 de setembro de 1998.
 5. Ana Márcia F. Morelli; Eliane Rodrigues de Sousa; E. P. Marques e A. L. B. Marques; *Resposta Eletrocatalítica*, em eletrodo de disco rotatório de grafite pirolítico, do sistema Cu(II)-8-Hidroxiquinoleína –5-ácido-sulfônico, para a redução de oxigênio e peróxido de hidrogênio; XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, Maragogi/AL – 5 a 9 de abril de 1999.
 6. Eliane R. de Sousa, Elizabeth Nunes Fernandes, Edmar Pereira Marques e Aldaléa L. B. Marques; *Aplicação Analítica do Eletrodo de Grafite Pirolítico Quimicamente Modificado pelo Ácido 8-Hidroxiquinoleína-5-Sulfônico, com Vista à Determinação de Cu (II)*; XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado/RS (22/04 a 26/04/2001)
 7. Eliane R. de Sousa, Fernanda Crivelari Figueredo e Jarbas José Rodrigues Rohwedder; *Determinação da pressão de vapor em gasolina automotiva utilizando Cella de Multi-Reflexão e espectroscopia no infravermelho próximo*; 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Calda/MG (26 a 29/05/2003).
 8. Eliane R. de Sousa e Jarbas José Rodrigues Rohwedder; *Desenvolvimento de um espectrofotômetro e uma cela de detecção para a obtenção de espectros de gasolina na fase vapor no infravermelho próximo*; 12^o Encontro Nacional de Química (ENQA), São Luís/MA (14 a 17/12/2003).
 9. Eliane R. de Sousa e Jarbas José Rodrigues Rohwedder; *Identificação de adulterantes na gasolina empregando espectros NIR da fase gasosa*; 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Salvador/BA (30/05 a 02/06/2004).
 10. Eliane R. de Sousa e Jarbas José Rodrigues Rohwedder; *Determinação de Parâmetros de Qualidade da Gasolina Empregando Espectros NIR na Fase Gasosa*; 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas/MG (30/05 a 02/06/2005).

RESUMO

Título: Determinação de Parâmetros de Qualidade da Gasolina e Estudo de Contaminantes Utilizando Espectros no Infravermelho Próximo na Fase Vapor.

Um espectrofotômetro infravermelho próximo baseado em filtro óptico acústico sintonizável (AOTF) foi construído para obtenção dos espectros da fase vapor da gasolina. O sistema de medida do instrumento foi composto por uma célula da amostra e uma célula de detecção. Dois sensores de temperatura foram adaptados para monitorar a temperatura interna da célula de detecção e do banho de silicone empregado para aquecimento da célula da amostra, respectivamente. Para avaliar o sistema construído foram obtidos espectros da gasolina entre 25 – 90 °C com intervalos de 5 °C e uma faixa de comprimento de onda compreendida entre 1500 – 2400 nm. Os parâmetros de qualidade da gasolina: 10% destilado, 50% destilado, 90% destilado, ponto final de destilação, densidade, MON e PVR, foram previstos empregando espectros da fase vapor e o método dos mínimos quadrados parciais (PLS). Para efeito de comparação os valores de RMSEP e correlação foram comparados com os valores encontrados para espectros obtidos na fase líquida. Entre os parâmetros avaliados 10% destilado foi o que apresentou melhor previsão para a fase vapor com RMSEP e correlação iguais a 1,70 e 0,8082, respectivamente. Métodos multimodos como PLS desdobrado e PLS trilinear também foram utilizados na previsão de parâmetros de qualidade da gasolina através do emprego de espectros da fase vapor, sendo que, considerando os valores de RMSEP e correlação, o método trilinear apresentou as melhores previsões para 10% destilado (1,87 °C / 0,680), ponto final de destilação (2,68 °C / 0,760) e MON (0,57 / 0,880). O sistema também foi avaliado quanto à identificação de contaminantes, como o hexano, tolueno, pentano e etanol em várias concentrações, utilizando-se para isto, a análise de componentes principais, o qual mostrou uma melhor separação para compostos com baixo ponto de ebulição, como hexano e pentano.

ABSTRACT

Title: Determination of Quality Parameters of Gasoline and Study of Contaminants Employing Near Infrared Spectra in the Vapor Phase.

A near infrared based on an acoustic optic tunable filter (AOTF) was constructed for spectra acquisition of gasoline in the vapor phase. The measuring system of the instrument was composed by a detection cell and a sample cell, where temperature sensors were adapted to monitor the temperature of the gasoline vapor and the temperature of the silicone bath used for heating the sample, respectively. Spectra from 1500 to 2400 nm were obtained in the temperature range of 25 - 90 °C, in steps of 5 °C. The quality parameters of the gasoline (10%, 50% and 90% distilled volume, end point of distillation, density, MON and RVP) were predicted by employing vapor phase spectra and Partial Least Square (PLS). The RMSEP and correlation coefficient values were compared with those obtained with measurements performed in liquid phase. The 10% distilled volume parameter showed better predicted values for the vapor phase, presenting RMSEP and correlation coefficient of 1.70 and 0.8082, respectively. Multiway methods, such as unfolded PLS and three-way PLS, were also employed for prediction of quality parameters of gasoline, based on the spectra obtained in the vapor phase at different temperatures. Considering the RMSEP and correlation coefficient values, the latter chemometric method provided better results for 10% distilled volume (1.87 °C / 0.680), end point of distillation (2.68 °C / 0.760) and MON (0.57 / 0.880). The system was also evaluated regarding its ability to identify contaminants, such as the hexane, toluene, pentane and ethanol in several concentrations, by employing the Principal Components Analysis, showing better discrimination for compounds with low point of boiling such as hexane and pentane.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIX
LISTA DE TABELAS	XXI
LISTA DE FIGURAS.....	XXVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 A Natureza da Luz	1
1.2 Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	2
1.2.1 Instrumentação NIR	4
1.3 Análise Multivariada.....	6
1.3.1 Análise de Componentes Principais (PCA).....	6
1.3.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	8
1.3.3 Calibração e Previsão.....	9
1.3.4 Métodos Multimodos	12
1.3.4.1 PLS Trilinear.....	12
1.3.4.2 PLS Desdobrado	14
1.3.5 Pré-Processamentos	14
1.3.5.1 Correções de Linha base	15
1.3.5.2 Derivadas.....	15
1.3.5.3 Suavização	15
1.3.5.4 Centrar na Média.....	16
1.4 Controle de Qualidade da Gasolina	17
1.4.1 Alguns dos Principais Parâmetros Avaliados no Controle de Qualidade da Gasolina... ..	20
1.5 Aplicação da Técnica NIR no Controle de Qualidade dos Combustíveis	24
1.6 Medidas da Fase Vapor de Espécies Voláteis na Espectroscopia NIR	26
2. OBJETIVOS.....	26
3. EXPERIMENTAL	27
3.1 Desenvolvimento do Espectrofotômetro.....	27
3.1.1 Calibração do espectrofotômetro utilizando lâmpada de mercúrio	28
3.2 Células de Medida.....	28
3.2.1 Célula de Múltiplas Reflexões	28
3.2.2 Célula de Caminho Óptico Fixo.....	29
3.2.2.1 Calibração dos sensores de temperatura	31
3.3 Obtenção dos espectros da fase vapor da gasolina	32

3.3.1 Célula de múltiplas reflexões	32
3.3.2 Célula de caminho óptico fixo	33
3.4 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DA FASE LÍQUIDA DA GASOLINA.....	33
3.5 DETERMINAÇÃO DA PVR.....	35
3.5.1 Empregando a célula de múltiplas reflexões	35
3.5.2 Empregando a célula de caminho óptico fixo	35
3.5.3 Empregando a fase líquida da gasolina	35
3.5.4 Obtenção dos Valores de Pressão de Vapor Reid, a partir do Método Referência	36
3.6 Determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina empregando <i>PLS</i>	36
3.7 Determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina empregando métodos multimodo.	36
3.8 Avaliação do emprego do espectrofotômetro no estudo de possíveis contaminantes na gasolina	37
3.9 Calibração Multivariada dos Dados	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Características do Espectrofotômetro	38
4.1.1 Calibração do Espectrofotômetro	40
4.2 Célula de Múltiplas Reflexões.....	43
4.2.1 Determinação da PVR Empregando Calibração Multivariada.....	45
4.3 Célula de Caminho Óptico Fixo	47
4.3.1 Determinação da PVR Empregando a Célula de Caminho Óptico Fixo.....	51
4.3.2 Determinação de Parâmetros de Qualidade de Combustíveis Empregando Célula de Caminho Óptico Fixo.....	53
4.3.3 Construção dos Modelos de Calibração Empregando <i>PLS-bilinear</i>	57
4.3.4 Construção dos Modelos de Calibração Empregando <i>PLS bilinear, PLS desdobrado e PLS trilinear</i>	64
4.3.5 Identificação de contaminantes empregando célula de caminho óptico fixo	71
4.3.5.1 Classificação da gasolina contaminada a partir da fase vapor	71
4.3.5.2 Classificação da gasolina contaminada a partir da fase líquida	73
5 CONCLUSÕES	75
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
AOTF	Filtro Óptico Acústico Sintonizável
ASTM	Sociedade Americana para Ensaios de Materiais
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IAD	Índice Anti-detonante
MIR	Infravermelho médio
MON	Número de octano motor
NIR	Infravermelho Próximo
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
PFE	Ponto Final de Ebulição
PIE	Ponto Inicial de Ebulição
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PVR	Pressão de Vapor Reid
RF	Rádio frequência
RMSECV	Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada
RMSEP	Erro Quadrático Médio de Previsão
RON	Número de Octano Pesquisa
UV-Vis	Ultra Violeta - Visível

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Substâncias utilizadas como contaminantes ou adulterantes na gasolina e suas respectivas conseqüências.....	19
Tabela 2. Especificações para gasolinas automotivas brasileiras.....	20
Tabela 3. Bandas de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, na faixa espectral de 1500 a 2500 nm.....	42
Tabela 4. Resultados dos valores de temperaturas, erros de previsão (RMSEP) coeficiente de correlação para alguns parâmetros de qualidade da gasolina A, obtidos a partir da sua fase gasosa empregando pré-tratamentos como correção de linha base.....	59
Tabela 5. Resultados dos valores de temperaturas, erros de previsão (RMSEP) e coeficiente de correlação para alguns parâmetros de qualidade da gasolina A, obtidos a partir da sua fase gasosa empregando pré-tratamentos como primeira derivada.....	59
Tabela 6. Resultados dos valores de erros de previsão (RMSEP) e coeficiente de correlação para alguns parâmetros de qualidade da gasolina A, obtidos a partir da sua fase líquida e empregando pré-tratamentos como correção de linha base e primeira derivada.....	60
Tabela 7. Valores de F calculados com 95% de confiança, para os erros de previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina, empregando espectros da fase vapor e fase líquida com correção de linha base.....	63
Tabela 8. Valores de F calculados com 95% de confiança, para os erros de previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina, empregando espectros da fase vapor e fase líquida com primeira derivada.....	63
Tabela 9. Resultados dos valores de erros de previsão (RMSEP) e correlação para sete parâmetros de qualidade da gasolina A. Valores obtidos a partir dos modelos quimiométricos construídos com o emprego dos espectros da fase vapor e ferramentas quimiométricas como PLS desdobrado, PLS trilinear e PLS bilinear.....	69
Tabela 10. Valores do teste F calculados com 95 % de confiança, para os erros de previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina obtidos através do PLS desdobrado, PLS trilinear e PLS bilinear, empregando espectros da fase vapor.....	70

Tabela 11. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>10% destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.....	93
Tabela 12. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>50 % destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.....	94
Tabela 13. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>90 % destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.....	95
Tabela 14 Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>ponto final de destilação</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.....	96
Tabela 15. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>densidade</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.....	97
Tabela 16. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>MON</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.....	98
Tabela 17. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>PVR</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.....	99

Tabela 18. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>10% destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	100
Tabela 19. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>50% destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	101
Tabela 20. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>90% destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	102
Tabela 21. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>ponto final de destilação</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	103
Tabela 22. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>densidade</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	104
Tabela 23. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>MON</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	105
Tabela 24. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>PVR</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	106

Tabela 25. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>10% destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	107
Tabela 26. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>50% destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	108
Tabela 27. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>90% destilado</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	109
Tabela 28. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>densidade</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	110
Tabela 29. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>ponto final de destilação</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base...	111
Tabela 30. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>MON</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	112
Tabela 31. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>PVR</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	113

Tabela 32. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro 10% destilado utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	114
Tabela 33. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro 50% destilado utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	115
Tabela 34. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro 90% destilado utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	116
Tabela 35. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro densidade utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	117
Tabela 36. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro Ponto Final de Destilação utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	118
Tabela 37. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro MON utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	119
Tabela 38. Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro PVR utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro eletromagnético.....	1
Figura 2. Representação esquemática de um AOTF não-colinear. (A) Radiação policromática incidente; (B) e (B') Feixes monocromáticos; (C) Radiação policromática remanescente; (D) Absorvedor acústico; (E) Transdutor acústico; (F) Gerador de Rádio-Frequência e (G) Direção de propagação da onda acústica.....	5
Figura 3. Primeira e segunda componente principal em um espaço bidimensional.....	7
Figura 4. (A) representação dos <i>loadings</i> e <i>scores</i> em um plano bidimensional. (B) representação dos <i>loadings</i> como cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e a variável.....	8
Figura 5. Ajuste da variável latente da matriz de dados X, correlacionado com o vetor de resposta Y na modelagem por PLS.....	9
Figura 6. Diferentes maneiras de processar um tensor \underline{Z} trilinear. (i) PLS trilinear, (ii) PLS desdobrado, (iiia) e (iiib) PLS bilinear.....	13
Figura 7. Representação gráfica da decomposição da matriz \underline{Z} em <i>scores</i> (t) e pesos (w^j e w^k).....	13
Figura 8. Representação esquemática de um tensor Z trilinear desdobrado em uma matrix de dados bidimensional (I x JK).....	14
Figura 9. Representação gráfica do cálculo para centrar os dados na média.....	17
Figura 10. Esquema da montagem do espectrofotômetro infravermelho próximo para obtenção de espectros na fase vapor de gasolina. (A) Microcomputador (B) Amplificador e filtro lock-in, (C) Fonte de alimentação para lâmpada, (D) Lâmpada de tungstênio (50 W), (E) Filtro óptico acústico sintonizável-AOTF, (F) e (I) Lentes colimadoras de CaF, (G) Gerador de rádio frequência, (H) Célula de medida para gás ou vapor, (J) Detector de InAs (EG&G), (L) Pré-amplificador e (M) Controlador de temperatura.....	27
Figura 11. (A) Vista geral da célula de múltiplas reflexões com caminho óptico variável; (B) Representação esquemática de 28 reflexões.....	29

Figura 12. Célula de medida para obtenção de espectros na fase vapor. (A) Esquema mostrando a célula de detecção e célula da amostra com os demais componentes; (B) Imagem mostrando a célula da amostra conectada a célula de medida e mergulhada no banho de silicone.....	30
Figura 13. Esquema eletrônico do circuito utilizado no condicionamento dos sinais proveniente dos sensores de temperatura.....	31
Figura 14. Condicionamento da amostra de gasolina, para obtenção da fase vapor. (A) Seringa para transferência da amostra; (B) Septo de borracha; (C) Frasco de polietileno; (D) Banho termostático.....	32
Figura 15. (1) Detalhe da célula de fluxo com caminho óptico de 1mm, empregando fibras ópticas. (2) Sistema utilizando fibras ópticas para transporte da radiação da fonte a célula da amostra e desta até o detector. (A) Espectrofotômetro, (B) Dispositivo empregando espelhos toroidais, (C) Fibras ópticas, (D) recipiente contendo a amostra, (E) Bomba peristáltica, (F) Cella de fluxo e (G) Recipiente de descarte da amostra.....	34
Figura 16. Tela de acesso principal para aquisição dos dados, desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0.....	39
Figura 17. Gráfico da relação comprimento de onda <i>versus</i> frequência para o AOTF.....	40
Figura 18. Espectros de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio obtidos em diferentes valores de resolução do AOTF: (A) 0,05; (B) 0,10; (C) 0,15; (D) 0,20; (E) 0,25 e (F) 0,30 MHz empregando o espectrofotômetro construído.....	41
Figura 19. Relação de calibração entre a rádiofreqüência (MHz) e o comprimento de onda (nm) para os valores médios de resolução.....	43
Figura 20. Espectros de vapor da gasolina com os seus respectivos desvios padrões (A) Relação 1:20; (B) Relação 1:10; (C) Relação 1:5 e (D) Relação 1:2,5.....	44
Figura 21. (A) Espectros NIR da fase vapor da gasolina corrigidos pela primeira derivada. (B) Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores de referência	46
Figura 22. Correlação entre os valores de temperatura (°C) e a voltagem (mV). (A) Sensor 1 - Sensor do banho e (B) Sensor 2 - Sensor interno da célula de detecção.....	48

Figura 23. Gráfico da temperatura média da amostra <i>versus</i> temperatura média do banho com os respectivos desvios; (n = 3).....	49
Figura 24. Curva da estimativa do desvio padrão relativo em função da temperatura do banho, para o valor de absorção obtido no comprimento de onda de 2300 nm.....	50
Figura 25. Espectros da gasolina na fase vapor, obtidos com a célula de caminho óptico fixo. (A) Sem fita de aquecimento e correção de linha base. (B) Com fita de aquecimento e correção de linha base.....	51
Figura 26. (A) Espectros da fase vapor da gasolina C obtidos a uma temperatura de aquecimento igual a 40 °C. (B) Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores de referência.....	53
Figura 27. Fluxograma do algoritmo desenvolvido para as leituras dos espectros da fase vapor da gasolina em sistema espectrofotométrico NIR. $t_{inicial}$ = temperatura inicial; t_{final} = temperatura final, Δt = variação de temperatura.....	54
Figura 28. (A) Espectro de absorção da gasolina na fase gasosa. (B) Espectro de absorção da gasolina na fase líquida.....	56
Figura 29. Estrutura empregada para montar a matriz de dados para o conjunto de calibração empregando o PLS-bilinear onde i_1 e i_n representam os 12 espectros obtidos em diferentes valores de temperatura da primeira amostra e da e-nesima amostra, respectivamente.....	65
Figura 30. Estrutura empregada para montar a matriz de dados para o conjunto de calibração empregando o PLS desdobrado, onde i_1 representa os 12 espectros obtidos em diferentes valores de temperatura.....	66
Figura 31. Correlação entre absorbância e temperatura (°C). Valores extraídos da Figura 30 correspondentes ao comprimento de onda em 2300 nm.....	67
Figura 32. Espectro 3D de uma amostra de gasolina em diferentes valores de temperatura....	68
Figura 33. Gráfico de Scores para a PCA, construído a partir dos espectros da fase vapor da gasolina (A) Espectros registrados a 40 °C; (B) Espectros registrados a 60 °C e (C) Espectros registrados a 80 °C.....	72

Figura 34. Gráfico de Scores para a PCA, construído a partir dos espectros da fase líquida da gasolina.....	74
Figura 35. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 40 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	85
Figura 36. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 60 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	86
Figura 37. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 80 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	87
Figura 38. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 40 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	88
Figura 39. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 60 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	89
Figura 40. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 80 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.....	90
Figura 41. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.....	91

Figura 42. Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada..... 92

1. INTRODUÇÃO

1.1 A Natureza da Luz

Desde as civilizações mais antigas, o estudo dos fenômenos físicos relacionados à natureza da luz possui importância fundamental para a humanidade.

A luz é denominada como a radiação eletromagnética convenientemente representada como um campo elétrico e um campo magnético, que se propagam em fase, oscilando senoidalmente, perpendiculares entre si e à direção de propagação [1].

Existem características peculiares das ondas eletromagnéticas que determinam as suas propriedades. As características essenciais são comprimento de onda (λ), frequência (ν) e número de onda ($\bar{\nu}$).

Um grande intervalo de frequências e comprimentos de onda da radiação eletromagnética forma o espectro eletromagnético, como mostrado na Figura 1.

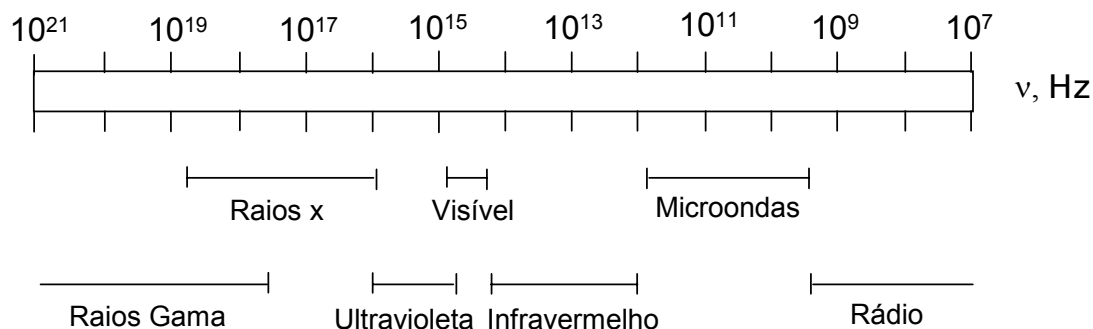


Figura 1: Espectro eletromagnético

Os estudos realizados neste trabalho são resultados da interação da luz com comprimentos de onda na região NIR, do inglês *Near Infrared Spectroscopy*.

1.2 Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

De acordo com a literatura, a descoberta da região NIR por Frederick William Herschel ocorreu por volta de 1800 [2-4], ou seja, bem antes do infravermelho médio (MIR – *Middle Infrared*). Porém, este último foi o primeiro a conseguir uma ampla aceitação junto aos pesquisadores da época, em virtude da sua grande habilidade na identificação da estrutura molecular de compostos orgânicos. A partir dos anos 60 a química analítica passou por uma grande evolução, com as diversas publicações de Karl Norris demonstrando aplicações práticas do infravermelho próximo [5]. Norris tornou-se reconhecidamente o pioneiro na utilização do espectro NIR como uma ferramenta para determinações analíticas em amostras complexas. Provou ser possível a aplicação do NIR para a determinação de moléculas orgânicas, como proteína e óleos em produtos agrícolas, sempre associado a utilização de ferramentas estatísticas (calibração multivariada) na interpretação deste espectro aparentemente complexo [5].

A região NIR do espectro eletromagnético corresponde à faixa de comprimento de onda situada entre 800 a 2500 nm, caracterizada por bandas largas e sobrepostas, as quais surgem das combinações e sobretons provenientes das vibrações fundamentais encontradas na região do infravermelho médio. As bandas de absorção NIR são tipicamente mais fracas que as bandas fundamentais do infravermelho médio, aproximadamente um fator de 10 a 100 vezes. Pelo fato de não apresentar bandas características para cada grupo funcional, o espectro NIR não pode ser interpretado da mesma maneira que o espectro no infravermelho médio, uma vez que nesta região observa-se bandas acentuadas e estreitas. Dessa forma, a obtenção de informações quimicamente relevantes na região NIR, torna-se bastante difícil sem o uso de métodos quimiométricos. A baixa intensidade das absorções na região NIR é compensada pelo emprego de fontes de radiação de alta intensidade e

detectores de excelente detectividade, que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído e conseqüentemente uma maior estabilidade das medidas efetuadas.

A energia necessária para alcançar o segundo ou terceiro nível excitado é aproximadamente duas ou três vezes maior que a energia de transição de primeira ordem e o comprimento de onda de absorção é inversamente proporcional à energia. Dessa forma, as bandas de absorção ocorrem em, aproximadamente, metade e um terço do comprimento de onda fundamental [6]. Assim, uma vibração de estiramento C-H que ocorre em 3200 nm, no estado fundamental, apresentará primeiro e segundo sobreton nas proximidades de 1600 e 1070 nm, respectivamente.

Várias estruturas podem apresentar sobretons correspondentes aos seus modos vibracionais fundamentais (estiramento e deformação). Para a região espectral NIR, os sobretons de ligação X-H, onde X pode ser N, C e O são de grande interesse, porque os primeiros sobretons de outros tipos de vibração, como por exemplo, C-O ocorrem ainda na região do infravermelho médio e, portanto, apresentam apenas o segundo sobreton na região NIR. As bandas de combinação também são observadas na região NIR e envolvem além dos estiramentos das ligações C-H, O-H e N-H, um ou mais modos de deformação, aumentando dessa forma, a complexidade do espectro no infravermelho próximo. Apesar disso, esses espectros permitem medidas quantitativas e qualitativas a partir da discriminação de um material do outro. Esta técnica tem se revelado uma poderosa ferramenta para pesquisas na agricultura [5, 7-11], alimentos [12-14], indústria farmacêutica [15-16], medicina [17-18] e produtos petroquímicos [19-22]. As investigações utilizando-se a espectroscopia NIR diretamente no processo de fabricação, também têm adquirido grande destaque, uma vez que este método pode monitorar de forma rápida todos os estágios do processo, reduzindo dessa forma, o tempo de fabricação e garantindo a qualidade do produto em cada etapa do processo [23].

1.2.1 Instrumentação NIR

Um espectrofotômetro NIR pode ser montado utilizando-se componentes ópticos semelhantes àqueles empregados nos instrumentos UV-Visível, o que concede a este espectrofotômetro um menor custo quando comparado a um espectrofotômetro MIR. A instrumentação utilizada na obtenção dos espectros NIR é basicamente composta por uma fonte de radiação, um porta amostra, um seletor de comprimento de onda e um detector.

a) Fonte de radiação

Uma boa fonte de radiação na espectroscopia NIR deve emitir uma radiação contínua em toda a sua faixa espectral. Assim, lâmpadas de Tungstênio – Halogênio são geralmente empregadas como fonte de energia nos instrumentos NIR, fornecendo uma grande quantidade de energia na região de interesse (700-2500 nm).

b) Seletor de Comprimento de Onda

Os primeiros espectrofotômetros que operavam na região do infravermelho próximo eram baseados em filtros de interferência. Este fato limitava bastante o uso destes instrumentos, devido as dificuldades na obtenção de um espectro com resolução apropriada [24]. Com a evolução da tecnologia empregada para a seleção do comprimento de onda os instrumentos NIR passaram a utilizar como monocromadores redes de difração, sistemas interferométricos (FT) e Filtros Óptico-Acústico Sintonizáveis (AOTF).

O AOTF é um dispositivo óptico – acústico, o qual está baseado na difração da luz pela onda acústica em um cristal anisotrópico, sendo mais utilizado o TeO_2 [25]. Quando disposto sob uma configuração não-colinear as ondas acústicas e ópticas propagam-se em diferentes ângulos através do cristal. Neste sistema, aplica-se uma onda de radiofrequência no transdutor associado ao cristal de TeO_2 , o qual a converte em onda acústica que propaga-se pelo cristal causando variações no índice de refração (Figura 2).

O avanço deste tipo de instrumentação se baseia no desenvolvimento de métodos de preparação dos cristais e na fabricação de transdutores capazes de transformar a energia elétrica em energia acústica em uma ampla faixa de frequência.

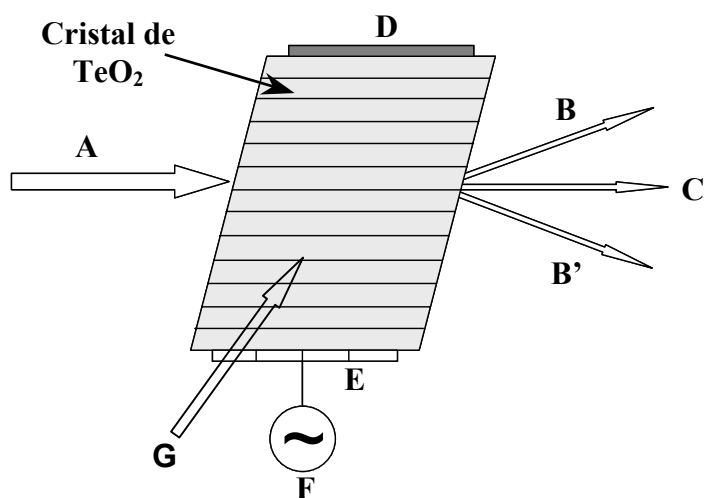


Figura 2: Representação esquemática de um AOTF não-colinear. (A) Radiação policromática incidente; (B) e (B') Feixes monocromáticos; (C) Radiação policromática remanescente; (D) Absorvedor acústico; (E) Transdutor acústico; (F) Gerador de Rádio-Frequência e (G) Direção de propagação da onda acústica.

O AOTF por não possuir partes móveis é um dispositivo compacto e robusto, o que lhe confere uma maior robustez em aplicações no campo ou na indústria que requeiram monitoração *in/on line*. Além disso, o AOTF apresenta uma grande velocidade de resposta (μs) e uma eficiência de transmissão de aproximadamente 98%. Em virtude das vantagens oferecidas, novos instrumentos baseados neste dispositivo têm sido desenvolvidos [25 - 26].

c) Detector

Os detectores empregados na região espectral NIR devem ser caracterizados por três parâmetros básicos: resposta espectral, velocidade de resposta e a

quantidade mínima de energia radiante que eles podem detectar. Assim, detectores baseados em ou materiais fotocondutores como PbS e InGaAs são frequentemente empregados nesta região.

1.3 Análise Multivariada

A natureza complexa da região espectral NIR, raramente permite a utilização de um único comprimento de onda para propostas quantitativas (análise univariada). Na maioria dos casos, a informação necessária para um dado procedimento analítico precisa reunir a informação de várias ou de todas as variáveis espectrais (análise multivariada) [27]. Dentro desse contexto, surge a necessidade de ferramentas matemáticas para o tratamento dos dados adquiridos. Assim, a quimiometria, área que emprega métodos matemáticos e estatísticos para extrair informações relevantes a partir de dados analíticos, vem sendo muito utilizada no intuito de solucionar ou minimizar tais problemas [28-32].

1.3.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados é a Análise de Componentes Principais (PCA) [33 - 37]. A PCA é um método matemático de tratamento de dados baseado em álgebra linear o qual corresponde à decomposição da matriz de dados X , de dimensão $m \times n$, no produto de duas matrizes, a matriz dos scores T e a transposta da matriz dos pesos L^T como mostrado na equação abaixo:

$$X = TL^T$$

O método é utilizado para a transformação de dados complexos, com a finalidade de extrair informações relevantes do conjunto de dados e torná-las de fácil interpretação. Um novo conjunto de variáveis denominado de Componentes Principais é constituído a partir da combinação linear dos dados originais, criando assim novos eixos no espaço multidimensional que são ortogonais entre si e construídos em ordem decrescente da quantidade de variância que descrevem. Este

tipo de análise de dados encontra as direções no espaço multivariado onde a variabilidade dos dados é máxima, ajustando um vetor nestas direções. Cada vetor é um componente principal (PC) e as coordenadas de cada amostra neste novo espaço variável constitui o *score* para este PC. Assim, cada amostra acaba sendo representada por um ponto no espaço de dimensão M do qual é possível extrair informações das amostras e de agrupamento de amostras, que apresentem características semelhantes. A representação gráfica de um conjunto de dados em um espaço bidimensional é ilustrada na Figura 3.

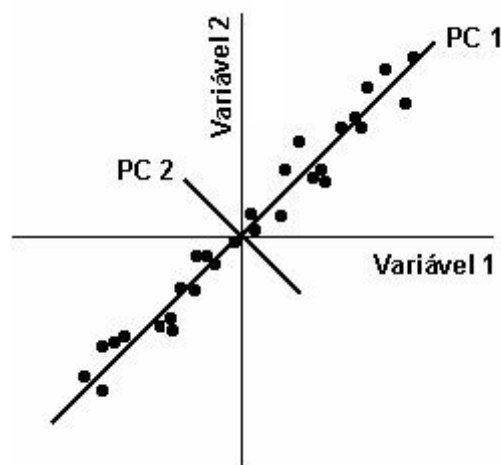


Figura 3: Primeira e segunda componentes principais em um espaço bidimensional.

Normalmente, a quantidade máxima de variação nos dados é explicada pela primeira componente principal e a cada sucessiva PC a variabilidade residual remanescente no conjunto de dados é explicada de modo que a variação total seja descrita ao se reunir todas as PC.

Em um plano bidimensional as amostras podem coordenar com o eixo das variáveis ou com relação a componente principal. Na Figura 4A a linha preta tracejada representa a coordenada de uma amostra em relação aos eixos das componentes principais (*scores*) e a linha vermelha mostra a coordenada dessa mesma amostra com relação ao eixo das variáveis (*loadings*). Na realidade os *loadings* são os cossenos dos ângulos entre cada variável e a componente principal (Figura 4B).

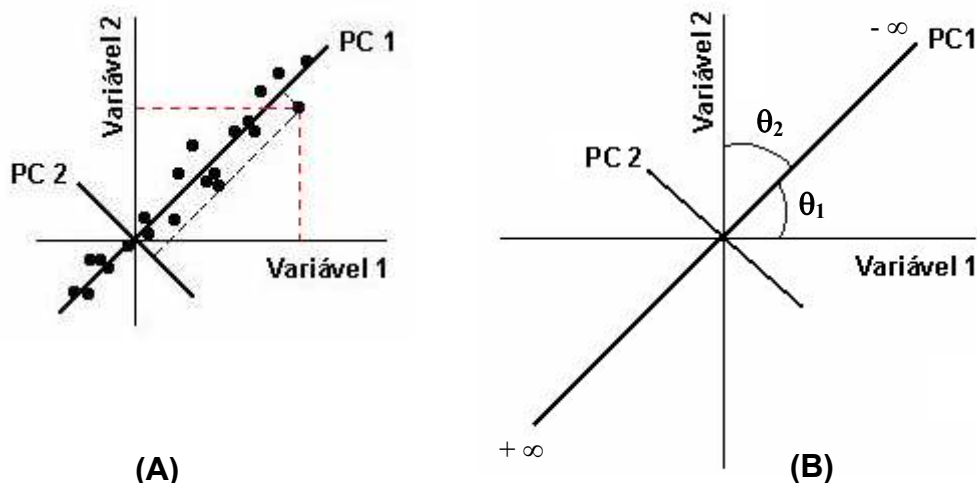


Figura 4: (A) representação dos *loadings* e *scores* em um plano bidimensional. (B) representação dos *loadings* como cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e a variável.

1.3.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Um dos métodos de calibração multivariada mais popular é a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS), o qual tem sido extensamente descrito na literatura [37-38]. Esta ferramenta tem sido aplicada com sucesso em análise quantitativa de dados obtidos a partir de técnicas como, UV-visível [39], infravermelho próximo [40], cromatografia [41] e eletroquímica [42].

De maneira semelhante ao PCA, o PLS decompõe as matrizes de dados X e Y de forma que cada PC do modelo sofra uma pequena modificação ao tentar buscar a máxima covariância entre X e Y e por esse motivo passa a receber a denominação de Variável Latente [43]. Os modelos gerados a partir das matrizes X e Y procuram simultaneamente as variáveis latentes em X que melhor predizem as variáveis em Y. Este método apresenta as vantagens de utilizar um maior número de informações obtidas de cada amostra, diminuindo o erro de análise e permitindo determinações simultâneas até mesmo na presença de espécies interferentes, o que faz dele um método mais robusto que outros procedimentos matemáticos empregados

atualmente. A Figura 5 mostra o ajuste da variável latente da matriz de dados X, de acordo com o vetor de concentração ou propriedade Y.

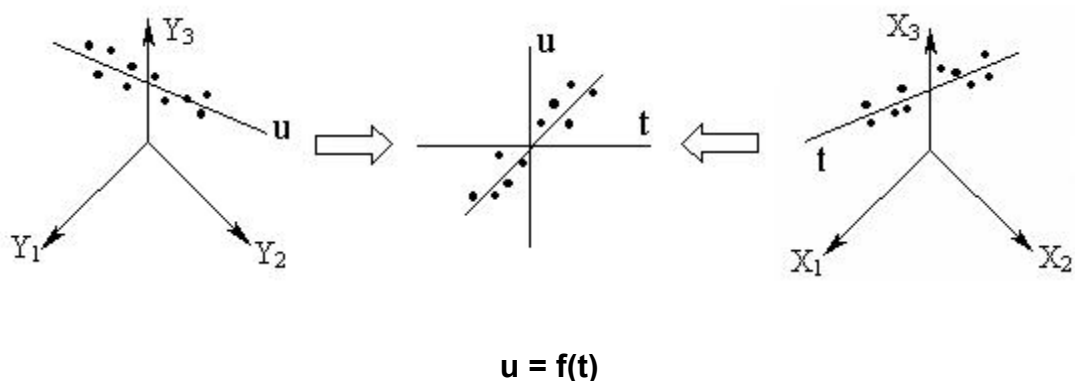


Figura 5: Ajuste da variável latente da matriz de dados X, correlacionado com o vetor de resposta Y na modelagem por PLS.

A otimização de um modelo PLS consiste em determinar o número ótimo de variáveis latentes a serem mantidos no modelo. Se por um lado a seleção de muitos fatores aumenta o risco de introdução de ruído no modelo, por outro lado, a seleção de poucos fatores pode causar a perda de informação relevante. O número de fatores no PLS é calculado a partir do conjunto de calibração. Assim, o modelo com menor erro de previsão deve ser o mais apropriado para a previsão dos parâmetros de interesse [44].

1.3.3 Calibração e Previsão

A análise multivariada geralmente consiste de dois passos. O primeiro é caracterizado pelo uso de algumas variáveis previamente medidas (x_1, x_2, \dots, x_n) para quantificar a variável y . Este procedimento é conhecido como calibração, que de forma geral preocupa-se em como prever y a partir dos valores de medida x , via alguma função de transferência $y = f(x)$ [33, 38]. Frequentemente as variáveis y e x são denominadas variáveis dependentes e independentes, respectivamente.

Construído o modelo de calibração com o auxílio de um método de referência, ele pode ser usado posteriormente para prever a variável y nas amostras desconhecidas. Esta etapa é conhecida como previsão. A habilidade de previsão de um modelo é avaliada com base no erro médio quadrático de previsão (RMSEP), que matematicamente possui alguma semelhança com o desvio padrão:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}}, \text{ onde}$$

$$\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2 = PRESS \text{ (soma dos quadrados dos erros de previsão)}$$

n = número de amostras

Há duas maneiras de avaliar a capacidade preditiva do modelo construído. A primeira é denominada validação interna, que consiste na validação cruzada utilizando-se as mesmas amostras do conjunto de calibração. A segunda consiste na previsão de y a partir de um conjunto de amostras que não participaram da etapa de calibração, desse modo denominada validação externa.

O método de validação cruzada por sua vez, consiste em separar um grupo ou apenas uma das amostras de calibração, construindo-se o modelo com as amostras restantes. O parâmetro de interesse da amostra que foi retirada do conjunto de calibração é então previsto e por comparação com o valor esperado é calculado o erro. Após obtenção dos erros de cada amostra é calculada a raiz quadrada da média dos erros quadráticos gerada por validação cruzada (RMSECV) para cada fator estudado. Este valor mostra a exatidão do modelo construído.

Durante a etapa de validação é imprescindível a detecção de amostras discrepantes (*outliers*), ou seja, amostras que não fazem parte de um grupo homogêneo. Uma variedade de fatores pode contribuir para a presença de *outliers*. Entre eles podemos destacar [45]:

- I. A amostra apresenta diferença de matrix;
- II. Deslocamento de um ou vários picos no espectro;
- III. Mau funcionamento do equipamento,
- IV. A amostra não pertence à população atual.

Uma maneira de se determinar amostras *outliers* é a partir da análise do gráfico da variância residual *versus leverage*.

A *leverage* é uma propriedade capaz de avaliar a influência de uma amostra na construção do modelo. Isto pode ser verificado através da análise da distância da amostra ao centróide do conjunto de dados. Geralmente admite-se como limite máximo a relação sugerida pela seguinte equação [34]:

$$h = \frac{3k}{n}, \text{ onde}$$

k = número de componentes principais

n = número de amostras

Além da *leverage* uma outra grandeza denominada variância residual é utilizada no diagnóstico de *outliers*, onde amostras mal modeladas apresentam altos resíduos. Conseqüentemente, uma amostra com alta variância residual e alta *leverage* é considerada um *outlier* e por esse motivo deve ser excluída do modelo.

A exatidão do modelo pode ser verificada a partir de algumas propriedades capazes de medir o grau de ajuste do modelo com o conjunto de dados em questão. Entre estas propriedades podemos destacar o Teste de Fischer, também conhecido como teste F. Esse teste é definido como:

$$F_{c(v_1, v_2)} = \frac{RMSEP_1^2}{RMSEP_2^2}$$

Onde

$$F_c = F_{\text{calculado}}$$

$RMSEP_1$ e $RMSEP_2$ = Erro médio quadrático de previsão para os métodos 1 e 2, respectivamente.

v (número de graus de liberdade) = $n-1$

n = número de amostras

O erro de previsão do método menos exato deve ser colocado sempre no numerador, enquanto o erro de previsão do método mais exato é colocado no denominador. O que faz com que o valor de F seja sempre maior do que a unidade. Os valores de $F_{\text{calculado}}$ devem ser comparados com o valor de $F_{\text{teórico}}$ disponível em tabelas de livro de estatística [46], levando em consideração o número de graus de liberdade de ambos os conjuntos de dados.

1.3.4 Métodos Multimodos

Métodos multimodos podem ser exemplificados através de técnicas instrumentais que fornecem como resposta uma matriz de dados para cada amostra. Entre estas técnicas podemos citar a fluorimetria de excitação – emissão, a qual é formada por três dimensões: comprimento de onda de excitação, comprimento de onda de emissão e tempo. Com o decorrer dos anos, uma variedade de métodos como PLS desdobrado e PLS trilinear têm sido propostos para o tratamento deste tipo de dados [47].

1.3.4.1 PLS Trilinear

O PLS trilinear constitui uma técnica bem elaborada a qual tem recebido atualmente uma atenção especial em virtude da disponibilidade de sofisticados equipamentos analíticos. O PLS trilinear é baseado em um tensor Z com dimensões

$I \times J \times K$, o qual pode ser rearranjado de forma a se adequar às exigências dimensionais de cada método, conforme mostra a Figura 6.

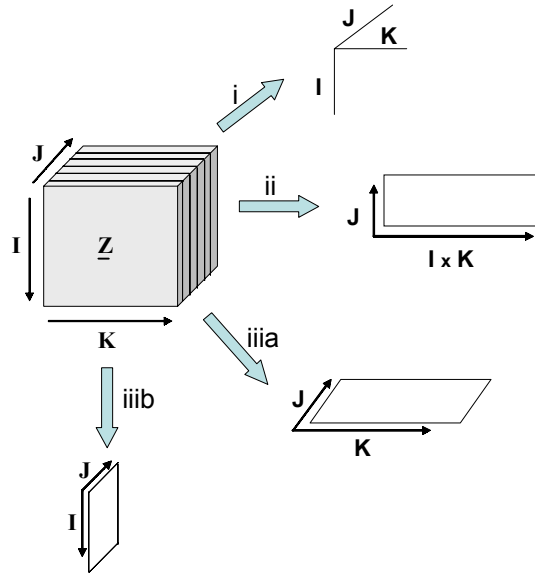


Figura 6: Diferentes maneiras de processar um tensor \underline{Z} trilinear. (i) PLS trilinear, (ii) PLS desdobrado, (iii)a e (iii)b PLS bilinear.

Um arranjo trilinear pode ser decomposto em tríades, consistindo de um vetor *score* (t) e 2 vetores peso (w^j e w^k), cujo modelo de Z é dado pela equação abaixo e mostrado graficamente na Figura 7.

$$z_{ijk} = t_i w_j^j w_k^k$$

Figura 7: Representação gráfica da decomposição da matriz \underline{Z} em *scores* (t) e pesos (w^j e w^k).

1.3.4.2 PLS Desdobrado

Os dados originais para os métodos multimodo são representados por um tensor Z com dimensões $I \times J \times K$ (amostras \times temperatura \times comprimento de onda) que pode ser ilustrado na forma de um cubo. No PLS desdobrado é possível mudar o arranjo de forma que, a combinação (JK) passe a ser uma única variável, originando desse modo, uma matrix de dados com dimensões $I \times (JK)$ (Figura 8).

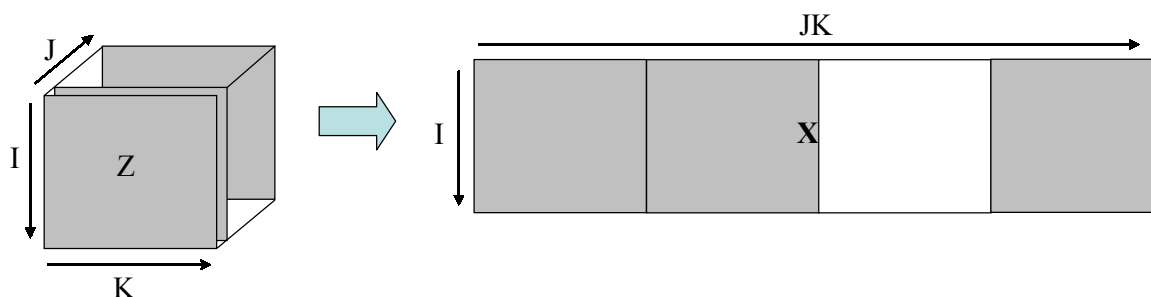


Figura 8: Representação esquemática de um tensor Z trilinear desdobrado em uma matrix de dados bidimensional ($I \times JK$).

1.3.5 Pré-Processamentos

Com o objetivo de eliminar variações aleatórias ou sistemáticas, isto é, aquelas que não estão relacionadas ao parâmetro de interesse, como por exemplo, deslocamentos de linha base, os espectros NIR devem ser convenientemente pré-processados, a fim de reduzir informações não desejadas. Contudo, essa etapa de pré-tratamento deve ser realizada com cautela, uma vez que, informações espectrais relevantes, podem ser significativamente removidas [48]. Alguns dos processos matemáticos utilizados para solucionar estes efeitos são métodos de correção de linha base, suavização e centrar na média.

1.3.5.1 Correções de Linha base

O método de correção de linha base é uma transformação amplamente utilizada como pré-tratamento em dados espectroscópicos, no intuito de corrigir a linha de base das amostras.

Este método tem como fundamento, subtrair o valor de menor intensidade dos dados dos demais valores do espectro [49]. Como resultado o valor mínimo passa a ser zero e os demais valores próximo a este valor.

1.3.5.2 Derivadas

Assim como no caso anterior, variações espectrais na linha base podem ser corrigidas através do cálculo das derivadas do espectro original. Este método também permite uma definição precisa de cada posição de máximo de bandas de absorção, porém a principal desvantagem deste processo é que o ruído, uma vez presente nos espectros originais, pode ter seu valor amplificado diminuindo a relação sinal/ruído. Vários algoritmos têm sido empregados para o cálculo da primeira derivada, entre eles destacam-se a derivada de Norris e a derivada de Savitzky-Golay [49].

1.3.5.3 Suavização

Ferramentas de suavização são freqüentemente usadas para melhorar a relação sinal-ruído dos dados espectrais [50]. A maioria destes métodos utiliza intervalos de comprimentos de onda (janelas) cuja largura afeta diretamente o resultado da suavização. Uma janela muito grande remove ruído, mas por outro lado, a forma da banda pode ser alterada causando perdas de informações relevantes [35]. Dentre as técnicas de suavização que utilizam janelas, três apresentam grande destaque: suavização pela média, suavização pela média móvel e suavização Savitzky-Golay.

I. Suavização pela Média

Neste tipo de suavização seleciona-se uma janela de abertura = $n+1$, sendo n par. Calcula-se a média das respostas que será a primeira variável do espectro suavizado, com comprimento de onda igual ao do centro da janela. O mesmo procedimento é realizado para as demais variáveis e como consequência o número de variáveis é diminuído.

II. Suavização pela Média Móvel

Similar a suavização pela média, porém neste caso, a janela se move de elemento em elemento ao invés de janela em janela. Como resultado é obtido um espectro suavizado contendo praticamente o mesmo número de variáveis que o original.

III. Suavização Savitzky-Golay

Também conhecida como suavização polinomial, esse tipo de suavização seleciona o tamanho da janela e em seguida ajusta um polinômio aos pontos pertencentes à janela. Os pontos em questão são então substituídos pelo valor determinado através do polinômio.

1.3.5.4 Centrar na Média

Centrar na média uma variável para um conjunto de espectros, consiste em calcular a média das intensidades para cada comprimento de onda e subtrair cada intensidade do respectivo valor médio [34], isto faz com que para cada variável seus valores tenham média zero. Geralmente centrar na média não altera a informação do modelo, por esta razão muitos analistas usam essa ferramenta como um *default*. A centralização na média é realizada da seguinte maneira [51]:

Para uma coluna j :

$$\bar{x}_j = \sum_{i=1}^n \frac{x_{i,j}}{n}$$

$$x_{i,j \text{ corr}} = x_{i,j} - \bar{x}_j$$

A figura 9 mostra uma representação gráfica do efeito de centralização na média sobre um conjunto de amostras com 3 variáveis (x_1, x_2, x_3).

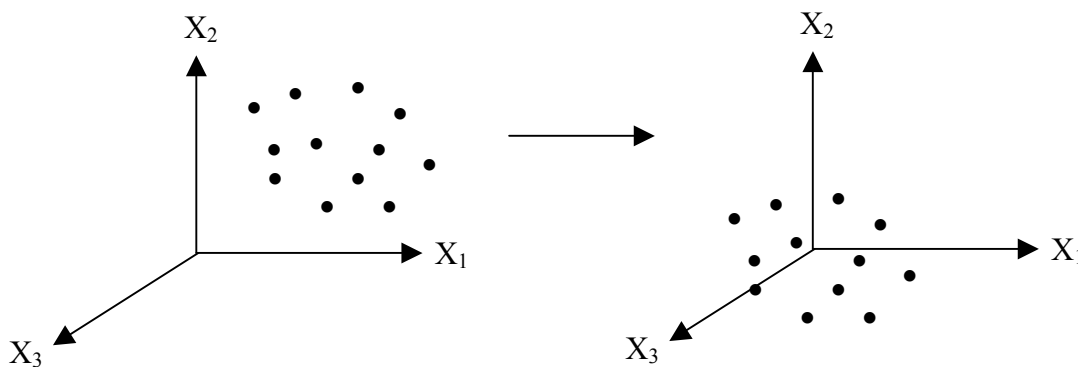


Figura 9: Representação gráfica do cálculo para centrar os dados na média.

1.4 Controle de Qualidade da Gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados, devendo esta, obedecer uma série de especificações para que seja considerada dentro dos padrões de qualidade exigidos para sua comercialização. As especificações da gasolina devem obrigatoriamente atender as exigências de qualidade visando proporcionar um bom funcionamento dos motores, a saúde dos que a manipulam, a preservação do meio-ambiente e evitar práticas de adulteração e sonegação fiscal [52].

Entretanto, devido o seu grande valor econômico, a gasolina tornou-se um produto atrativo para fraudadores de combustíveis. Tal fato está vinculado a obtenção de lucro fácil e excessivo por parte dos sonegadores, o que acarreta sérios

prejuízos a economia do país afetando diretamente o consumidor devido aos danos provocados nos motores dos veículos. Como consequência da adulteração, o desempenho e rendimento do motor diminuem, peças de borrachas do sistema de alimentação se deterioram e ocorre o aumento na emissão de poluentes. A identificação de gasolina adulterada necessita de uma ação rápida por parte das agências de regulamentação a fim de proteger os consumidores dos prejuízos causados pela má qualidade da gasolina, além do aumento da poluição. Atualmente, o desenvolvimento de novas metodologias com a proposta de detecção da adulteração de gasolina pode ser encontrado na literatura. Moreira, *et al.* utilizou o perfil cromatográfico de amostras comerciais de gasolina como uma ferramenta para detectar amostras adulteradas por solventes orgânicos através da comparação com amostras de gasolina propositalmente adulteradas [53]. Uma outra metodologia realizada por Oliveira, *et al.* avaliou a influência da adulteração no perfil de destilação da gasolina através do emprego de um método de classificação multivariada associado a um processo discriminatório da amostra (*screening*) [54]. Gasolinas são geralmente adulteradas pela adição de óleo diesel, querosene, refinados petroquímicos e etanol. A grande diferença entre os preços deste combustível e os produtos empregados na adulteração torna esta prática muito rentável. Dependendo do tipo de substância incorporada à composição da gasolina, diferentes problemas podem ser observados (Tabela 1).

Tabela 1: Substâncias utilizadas como contaminantes ou adulterantes na gasolina e suas respectivas conseqüências [55].

Tipo de contaminação & adulteração	Problemas
Diesel e querosene	Aumento do ponto de ebulição (Depósito na câmara de explosão) Baixo valor de octanagem Detonação – antecipada perda de rendimento do motor
Solventes	Ataque à elastômeros (mangueiras, filtros) Ataque à pintura Detonação Depósito em bicos injetores e válvulas
Água	Separação de fases Corrosão do tanque e do sistema de alimentação de combustível

O problema da adição de substâncias adulterantes na gasolina tem promovido a ação por parte da agência brasileira responsável pela produção e comercialização do petróleo – ANP (Agência Nacional do Petróleo), iniciando assim, uma luta constante contra tais irregularidades. O monitoramento dos combustíveis é realizado a partir da avaliação de alguns parâmetros mediante o emprego de métodos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Os principais parâmetros para a gasolina e suas especificações são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Especificações para gasolinas C automotivas brasileiras [56]

Parâmetros	Especificações
Cor	Incolor ou amarelada
Aspecto	Límpido, isento de impurezas
Etanol, % v/v	25 ± 1
Massa específica a 20 °C, Kg/m ³	Não especificada
Destilação, °C	
10% evaporado, máx	65
50% evaporado, máx	80
90% evaporado, máx	190
Ponto final de ebulição, máx	220
Resíduo - % v/v, máx	2,0
Nº de octano motor – MON, min	82,0
Índice antidetonante – IAD, min	87,0
Pressão de Vapor a 37,8 °C	69,0
Goma atual lavada, máx	5
Período de indução a 100°C, min	360
Corrosividade ao cobre a 50 °C, 3h, máx	1
Enxofre - %massa, máx	0,10
Benzeno - % v/v, máx	1,0
Chumbo – g/L, máx	0,005

1.4.1 Alguns dos Principais Parâmetros Avaliados no Controle de Qualidade da Gasolina [55]

a) Pressão de Vapor Reid

A pressão de vapor é uma importante propriedade física da gasolina, já que esta é responsável pela definição de sua volatilidade, e uma vez monitorada, pode assegurar maior segurança no armazenamento e transporte da mesma [57].

A pressão de vapor da gasolina deve ser controlada sob uma determinada faixa de valores a fim de permitir uma perfeita partida do motor a frio, não provocar formação de vapor antes da bomba de combustível, reduzir as emissões atmosféricas e garantir a segurança no seu uso. Uma baixa volatilidade, causada pela adição de frações pesadas na gasolina, dificultará a partida do motor e contribuirá para a formação de depósitos na tubulação. Por outro lado, uma volatilidade muito elevada causada pela adição de solventes leves ou álcool em excesso, poderá provocar a parada total do motor devido à formação de bolhas de vapor no sistema de alimentação de combustível. Além disso, um aumento na pressão de vapor do combustível é um indicativo de aumento na emissão de compostos voláteis, causando dessa forma, problemas de impactos ambientais, os quais têm despertado grande interesse por parte da comunidade científica. Neste sentido, vários trabalhos têm sido desenvolvidos a fim de investigar o comportamento da pressão de vapor em função da adição de alguns compostos na gasolina [58-60].

b) Destilação

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos os quais apresentam diferentes pontos de ebulição. Assim, a gasolina entra em ebulição ou destila sobre uma ampla faixa de temperatura [61]. Ao se efetuar a destilação da gasolina são obtidos um conjunto de temperaturas de ebulição que correspondem as diversas temperaturas de ebulição das inúmeras substâncias que compõem este combustível. Este conjunto de temperaturas lançado no gráfico compõe o que denominamos curva de destilação do produto, a qual é normalmente construída em base volumétrica. Esta curva varia entre:

- ✓ A temperatura correspondente ao aparecimento da primeira bolha de vapor, chamada de Ponto Inicial de Ebulição (PIE);
- ✓ E o Ponto Final de Ebulição (PFE), a maior temperatura observada durante a destilação, o que normalmente deve ocorrer após a evaporação de todo o líquido no balão.

Dentro deste intervalo de temperatura existem diversos pontos intermediários, os quais podem ser referenciados como a porcentagem em volume do produto que foi evaporado naquela temperatura observada. Assim, utilizando-se os valores múltiplos de dez, pode-se anotar os valores de temperatura em que evaporam 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% da gasolina.

c) Qualidade Anti-detonante – Número de Octano

Esta característica indica a capacidade da gasolina apresentar combustão normal, sem detonar na ausência de uma fonte de ignição. A combustão normal é caracterizada por um processo que se inicia pela queima da gasolina através da centelha da vela, seguida da propagação da frente de chama de modo progressivo e homogêneo.

O termo detonação denomina o processo de combustão espontânea da mistura ar-combustível antes da ocorrência da centelha na vela de ignição. Uma parte da gasolina não resiste à elevada temperatura e pressão predominante no interior da câmara de explosão do motor e entra em combustão espontânea. Esse processo de detonação está associado a capacidade do combustível não resistir a elevadas temperaturas e pressões sem entrar em auto-ignição (detonação). Assim, a ocorrência da detonação se verifica na seguinte situação:

- ✓ Utilização de um combustível com qualidade anti-detonante inadequada para o projeto do motor, o qual trabalharia em temperaturas, pressões e condições de funcionamento que o combustível não suportaria sem detonar;

A qualidade anti-detonante de uma gasolina é aferida por um ensaio de laboratório denominado de Octanagem. A octanagem é definida através de um número denominado Número de Octano, que corresponde à porcentagem volumétrica do iso-octano em uma mistura com n-heptano, apresentando a mesma qualidade antidetonante da amostra. A octanagem é aferida pela comparação entre a intensidade de detonação do combustível e a intensidade de detonação produzida

pela queima de misturas dos padrões em motores sob condições padronizadas. O composto químico iso-octano é considerado padrão de boa qualidade, ao qual é conferido o valor de octanagem igual a cem, enquanto que o composto químico n-heptano é considerado padrão de má qualidade, ao qual é conferido o valor de octanagem igual a zero. Entre os métodos existentes para a determinação do Número de Octano, destacam-se o Método Motor (MON – Motor Octane Number) e o Método Pesquisa (RON – Research Octane Number), os quais são realizados segundo condições operacionais diferentes. O método Motor é determinado através de um motor de teste que simula condições sob altas rotações, aproximadamente 900 rpm e transporte de carga, enquanto que no método Pesquisa o motor de teste simula condições sob baixas rotações, aproximadamente 600 rpm e condições normais de tráfego em uma estrada.

d) Densidade

A densidade relativa é uma propriedade física importante na verificação da qualidade de um combustível. Tal propriedade é definida como a relação entre a massa e o volume de uma substância a uma determinada temperatura. Enquanto a gasolina padrão possui densidade de aproximadamente $0,745 \text{ kg/m}^3$, a gasolina adulterada apresenta em geral, uma densidade menor ou maior dependendo do tipo de adulterante. O equipamento utilizado para este tipo de análise é um densímetro digital que consiste em um tubo oscilante em forma de U com controle de temperatura de $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$.

Essa propriedade pode ser usada em conjunto com outras para caracterizar tanto as frações pesadas quanto as frações leves do petróleo e seus derivados.

1.5 Aplicação da Técnica NIR no Controle de Qualidade dos Combustíveis

A existência de métodos analíticos que forneçam rapidez na aquisição dos dados, demandando pouca preparação da amostra são desejados no processo de controle de qualidade de combustíveis. Entretanto, atualmente uma série de métodos e ensaios físico-químicos abrangendo diferentes técnicas analíticas são utilizados, os quais apesar de demonstrarem excelente desempenho no monitoramento da qualidade dos combustíveis, na maioria das vezes, as metodologias e as técnicas empregadas são laboriosas [62-66], fazendo uso de uma grande quantidade de materiais e reagentes. Além disso, uma grande parte dos métodos são puramente físicos e, desta forma, os resultados algumas vezes não podem ser correlacionadas diretamente com a composição química dos combustíveis [67].

Métodos cromatográficos com enfoque no controle de qualidade da gasolina também têm sido desenvolvidos [68], no entanto eles ainda consomem muito tempo e geralmente não podem ser operados de forma on-line. Atualmente, a análise de combustível através de métodos ópticos vem adquirindo destaque no meio científico, uma vez que estes permitem a determinação direta, sem pré-tratamento da amostra, e de forma não destrutiva.

Dessa forma, o infravermelho próximo surge como uma técnica bastante promissora na análise de combustíveis, devendo-se este fato à presença de informação sobre diferentes tipos de hidrocarbonetos ao longo de toda sua faixa espectral. Mais precisamente, ela gera um espectro de absorção o qual é resultado da presença de ligações C – H distintas presentes na grande quantidade de compostos hidrocarbonetos encontrados em um combustível obtido a partir do petróleo. Cronologicamente, a literatura destaca como início da análise de misturas de hidrocarbonetos através da espectroscopia NIR, por volta de 1938 com o trabalho desenvolvido por Rose, *apud* Workman [69]. A proposta do estudo foi fornecer valores numéricos para o número de grupos estruturais (metil, metileno e grupos

aromáticos) em uma molécula desconhecida de hidrocarboneto cujo massa molar e composição carbono-hidrogênio eram conhecidos. Em seguida vários outros trabalhos empregando a tecnologia NIR na análise de classes de hidrocarbonetos em matrizes complexas foram realizados [70-71]. Considerando as aplicações bem-sucedidas e a praticidade da técnica, contribuições valiosas relacionadas ao emprego da espectroscopia NIR na determinação de alguns parâmetros de qualidade da gasolina podem ser encontradas na literatura. A facilidade em se usar a faixa de comprimento de onda localizada entre 660 -1215 nm foi investigada por Kelly *et al.* [72] a fim de prevê dez diferentes parâmetros de qualidade utilizando um conjunto de amostras relativamente pequeno (65 amostras de gasolina), sendo observada uma boa concordância entre os valores obtidos com a técnica NIR e os métodos padrões. Um estudo mais diversificado foi realizado por Swarin *et al.* [73] onde 359 amostras de gasolina foram utilizadas na previsão de 20 parâmetros de qualidade, confirmando a versatilidade desta técnica ao obter valores de reprodutibilidade equivalente aos métodos padrões ASTM. Estudo similar foi realizado por Bohács *et al.* [19].

Nas indústrias modernas em que o monitoramento da linha de produção tornou-se uma prática constante, a fabricação de produtos de alta qualidade de uma forma rápida, precisa e segura é indispensável. Embora os espectros na região do infravermelho próximo apresentem uma menor resolução, esta técnica espectroscópica reúne todas as condições favoráveis para a sua aplicação em análise *on-line*. Tal fato foi verificado por Parisi *et al.* [74] demonstrando que a espectroscopia NIR quando combinada com fibras ópticas fornece uma maneira segura e de baixo custo na determinação *on-line* de parâmetros de qualidade da gasolina. Essa nova tendência tem despertado o interesse de vários pesquisadores [75-78], que vêem na espectroscopia NIR um grande potencial para aplicações *on-line* em refinarias. Recentemente Scafi e Pasquini [79] desenvolveram um sistema NIR para monitoramento em tempo real da destilação da gasolina, evidenciando a possibilidade de aplicação desse sistema em refinarias, com a

vantagem de obter, além da curva de destilação, a composição de cada fração do condensado.

1.6 Medidas da Fase Vapor de Espécies Voláteis na Espectroscopia NIR

Embora a espectroscopia NIR apresente grandes vantagens, esta região do espectro não tem sido empregada para medidas da fase vapor de espécies voláteis, como a gasolina. Alguns estudos realizados com substâncias voláteis a partir da geração de sua fase vapor, têm sido desenvolvidos mediante a utilização da espectroscopia de infravermelho médio (MIR), como exemplo destacam-se medidas realizadas com querosene [80], solvente de tintas [81], bebidas alcoólicas e cosméticos [82]. A proposta desses estudos foi desenvolver uma nova metodologia analítica capaz de determinar parâmetros de qualidade e espécies voláteis de uma forma simples, tentando avaliar a sua capacidade preditiva através da utilização da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

2. OBJETIVOS

Desenvolvimento de um espectrofotômetro NIR utilizando filtro óptico acústico como monocromador e confecção de uma célula de medida para obtenção dos espectros na fase vapor;

Determinação de parâmetros de qualidade da gasolina e estudo de contaminantes utilizando espectros do infravermelho próximo na fase vapor.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Desenvolvimento do Espectrofotômetro

O esquema do espectrofotômetro NIR desenvolvido no laboratório para aquisição de espectros da fase vapor da gasolina é mostrado na Figura 10.

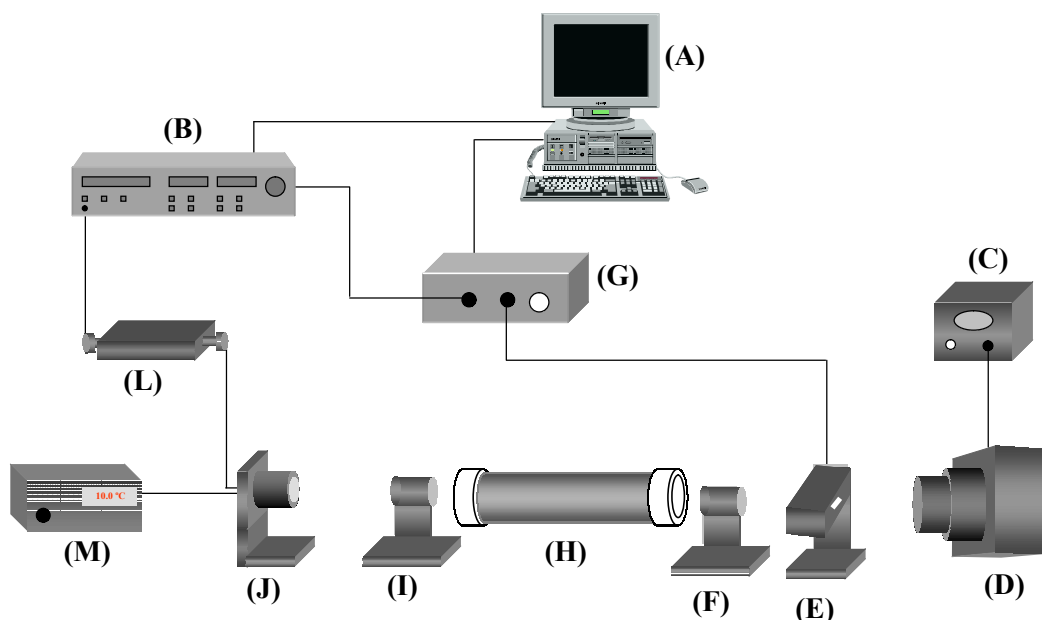


Figura 10: Esquema da montagem do espectrofotômetro infravermelho próximo para obtenção de espectros na fase vapor de gasolina. (A) Microcomputador (B) Amplificador e filtro lock-in (Standford Research Systems / SR 830), (C) Fonte de alimentação para lâmpada (Iso-Tech), (D) Lâmpada de tungstênio (Osram-50 W), (E) Filtro óptico acústico sintonizável-AOTF (Brimrose), (F) e (I) Lentes colimadoras de CaF_2 (Ealing Electro Optics), (G) Gerador de rádio frequência (Brimrose), (H) Célula de medida para gás ou vapor, (J) Detector de InAs (EG&G), (L) Pré-amplificador (EG & G) e (M) Controlador de temperatura (EG & G).

O gerador de RF (G) aplica uma radiofrequência no AOTF (Brimrose, modelo TEAF5 – 1.5-2.4 UH) (E), que constitui o elemento monocromador e dessa forma é responsável pela seleção do comprimento de onda proveniente da fonte de radiação (D). O amplificador lock-in (B) amostra o sinal proveniente do detector de InAs (J), com a mesma frequência utilizada para modular o sinal do AOTF (1 kHz). Os sinais

do detector após serem amplificados pelo filtro lock-in foram transferidos para um computador (A) através de uma interface comercial PCL 711S (Advantech). O controle do espectrofotômetro e a aquisição dos dados foram realizados através de um programa computacional desenvolvido no próprio laboratório empregando linguagem Visual Basic 3.0. O programa é composto por várias sub-rotinas as quais permitem ao usuário definir parâmetros como, velocidade de aquisição dos dados, obtenção dos espectros com controle de tempo ou de temperatura, coletando dados de transmitância e calculando posteriormente o valor de absorbância.

3.1.1 Calibração do espectrofotômetro utilizando lâmpada de mercúrio

Para a calibração do equipamento construído foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação, a qual forneceu um espectro de emissão tornando possível estabelecer uma correlação entre os valores de radiofrequência aplicados no AOTF e os comprimentos de onda.

3.2 Células de Medida

Como células de medidas foram empregadas uma célula comercial de múltiplas reflexões (Infrared Analysis, modelo 107 V), com caminho óptico variável de 3,2 a 107 metros e uma célula desenvolvida no próprio laboratório com caminho óptico fixo de 110 mm.

3.2.1 Célula de Múltiplas Reflexões

A célula de múltiplas reflexões de caminho óptico variável (Infrared Analysis, modelo 107V) foi posicionada no feixe de radiação conforme indicado na Figura 11A. Esta célula consistia de um cilindro de borossilicato de 90 cm de comprimento e 15 cm de diâmetro fornecendo um volume interno de 16000 mL. Internamente é constituída por um arranjo de três espelhos côncavos (Figura 11B), os quais permitem um aumento no número de reflexões podendo assim variar o caminho óptico de 3,2 a 107 metros.

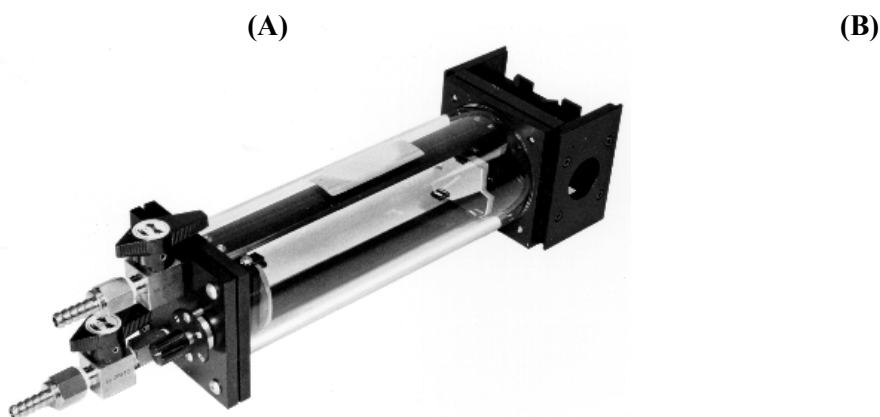


Figura 11: (A) Vista geral da célula de múltiplas reflexões com caminho óptico variável; (B) Representação esquemática de 28 reflexões.

A célula de múltiplas reflexões possui ainda válvulas de limpeza, um manômetro mecânico, um septo para introdução da amostra e dois micrômetros responsáveis pela seleção do caminho óptico.

3.2.2 Célula de Caminho Óptico Fixo

Uma célula de medida composta por uma célula de detecção e uma célula de amostra foi desenvolvida no próprio laboratório (Figura 12 A). A partir de um bloco de Teflon[®] foi confeccionado uma célula de detecção onde o vapor gerado da gasolina permanecia durante o processo de medida. Esta célula possui caminho óptico de 110 mm e 20 mm de diâmetro interno, fornecendo um volume total de 35 mL. Também foi usinada na parte inferior da célula de detecção uma entrada para a célula de amostra perpendicular a câmara de medida. Na parte superior da célula de detecção foram adaptados um manômetro mecânico com escala de 0 a 700 kPa, um termômetro analógico com faixa linear de resposta de 0 a 100 °C e uma válvula para limpeza da célula de detecção. Dois discos de vidro com diâmetro de 27 mm e espessura de 5 mm foram empregados como janela da célula de detecção. Em todas as conexões

dos dispositivos pertencentes à célula de detecção foram utilizados anéis de Viton com o propósito de evitar vazamentos na célula de medida. Finalmente a célula de detecção foi revestida por uma fita de aquecimento a qual encontrava-se ligada a um varivolt, a fim de promover o seu aquecimento (Figura 12B).

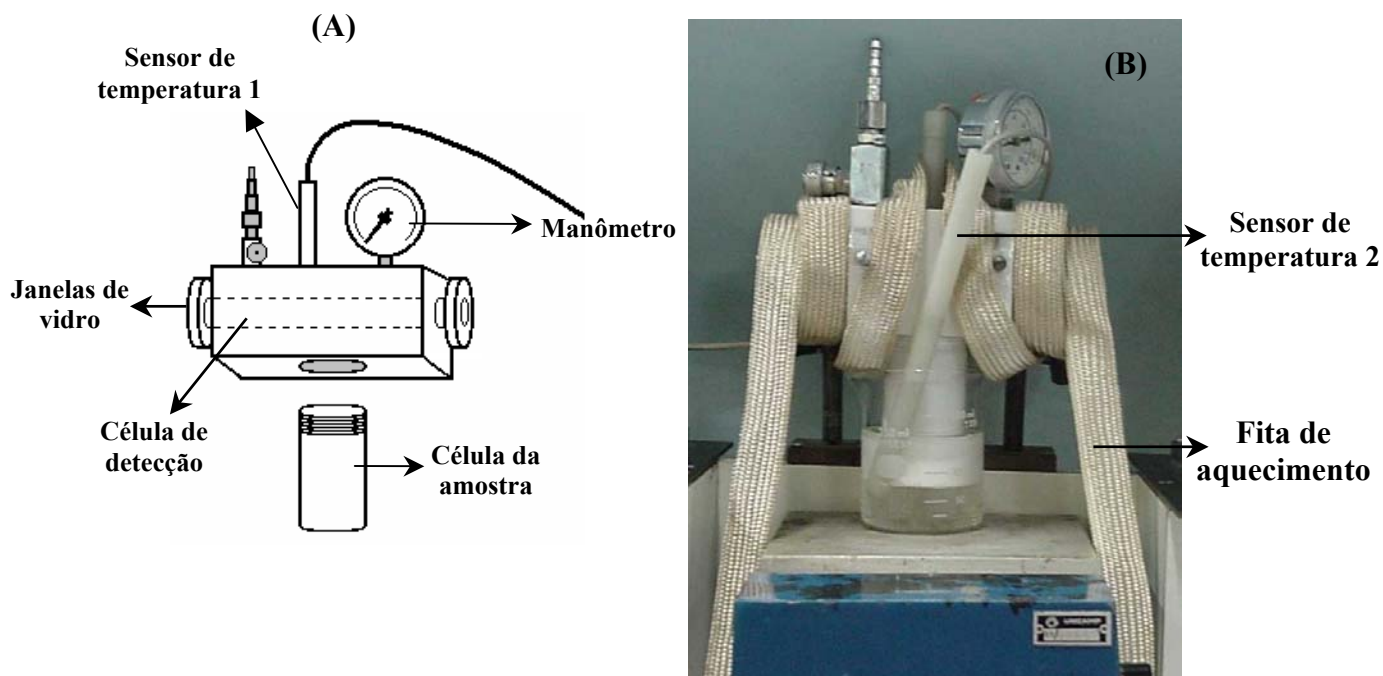


Figura 12: Célula de medida para obtenção de espectros na fase vapor. (A) Esquema mostrando a célula de detecção e célula da amostra com os demais componentes; (B) Imagem mostrando a célula da amostra conectada a célula de medida e mergulhada no banho de silicone.

A célula de amostra foi confeccionada a partir de um tarugo de teflon possuindo 9,5 mm de altura e 37 mm de diâmetro, com capacidade para 100 mL. Durante o processo de medida a célula de amostra foi mergulhada em um banho de silicone o qual foi aquecido com o auxílio de uma chapa de aquecimento, sendo a temperatura do banho obtida por um termômetro analógico. Ambos os termômetros utilizados na célula de medida foram confeccionados no próprio laboratório empregando transdutores de temperatura baseado em transistores (590 KH-RS).

Após o condicionamento dos sinais analógicos dos sensores de temperatura através de um circuito eletrônico, também construído no laboratório, estes foram digitalizados através de um conversor analógico/digital e enviado para o microcomputador. O circuito eletrônico utilizado na operação dos sensores de temperatura é mostrado na Figura 13.

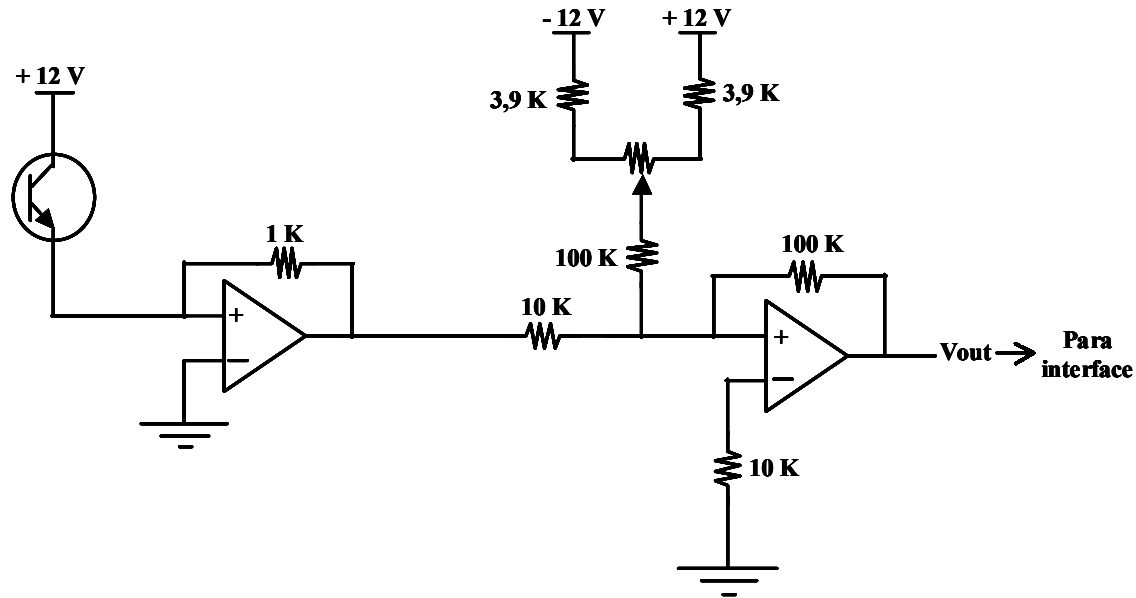


Figura 13: Esquema eletrônico do circuito utilizado no condicionamento dos sinais proveniente dos sensores de temperatura.

3.2.2.1 Calibração dos sensores de temperatura

a) Banho de água

Os dois sensores de temperatura construídos no laboratório foram calibrados medindo-se simultaneamente a variação de potencial gerado pelo sensor com o auxílio de um multímetro e a temperatura de um banho de água com o auxílio de um termômetro de mercúrio (0 – 100 °C). A partir desses valores foi estabelecido uma correlação entre potencial (mV) e o valor de temperatura (°C).

b) Comparação entre temperatura do banho de silicone e temperatura da amostra no interior da célula

Com o emprego de um termômetro de mercúrio e o sensor de temperatura previamente calibrado, a temperatura do banho de silicone e da amostra presente no interior da célula de medida foram medidos enquanto o banho de silicone era aquecido através de uma chapa de aquecimento.

3.3 Obtenção dos espectros da fase vapor da gasolina

3.3.1 Célula de múltiplas reflexões

Nesse sistema (Figura 14), a fase vapor foi gerada com auxílio de um banho termostático (Fanem, modelo 100) mantido a 38 °C, o qual aquecia a gasolina que estava acondicionada em um frasco de polietileno de 250 mL fechado com um septo de borracha. O vapor gerado foi então transportado até a célula de múltiplas reflexões com o auxílio de uma seringa tipo Gastight (SGE), modelo 50MA – LL – GT, com capacidade para 50 mL.

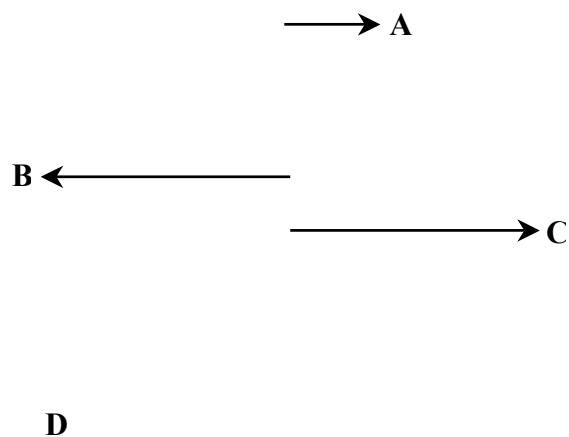


Figura 14: Condicionamento da amostra de gasolina, para obtenção da fase vapor. (A) Seringa para transferência da amostra; (B) Septo de borracha; (C) Frasco de polietileno; (D) Banho termostático.

Foi também avaliado o efeito da relação volume do frasco *versus* volume da amostra. Dessa forma para um frasco de 250 mL, foram adicionados volumes de 12,5 mL; 25,0 mL; 50,0 mL e 100,0 mL de gasolina. Assim, as relações entre o volume do frasco e o volume da amostra, foram de 20:1, 10:1, 5:1 e 2,5:1.

3.3.2 Célula de caminho óptico fixo

Para os estudos relacionados à célula de caminho óptico fixo foram testados alguns procedimentos ao longo do projeto até se atingir uma melhor automação do sistema. Inicialmente a célula de detecção recebia um fluxo de N₂ por aproximadamente 10 minutos para proporcionar sua limpeza. Após a interrupção do fluxo foi obtido o espectro do branco. Em seguida, 30 mL de gasolina foram colocados na célula da amostra e esta última acoplada na extremidade inferior da célula de detecção. A célula da amostra foi mergulhada em um banho de silicone o qual foi aquecido com o auxílio de uma chapa de aquecimento. Os espectros foram inicialmente obtidos através do monitoramento do sensor de temperatura presente no interior da célula de detecção. Em outros estudos os espectros foram obtidos através do monitoramento do sensor de temperatura presente no banho de silicone. Também foram obtidos espectros mantendo-se a temperatura do banho fixa a 40 °C e, finalmente, o último método foi avaliado monitorando-se a temperatura do banho e empregando uma fita de aquecimento, que revestia o corpo da célula de detecção. Tomando-se o último método como modelo, os espectros foram obtidos entre 25 – 90 °C (temperatura do banho) com intervalos de 5 °C e uma faixa de comprimento de onda compreendida entre 1500 – 2400 nm. Cada espectro obtido a uma determinada temperatura foi resultado da média de 5 leituras e uma resolução de 5 nm.

3.4 Obtenção dos Espectros da Fase Líquida da Gasolina

Os espectros para a fase líquida da gasolina foram registrados em uma faixa espectral compreendida entre 700 a 2500 nm com o auxílio de um espectrofotômetro Bomen MB-160D Transformada de Fourier (Figura 15). Cada espectro foi obtido a

partir de uma média de 150 leituras e uma resolução de 8 cm^{-1} . O instrumento foi controlado utilizando-se um software Win-Bomen Easy 3.04b.

Para obtenção do espectro da amostra foi utilizada uma célula de fluxo de 1 mm de caminho óptico a qual encontrava-se acoplada sobre o espectrofotômetro de modo a receber o feixe de radiação proveniente das fibras ópticas. Inicialmente, antes de cada análise, foi registrado o espectro do branco, que consistia na célula preenchida com ar. Em seguida com o auxílio de uma bomba peristáltica, um fluxo de gasolina foi aspirado até o interior da célula, para posterior obtenção do espectro.

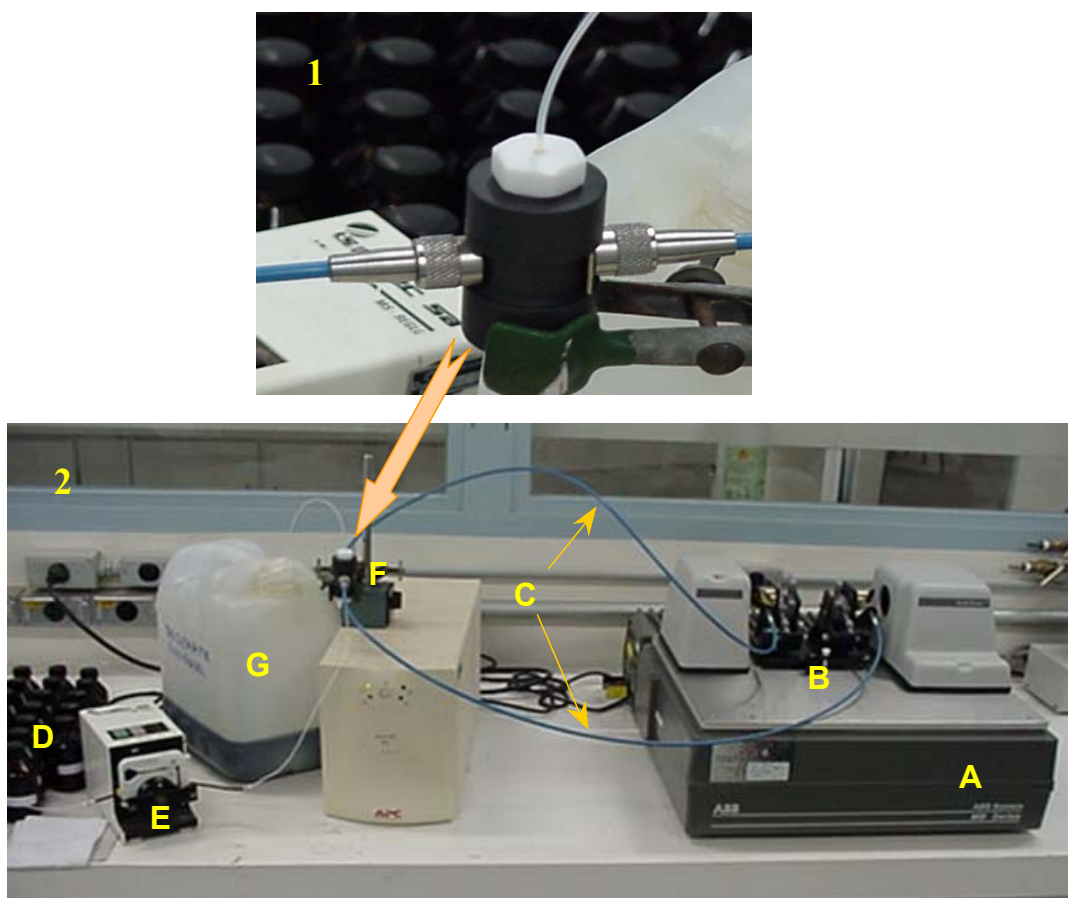


Figura 15: (1) Detalhe da célula de fluxo com caminho óptico de 1mm, empregando fibras ópticas. (2) Sistema utilizando fibras ópticas para transporte da radiação da fonte a célula da amostra e desta até o detector. (A) Espectrofotômetro, (B) Dispositivo empregando espelhos toroidais, (C) Fibras ópticas, (D) recipiente contendo a amostra, (E) Bomba peristáltica, (F) Cella de fluxo e (G) Recipiente de descarte da amostra.

3.5 Determinação da PVR

3.5.1 Empregando a célula de múltiplas reflexões

Foi construído um modelo de calibração empregando 36 amostras de gasolina C em uma faixa de pressão de vapor compreendida entre 37 - 67 kPa . O modelo PLS foi construído com os dados centrados na média e empregando validação cruzada.

3.5.2 Empregando a célula de caminho óptico fixo

A princípio os primeiros modelos foram construídos com base no controle da temperatura do banho sem o aquecimento do corpo da célula de detecção. Para isto espectros de 65 amostras de gasolina C foram registrados logo após a temperatura do banho atingir o equilíbrio a 40 °C. Um conjunto de 34 amostras foram utilizadas para o modelo de calibração e 28 amostras para a previsão.

Para a metodologia baseada no monitoramento da temperatura do banho combinada com o aquecimento do corpo da célula, foram obtidos espectros de 80 amostras de gasolina A, as quais foram fornecidas por uma indústria petroquímica, tendo os seus parâmetros de qualidade definidos através de técnicas padrões. Os modelos foram construídos em três valores de temperatura, 40 °C, 60 °C e 80 °C, sendo dois terços das amostras utilizadas para calibração e um terço para previsão.

Todas as amostras de gasolina foram previamente estocadas em frascos de vidro e refrigeradas a aproximadamente 4 °C até que as análises fossem processadas.

3.5.3 Empregando a fase líquida da gasolina

Para efeito de comparação os mesmos conjuntos de amostras utilizados para os estudos da PVR empregando a fase vapor também foram utilizados nas determinações desta propriedade empregando a fase líquida da gasolina. Amostras

discrepantes também foram eliminadas e as amostras remanescentes para cada grupo foram divididas entre conjunto de calibração e previsão.

3.5.4 Obtenção dos Valores de Pressão de Vapor Reid, a partir do Método Referência

Os valores de pressão de vapor Reid para as amostras de gasolina C, cedidas pela central analítica (UNICAMP), foram obtidos através do equipamento da *Grabner Instruments*, modelo *minivap vps*, o qual atende as normas ASTM D6378.

3.6 Determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina empregando PLS

Este estudo foi realizado apenas para os dados coletados através do uso da célula de caminho óptico fixo tendo sua parte superior (célula de detecção) revestida por uma fita de aquecimento. Um total de 80 amostras de gasolinas foram empregadas para a determinação de 7 parâmetros de qualidade da gasolina: 10% destilado, 50% destilado, 90% destilado, ponto final de destilação, densidade, MON e PVR.

O mesmo conjunto de amostras foi utilizado para os estudos empregando a fase líquida.

3.7 Determinação dos parâmetros de qualidade da gasolina empregando métodos multimodo.

Ferramentas quimiométricas como o *PLS desdobrado* e o *PLS Trilinear* também foram utilizadas para a previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina. Os resultados obtidos para estes métodos foram comparados aos valores encontrados para o *PLS*.

Um conjunto de 960 espectros, o que corresponde a análise de cada uma das 80 amostras em 12 diferentes valores de temperatura, foi empregado como conjunto de amostra.

3.8 Avaliação do emprego do espectrofotômetro no estudo de possíveis contaminantes na gasolina

Para o estudo de identificação de contaminantes, a gasolina C foi previamente preparada pela adição de 25% de etanol anidro na gasolina A. Em seguida, alíquotas de gasolina C foram distribuídas em frascos de 100 mL e contaminadas com hexano (Acros Organics, 95%, grau HPLC), pentano (Grupo Química, grau HPLC), tolueno (Acros Organics, 99%, grau HPLC) e etanol anidro (Chemco, 99,3° INPM) nas proporções de 5, 10, 15 e 20% (v/v). Os dados obtidos na fase vapor foram avaliados com base em um estudo em triplicata o qual foi realizado em diversas temperaturas (40, 60 e 80 °C) e o melhor resultado foi comparado com aquele obtido na fase líquida.

3.9 Calibração Multivariada dos Dados

A calibração multivariada aplicando-se PLS, PLS desdobrado, PLS trilinear e PCA foi realizada com o auxílio do programa computacional The Unscrambler® 9.2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características do Espectrofotômetro

O espectrofotômetro desenvolvido possui uma faixa de operação entre 1500 a 2500 nm (92 – 56 MHz) e uma resolução espectral compreendida entre 5 – 14 nm. Cada espectro utilizado neste trabalho é o resultado de uma média de 100 leituras para cada comprimento de onda. Além disso, foi também empregado um filtro analógico através do lock-in com constante de tempo de 3 ms. Nestas condições cada espectro foi adquirido com um tempo de aproximadamente 30 s e com uma razão sinal/ruído de 2,3 miliabsorbância. Medidas de transmitância e absorbância foram as duas formas de operação utilizadas na obtenção dos espectros.

Nos estudos realizados com a célula de caminho óptico fixo, as medidas de absorbância podiam ser realizadas controlando-se o intervalo de tempo de aquisição entre os espectros ou controlando-se o valor de temperatura medido pelos sensores de temperatura localizados na célula de medida. Uma vez selecionado o controle através da temperatura, o espectro era obtido em intervalos de temperatura através do controle do programa computacional. O monitoramento da temperatura poderia ser feito pelo sensor localizado no interior da cela de detecção ou pelo sensor localizado no banho de aquecimento. Assim, quando uma temperatura era pré-estabelecida pelo sensor em operação, o espectro era automaticamente obtido. Todo controle dos parâmetros acima especificados foi realizado através de um programa computacional desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0, cuja interface do usuário (tela de acesso principal) é mostrada na Figura 16.

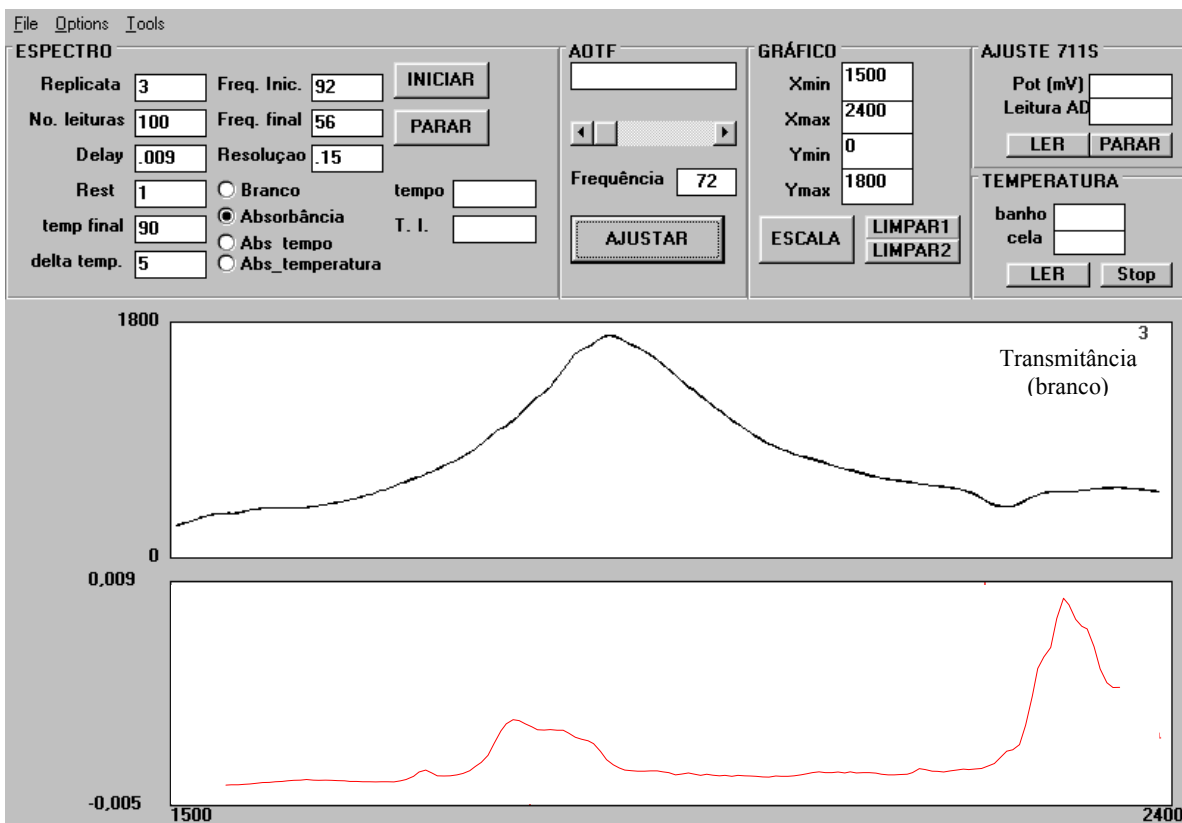


Figura 16: Tela de acesso principal para aquisição dos dados, desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0.

Nesta tela pode-se observar que o operador possui controle sobre diversos parâmetros dos quais podem ser destacados o número de espectros obtidos para uma mesma amostra a uma determinada temperatura (replicata), o número de leituras para um determinado comprimento de onda, o tempo de espera (Delay) e o intervalo de tempo entre as replicatas (Rest).

O tempo de espera (Delay) determina o intervalo entre a aquisição de pontos consecutivos de um espectro (comprimento de onda). O valor do tempo de espera para os espectros utilizados neste trabalho foi de 9 ms, o qual corresponde a 3 vezes o valor do filtro analógico, neste caso 3 ms. Considerando o intervalo de tempo para aquisição e a conversão do sinal analógico proveniente do detector igual a 25 μ s, um tempo total de 2,5 ms foi despendido para aquisição de 100 sinais. Dessa forma, o

tempo total de aquisição por comprimento de onda foi de 11,5 ms que corresponde ao tempo de espera de 9 ms mais o tempo para aquisição de 100 sinais igual a 2,5 ms. Cada espectro é formado por 240 pontos, os quais foram definidos pela faixa de medida de radiofrequência aplicada no AOTF (92 – 56 MHz) dividido pelo valor de resolução aplicada (0,15 MHz). Finalmente, multiplicando-se o total de pontos por 11,5 ms foi obtido um tempo total de 27,6 s para aquisição de cada espectro.

Foi necessário ainda esperar um período de tempo de 1 s entre a aquisição das replicatas. Tal fato está associado a estabilização da frequência de RF aplicada ao filtro óptico acústico. Assim, quando o valor de rádio frequência é alterado de 56 MHz para 92 MHz é demandado um tempo de 1 s para que os transdutores pizoelétricos do AOTF ajustem a onda acústica no cristal de TeO_2 .

Depois de estabelecido os parâmetros de controle do equipamento os espectros de transmitância e absorbância tanto para o branco quanto para amostra foram sucessivamente obtidos mantendo-se os valores discutidos anteriormente.

4.1.1 Calibração do Espectrofotômetro

A Figura 17 mostra que a relação entre o comprimento de onda (nm) e a frequência aplicada no AOTF (MHz) não é linear, sendo necessário realizar uma calibração do monocromador.

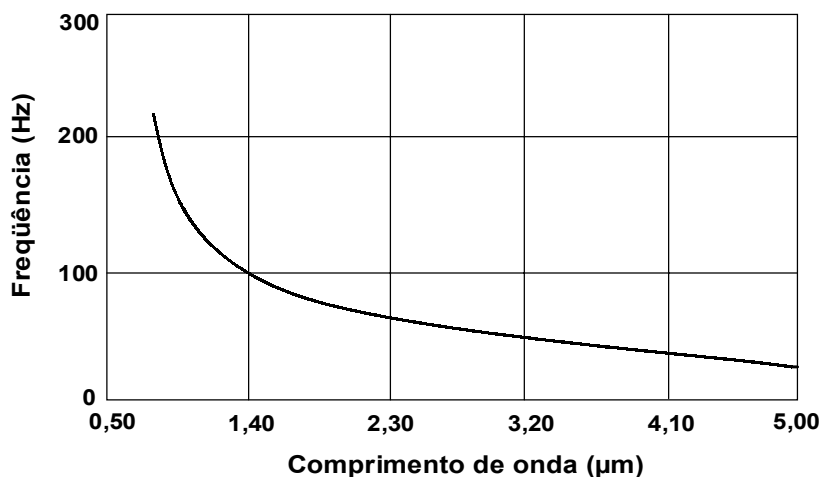


Figura 17: Gráfico da relação comprimento de onda *versus* frequência para o AOTF [83]

Como procedimento de calibração, a fonte de radiação (lâmpada de tungstênio) foi substituída por uma lâmpada de vapor de mercúrio que apresenta linhas de emissão conhecidos na região de interesse. A Figura 18 mostra os espectros para a lâmpada de mercúrio entre 1500 e 2400 nm. Estes espectros foram obtidos em diferentes resoluções do AOTF (0,05; 0,1; 0,15; 0,20 e 0,30 MHz).

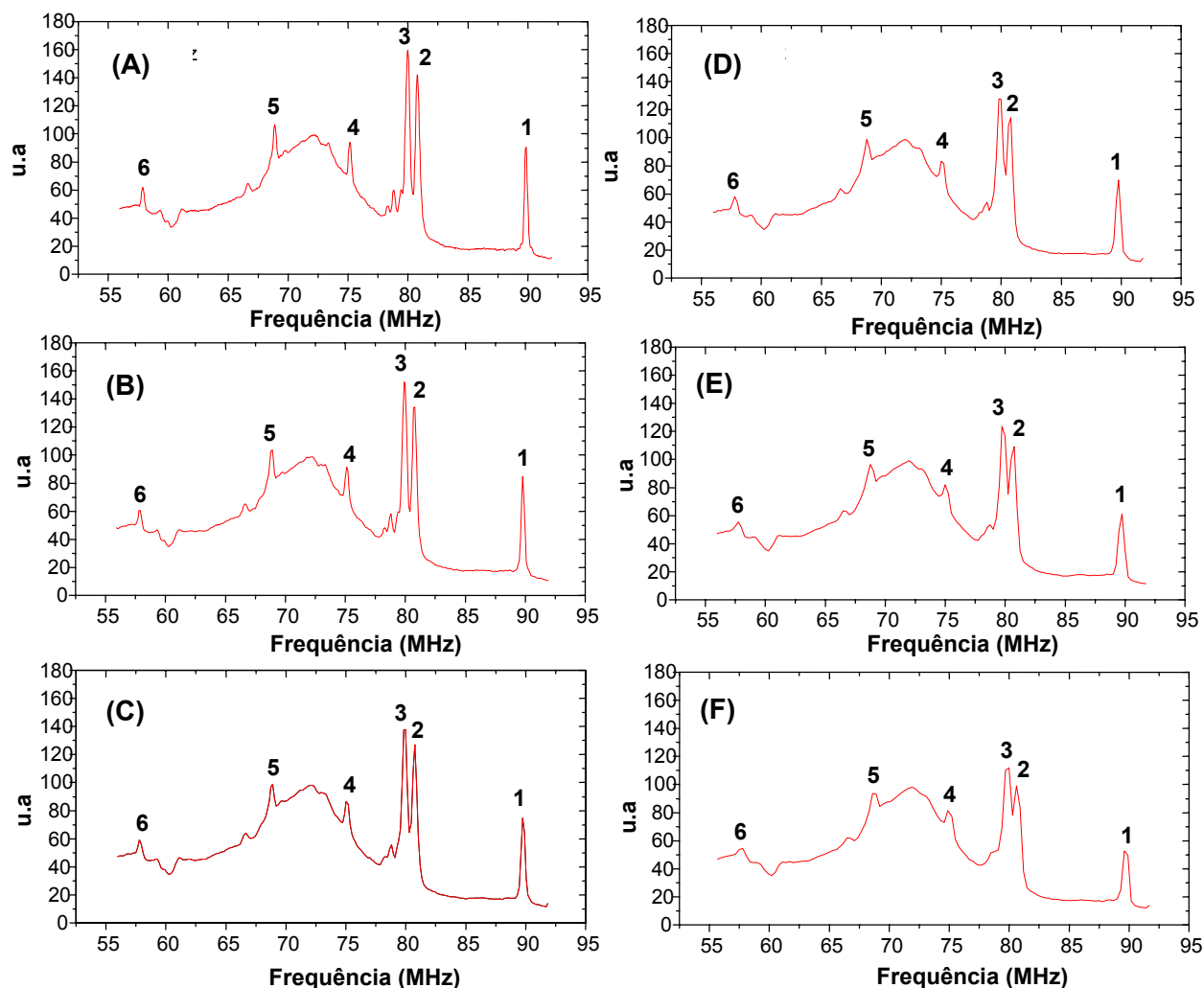


Figura 18: Espectros de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio obtidos em diferentes valores de resolução do AOTF: (A) 0,05; (B) 0,10; (C) 0,15; (D) 0,20; (E) 0,25 e (F) 0,30 MHz empregando o espectrofotômetro construído.

Os espectros da lâmpada de vapor de mercúrio foram obtidos em diferentes valores de resolução no intuito de verificar qual valor de resolução apresentava uma melhor definição entre as linhas de emissão, sem que houvesse uma diminuição significativa no tempo de varredura. Foi observado que a medida que os valores de resolução aumentam ocorre uma diminuição nos valores de emissão, o qual fica mais evidente comparando-se as raias 2 e 3 próximas a 80,00 MHz. O valor de emissão diminuiu aproximadamente 20 u.e quando a resolução foi alterada de 0,05 para 0,15 MHz, entretanto é possível identificar claramente as duas linhas localizadas nas proximidades de 80,00 MHz. Quando a resolução diminuiu para 0,20 MHz estes picos de emissão começaram a se unir tendendo a formar uma única linha para 30 MHz de resolução (Figura 18F).

Os espectros obtidos mostram 6 máximos de emissão as quais são correspondentes aos valores de comprimento de onda (nm) mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Bandas de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, na faixa espectral de 1500 a 2500 nm.

Bandas de Emissão da Lâmpada de Mercúrio (nm) [84]	Resoluções do Equipamento (MHz)						Média dos valores de frequência (MHz)
	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	
	Valores de Frequências (MHz)						
1ª raia (1529,99)	89,85	89,80	89,75	89,80	89,75	89,60	89,80 ± 0,06
2ª raia (1691,92)	80,80	80,80	80,75	80,80	80,75	80,60	80,80 ± 0,05
3ª raia (1709,61)	80,00	79,90	79,85	79,80	79,75	80,00	79,90 ± 0,08
4ª raia (1813,53)	75,15	75,10	75,05	75,00	75,00	74,90	75,00 ± 0,07
5ª raia (1970,55)	68,90	68,90	68,90	68,80	68,75	68,90	68,90 ± 0,04
6ª raia (2325,90)	57,90	57,80	57,80	57,80	57,75	57,80	57,80 ± 0,03

A partir dos valores médios de RF foi obtida a curva que permite correlacionar os valores de comprimento de onda com os valores de RF aplicados na

AOTF (Figura 19). Os valores médios foram empregados uma vez que os desvios encontrados foram da mesma ordem de grandeza da menor resolução utilizada.

A curva de calibração é mostrada na Figura 19 onde observa-se uma excelente correlação entre os comprimentos de onda (nm) e os valores de RF quando a equação de ajuste é polinomial e de segunda ordem.

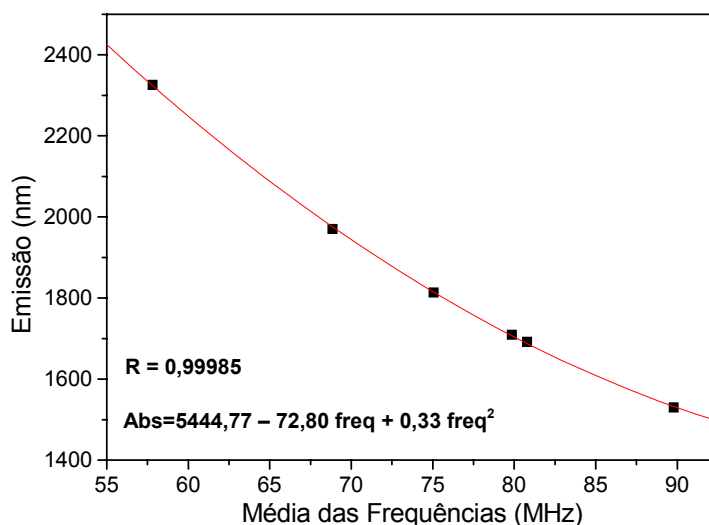


Figura 19: Relação de calibração entre a ráiofreqüência (MHz) e o comprimento de onda (nm) para os valores médios de resolução.

4.2 Célula de Múltiplas Reflexões

Nas avaliações iniciais do espectrofotômetro foi empregada a célula de múltiplas reflexões para a determinação da PVR em amostras de gasolina C. Os espectros foram obtidos a temperatura de 38,0 °C, valor próximo a temperatura padrão para as medidas de PVR (37,8 °C).

Um teste para verificar o comportamento da razão volume da amostra de gasolina / volume do frasco sobre a repetibilidade do sinal analítico também foi realizado. Nesse estudo foram utilizados 4 frascos de polietileno com capacidade para 250 mL onde foram adicionados 12,5, 25,0, 50,0 e 100,0 mL da amostra de

gasolina, resultando em relações com as seguintes proporções: 1:20, 1:10, 1:5 e 1:2,5. Após esse procedimento os frascos foram fechados com septo de borracha e aquecidos em banho termostático. Foi esperado um período de tempo para o equilíbrio entre a fase vapor e fase líquida sendo o vapor coletado através de uma seringa e injetado na célula de medida. Cada relação foi avaliada em função do desvio padrão médio, cujo valor foi calculado utilizando-se a faixa espectral completa correspondente ao espectro médio obtido para um estudo em triplicata. Os espectros encontrados para cada estudo são mostrados na Figura 20.

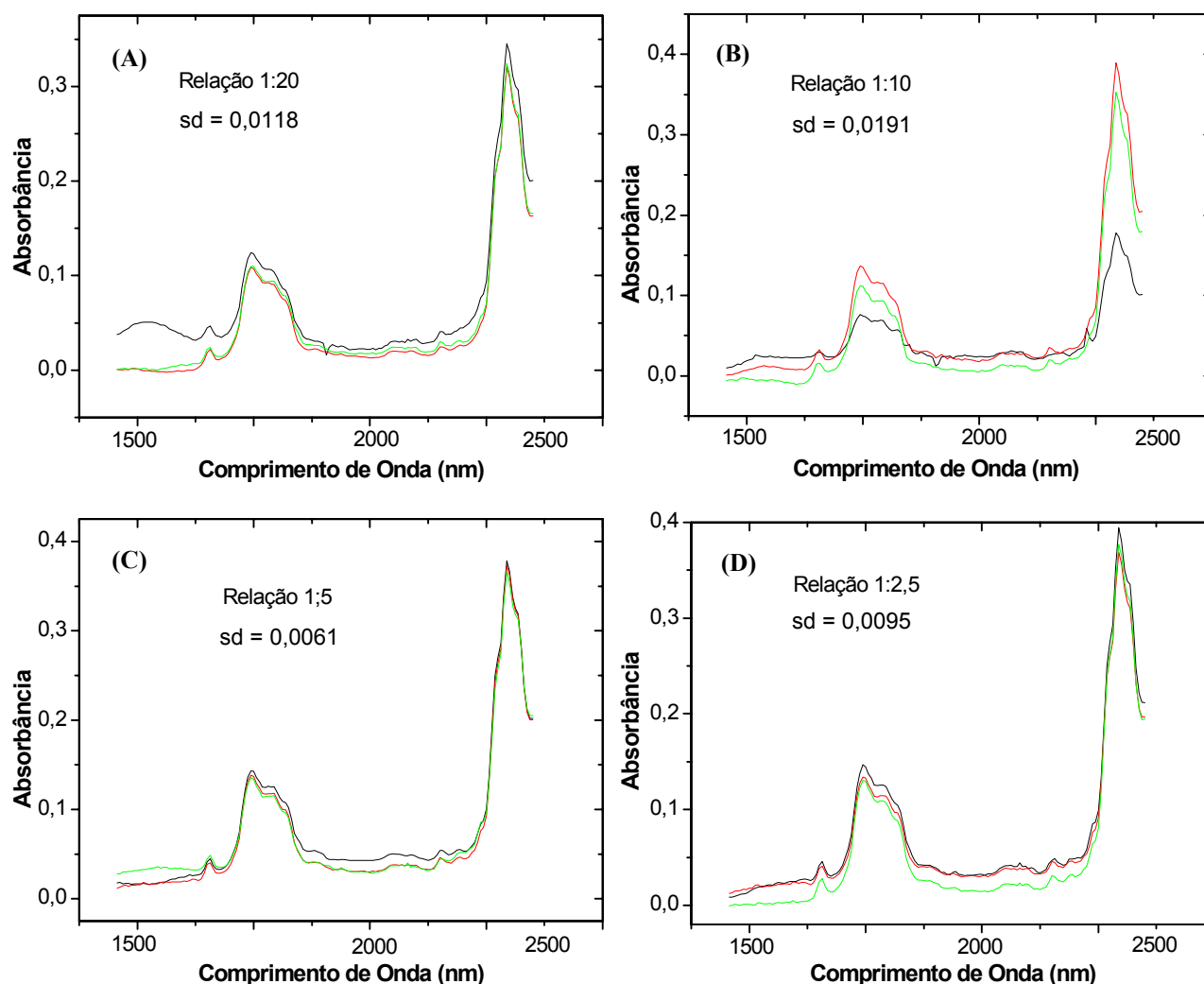


Figura 20: Espectros de vapor da gasolina com os seus respectivos desvios padrões (A) Relação 1:20; (B) Relação 1:10; (C) Relação 1:5 e (D) Relação 1:2,5.

De acordo com a Figura 19, observa-se que as relações 1:2,5 e 1:5 são as que apresentam melhor valor de repetibilidade baseado nos valores dos desvios padrões médios obtidos, 0,0095 e 0,0061, respectivamente. Entretanto 100 mL de amostra foram utilizados na relação 1:2,5, o que corresponde ao dobro do volume utilizado na relação 1:5. Por esse motivo adotou-se trabalhar com o procedimento onde 50 mL de gasolina foram adicionados em um frasco de 250 mL, conferindo uma relação 1:5. Proporção semelhante a esta é também empregada na norma da ASTM D5191-93a, que versa sobre a medida de PVR em gasolina. De acordo com esta norma um volume conhecido de gasolina é introduzido em uma câmara termostaticamente controlada, cujo volume interno é cinco vezes maior que o volume da amostra.

4.2.1 Determinação da PVR Empregando Calibração Multivariada

A determinação da PVR consistiu na primeira tentativa de mostrar que há correlação entre a fase vapor e o parâmetro de interesse. Assim, um conjunto constituído por 36 amostras comerciais de gasolina C em uma faixa de pressão de vapor compreendida entre 37 - 67 kPa, foi utilizado para a construção de um modelo de calibração empregando PLS e validação cruzada (Figura 21 B). Os espectros empregados na construção do modelo tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada (Figura 21 A). Este modelo apresentou um resultado de RMSECV igual a 2,35 kPa, o que corresponde a um erro médio de 8,7% quando comparado com a faixa aceita para os valores de pressão de vapor, que segundo a norma deve ser de 42 a 69 kPa.

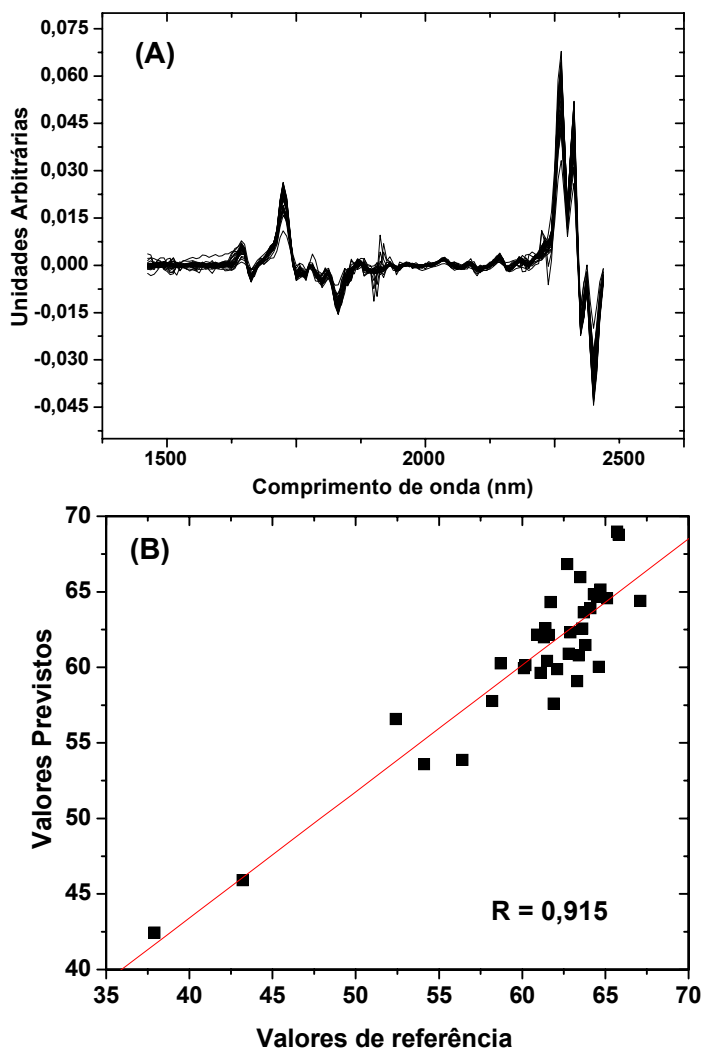


Figura 21: (A) Espectros NIR da fase vapor da gasolina corrigidos pela primeira derivada. (B) Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para a determinação da PVR.

Apesar do sistema ter apresentado resultado satisfatório, ele foi substituído em virtude de algumas dificuldades operacionais, como a condensação do vapor no interior da seringa e ao elevado fator de diluição de 320 vezes, o qual corresponde a razão entre o volume de vapor injetado (50 mL) e o volume interno da célula (16000 mL). Em virtude desses aspectos e no objetivo de melhorar a automação do sistema, possibilitando a obtenção dos espectros na fase vapor em diferentes temperaturas, uma nova célula foi desenvolvida e construída no laboratório.

4.3 Célula de Caminho Óptico Fixo

Como mencionado anteriormente, o processo de obtenção e manipulação da fase vapor no sistema constituído por célula de múltiplas reflexões, apresentou alguns problemas os quais contribuiram para sua substituição por uma célula de caminho óptico fixo. Da mesma forma que no sistema anterior, o espectrofotômetro constituído por uma célula de caminho óptico fixo foi avaliado através da otimização de alguns parâmetros. No entanto, considerando que os melhores resultados para o sistema com célula de múltiplas reflexões foram obtidos obedecendo uma proporção entre o volume da amostra e o volume da câmara de medida de 1:5 e sendo este valor utilizado no método padrão, decidiu-se manter essa mesma relação para o novo sistema.

Nesta nova célula foram instalados dois sensores analógicos de temperatura, como mostrado na Figura 12. Estes sensores foram previamente calibrados, para isto, a diferença de potencial e a temperatura de uma amostra de água foram medidas simultaneamente como discutido na parte experimental. A partir dos valores de temperatura e voltagem foi estabelecida a correlação entre estas duas grandezas para cada um dos sensores, como mostra a Figura 22. As equações geradas através das correlações foram adicionadas no programa Visual Basic 3.0 que controla o espectrofotômetro para conversão do sinal analógico do sensor em unidades de temperatura.

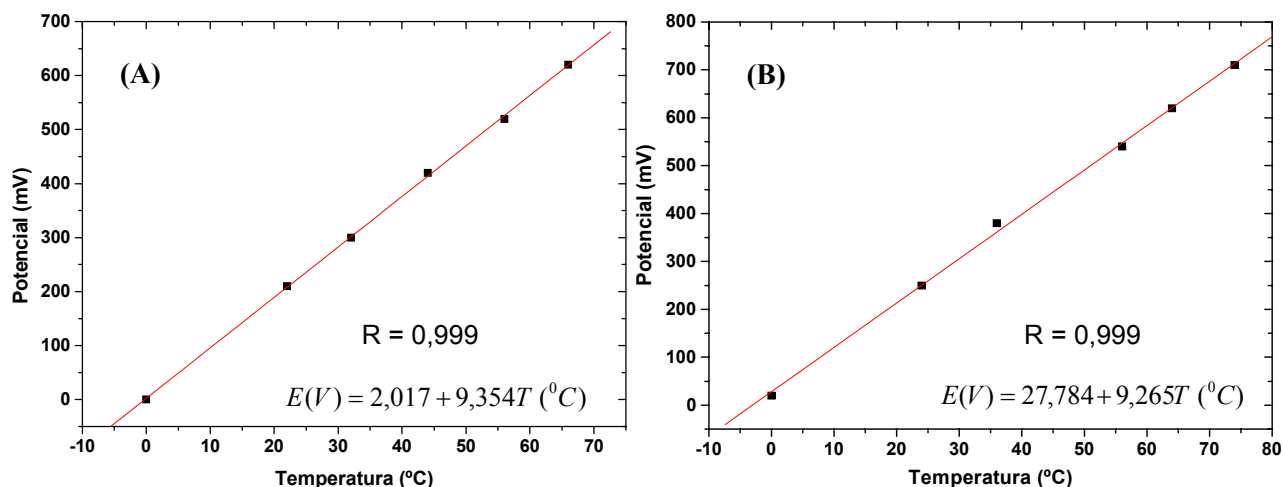


Figura 22: Correlação entre os valores de temperatura ($^{\circ}C$) e a voltagem (mV). (A) Sensor 1 - Sensor do banho e (B) Sensor 2 - Sensor interno da célula de detecção.

Os estudos preliminares com a célula de caminho óptico fixo foram realizados através do monitoramento do sensor interno da célula de detecção. No entanto, como o bloco de teflon da célula de medida possuía uma espessura superior a 1,0 cm a troca de calor era muito demorada e a temperatura máxima detectada pelo sensor interno não ultrapassava o valor de 35 $^{\circ}C$. Essa metodologia foi então substituída pelo controle da temperatura do sensor do banho. Antes que esse procedimento fosse efetuado foi necessário realizar uma comparação prévia entre a temperatura do banho e a temperatura da amostra. Dessa forma, a célula da amostra foi desacoplada da célula de detecção, porém mantida dentro do banho. Com a ajuda de um termômetro de mercúrio e um sensor analógico de temperatura, a temperatura da amostra e do banho de silicone foram monitoradas. A Figura 23 mostra a relação entre os valores de temperatura da amostra e do óleo de silicone durante o aquecimento. A diferença entre os valores de temperatura do banho e da amostra ocorre devido a uma dificuldade no processo de transferência de calor, uma vez que a célula foi confeccionada em Teflon, o qual não é um bom condutor de calor. Isso se torna mais evidente para temperaturas mais elevadas. Considerando os aspectos práticos das medidas e a viabilidade de corrigir a temperatura interna da

célula através deste modelo, optou-se por trabalhar com os dados obtidos a partir da temperatura do banho.

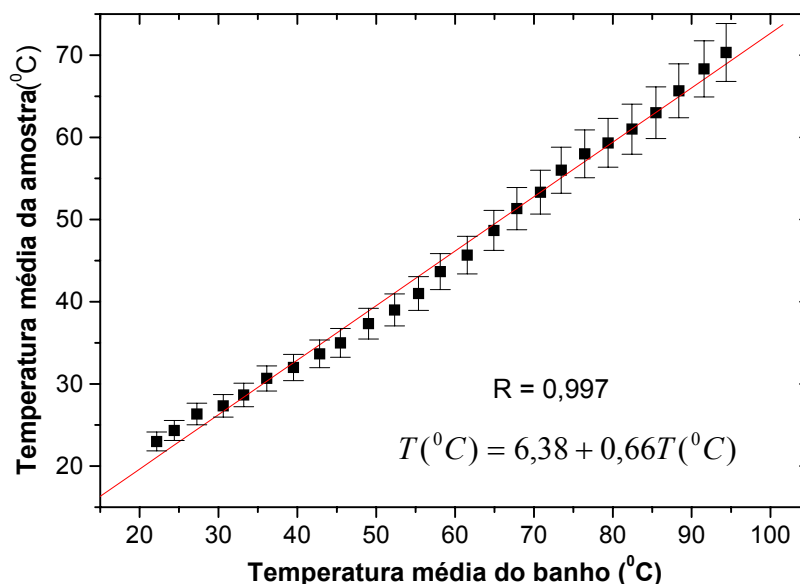


Figura 23: Gráfico da temperatura média da amostra *versus* temperatura média do banho com os respectivos desvios; (n = 3).

O sistema também foi avaliado quanto à repetibilidade da resposta espectral em função da variação da temperatura. Assim, uma única amostra de gasolina C foi aquecida em uma faixa de temperatura compreendida entre 23 °C – 95 °C com intervalos de temperatura de 2 °C. Essas medidas foram realizadas em triplicata. Para isto, 13 espectros das replicatas foram selecionados para o cálculo do desvio padrão sendo utilizada para isso a banda de máximo de absorbância localizada em 2300 nm, como pode ser observado na Figura 25.

A Figura 24 mostra os valores da estimativa do desvio-padrão correspondente às absorções encontradas em 2300 nm para as diferentes temperaturas estudadas na faixa entre 23 a 95 °C. Observa-se que a precisão na obtenção dos espectros encontra-se em torno de 5% para temperaturas entre 25 a 90 °C e superior a 50% para temperaturas inferiores a 25 °C. Assim, nos estudos seguintes foram empregados espectros obtidos em temperaturas superiores a 25 °C.

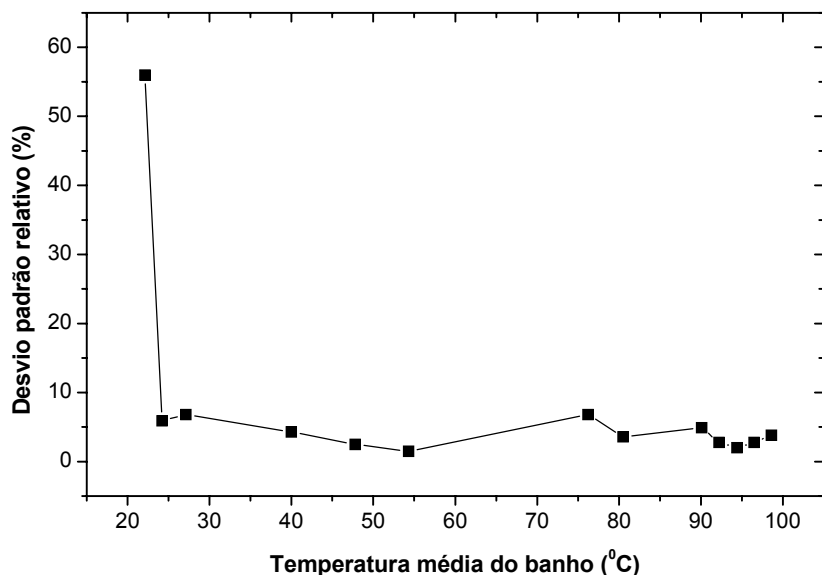


Figura 24: Curva da estimativa do desvio padrão relativo em função da temperatura do banho, para o valor de absorção obtido no comprimento de onda de 2300 nm.

Durante o aquecimento da amostra foi observado a condensação do vapor no interior da célula, o que resultou no deslocamento da linha de base nos espectros, mesmo após a correção de linha de base (Figura 25A). Na intenção de minimizar esse efeito, foi providenciado um sistema de aquecimento, constituído por uma resistência elétrica coberta por uma fita de amianto a qual revestia todo o corpo da célula de detecção (Figura 12, Parte Experimental). O uso dessa fita de aquecimento permitiu reduzir os deslocamentos de linha de base, como mostra a Figura 25B.

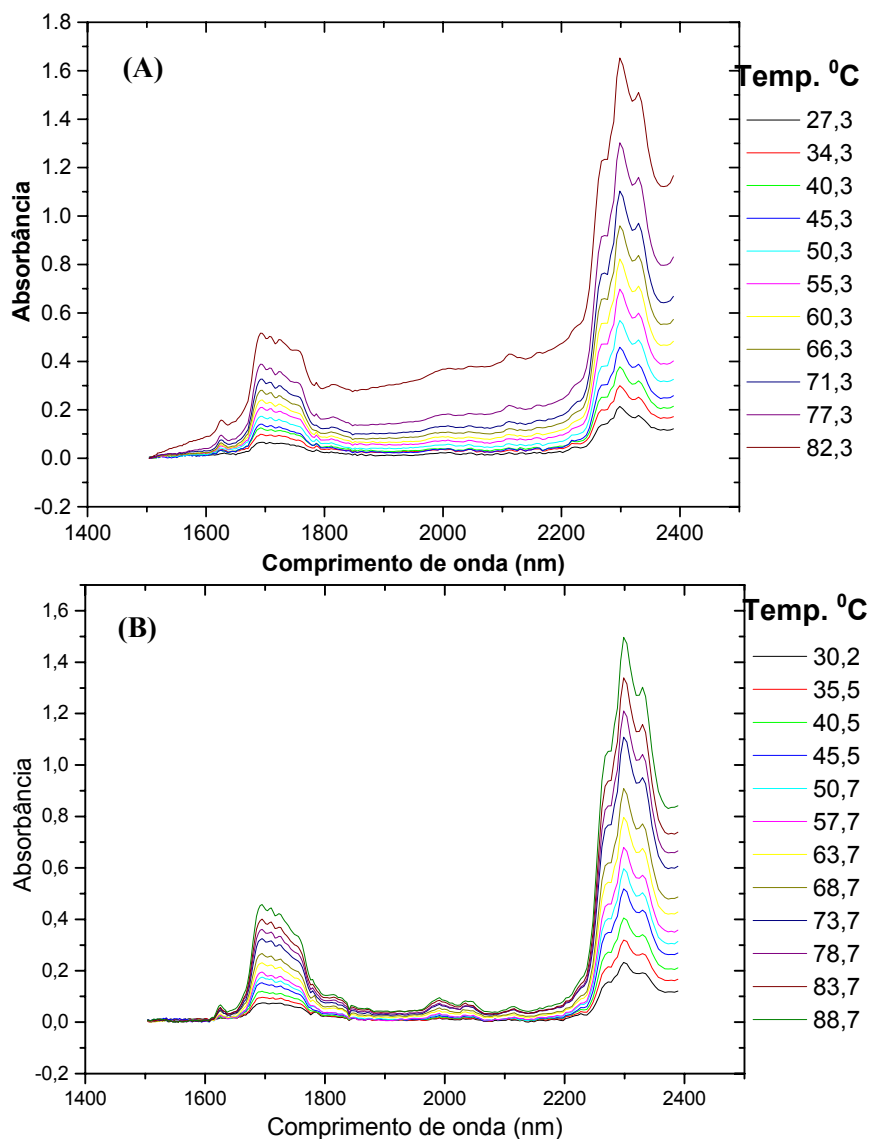


Figura 25: Espectros da gasolina na fase vapor, obtidos com a célula de caminho óptico fixo. (A) Sem fita de aquecimento e correção de linha base. (B) Com fita de aquecimento e correção de linha base.

4.3.1 Determinação da PVR Empregando a Célula de Caminho Óptico Fixo.

A célula de caminho óptico fixo foi inicialmente avaliada na determinação da pressão de vapor Reid da gasolina C. Para isso foram obtidos espectros da fase

vapor para um conjunto de 65 amostras de gasolina adquiridas na cidade de Campinas. Neste estudo, os espectros foram todos obtidos mantendo-se a temperatura da amostra fixa a 40 °C, através do emprego do banho de silicone. Espectros de 34 amostras foram empregados para a construção de uma curva de calibração multivariada empregando PLS e como pré-tratamento foi realizado uma correção de linha base. Uma vez construído o modelo de calibração, os valores de pressão de vapor foram previstos para 28 amostras cujos espectros são mostrados na Figura 26 A. Um valor de RMSEP igual a 2,5 kPa foi fornecido pelo modelo de previsão. A Figura 26 B mostra a curva dos valores previstos pelos valores de referência. Apesar do bom resultado, esse sistema mostrou-se limitado uma vez que inviabilizava estudos a temperaturas mais elevadas em decorrência das grandes flutuações apresentadas na linha de base, o que comprometia a construção do modelo de calibração. Este fato pode ser justificado devido a necessidade de remoção de várias amostras anômalas após a inspeção do conjunto de amostras empregando PCA. Na intenção de minimizar esse efeito, foi acoplado na célula de detecção um sistema de aquecimento cuja disposição foi mostrada anteriormente. Esse sistema mantinha a célula de detecção aquecida de tal forma que eliminava a condensação do vapor em seu interior, o que permitiu trabalhar em temperaturas de aquecimento do banho mais elevadas (90 °C).

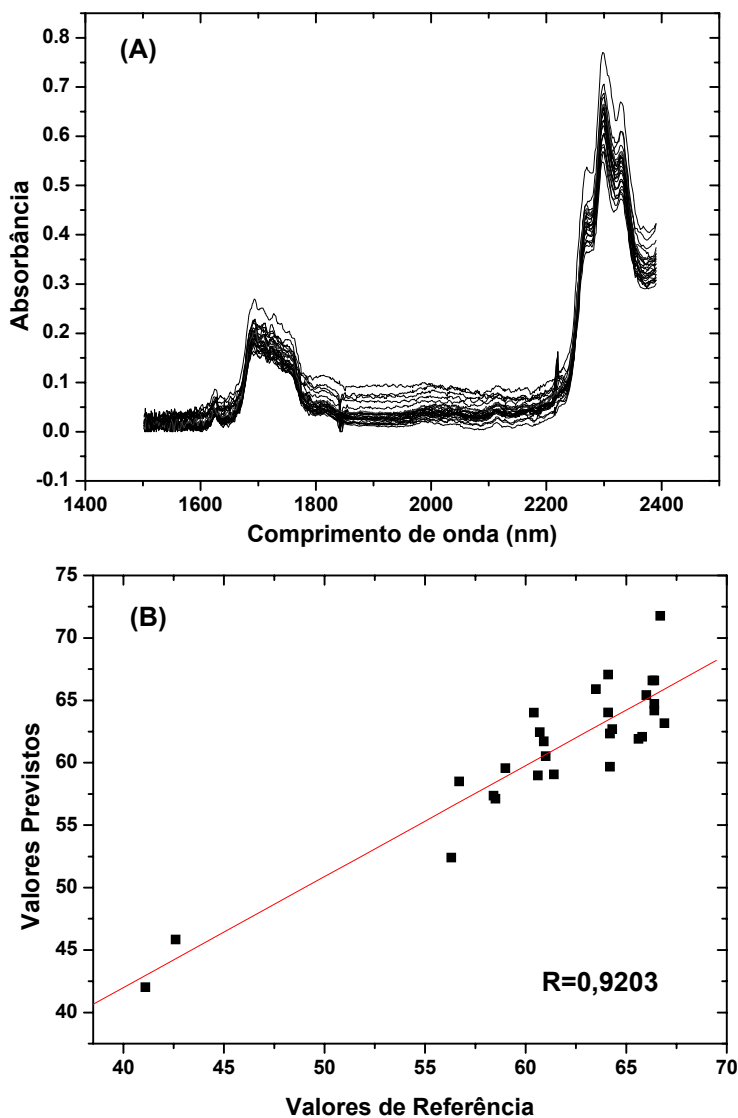


Figura 26: (A) Espectros da fase vapor da gasolina C obtidos a uma temperatura de aquecimento igual a 40 °C. (B) Gráfico da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para determinação da PVR.

4.3.2 Determinação de Parâmetros de Qualidade de Combustíveis Empregando Célula de Caminho Óptico Fixo.

Após a otimização do sistema espectrofotométrico os espectros de um conjunto de 80 amostras de gasolinas tipo A foram obtidos em uma faixa espectral

entre 1500 – 2400 nm. Os espectros foram obtidos obedecendo a seqüência descrita pelo fluxograma da Figura 27.

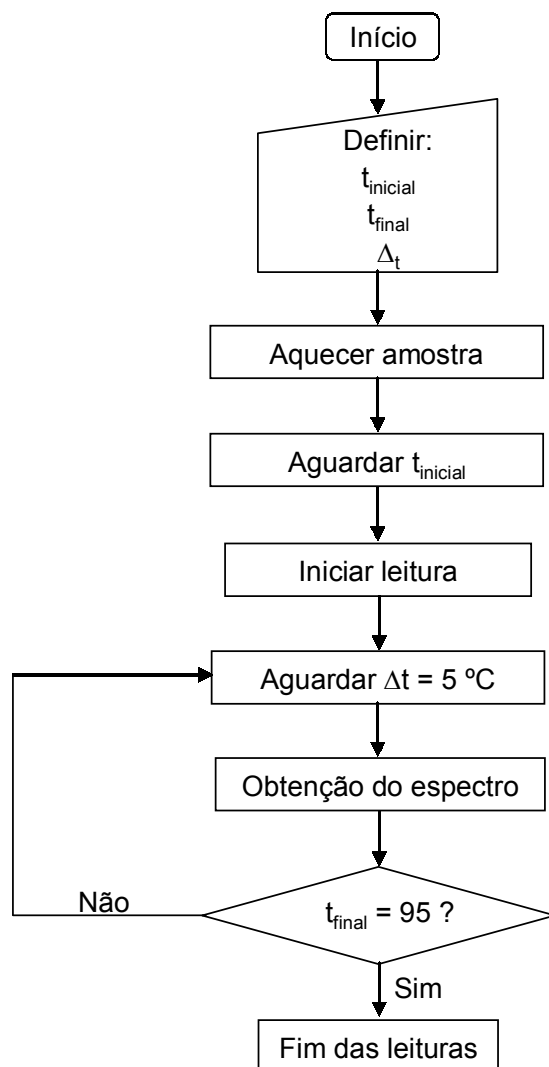


Figura 27: Fluxograma do algoritmo desenvolvido para as leituras dos espectros da fase vapor da gasolina em sistema espectrofotométrico NIR. $t_{inicial}$ = temperatura inicial; t_{final} = temperatura final, Δt = variação de temperatura.

Inicialmente é definido na tela de acesso principal (Figura 16) a temperatura inicial ($t_{inicial}$), temperatura final (t_{final}) e o intervalo de temperatura (Δt) entre cada aquisição dos espectros. Como discutido anteriormente essas temperaturas foram controladas pelo sensor localizado no banho de silicone. Uma vez atingida a temperatura inicial ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), o programa inicia a obtenção do espectro de acordo com

o número de replicatas. Um outro ciclo de aquisição de espectros é iniciado logo após a temperatura atual variar de Δt . Esse processo se repetiu até que a temperatura final (95 °C) fosse atingida.

A Figura 28 A mostra um espectro típico da fase vapor da gasolina obtido a uma temperatura de 78,7 °C. Este espectro mostra bandas de absorção entre 2250 - 2400 nm e 1650 - 1800 nm, as quais correspondem a bandas de combinação do modo de estiramento C-C e C-H para grupos metil e metileno e bandas do primeiro sobreton de estiramento C-H, respectivamente.

Espectros da fase líquida (Figura 28 B) do mesmo grupo de amostras de gasolina A foram obtidos na região entre 1635 - 2500 nm utilizando uma célula de 1 mm de caminho óptico (Figura 15). Assim como na fase vapor, foram observadas bandas de combinação e bandas do primeiro sobreton entre 2250 - 2400 nm e 1650 - 1800 nm, respectivamente. Por outro lado, este espectro mostra também na região próxima a 2150 nm uma outra banda, a qual foi atribuída ao estiramento C-H para compostos aromáticos. Esta banda não foi observada para o espectro da fase gasosa, uma vez que os compostos aromáticos presentes na gasolina correspondem aos compostos que apresentam pontos de ebulição mais elevados. Assim, seria necessário o emprego de temperaturas mais elevadas a fim de garantir o enriquecimento da fase gasosa com esta classe de compostos.

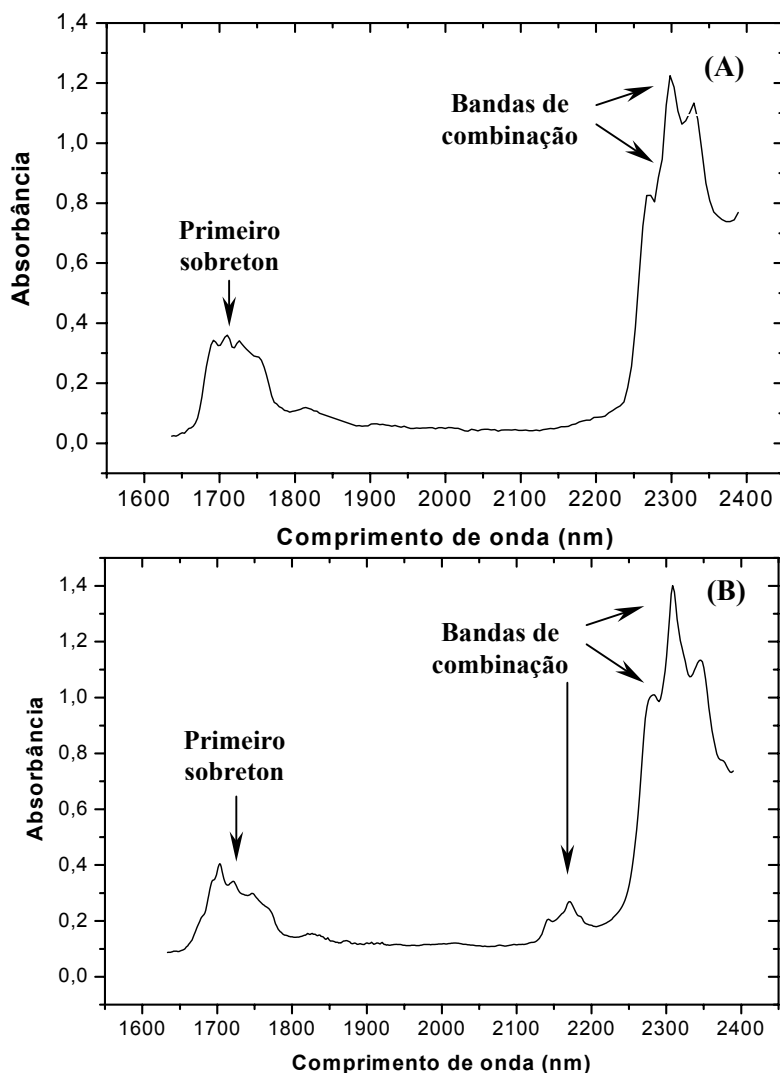


Figura 28: (A) Espectro NIR de absorção da gasolina na fase gasosa. (B) Espectro NIR de absorção da gasolina na fase líquida.

Após aquisição dos espectros das 80 amostras de gasolina A em diferentes temperaturas ($25 - 95\text{ }^{\circ}\text{C}$) com intervalo de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que representa o total de 13 espectros por amostra perfazendo um total de 1040 espectros.

Inicialmente foram realizados pré-processamentos nos espectros como correção de linha base ou primeira derivada visando corrigir as flutuações presentes na linha de base dos espectros. Estas flutuações são decorrentes do emprego de um espectrofotômetro de feixe simples e não estão mais associados a condensação de

vapores da gasolina. Além disso, antes da construção de cada modelo os dados espectrais foram centrados na média. Como a região localizada para os comprimentos de onda menores que 1635 nm não apresentavam informações a respeito da amostra, esta foi desprezada. Assim, para os cálculos futuros a região compreendida entre 1635 – 2400 nm foi utilizada para a construção dos modelos de calibração. Esta região compreende as bandas de combinação e de primeiro sobreton, como mostra a Figura 28. Durante a etapa de construção foi confirmada ainda a presença de espectros discrepantes empregando-se o gráfico da variância residual *versus* leverage e a equação mostrada na página 11. Desta forma, tais espectros não foram utilizados nos procedimentos de calibração, uma vez que, prejudicariam a construção do modelo.

Após estes procedimentos foram construídos modelos de calibração para a previsão dos seguintes parâmetros de qualidade da gasolina: 10% destilado, 50% destilado, 90% destilado, ponto final de destilação, densidade, MON e PVR, empregando PLS - bilinear, PLS-desdobrado e PLS-Trilinear.

4.3.3 Construção dos Modelos de Calibração Empregando *PLS-bilinear*

Para a construção dos modelos de calibração empregando PLS das 80 amostras, aproximadamente 55 foram utilizadas para a construção do modelo de calibração e 25 para previsão.

Neste estudo foram considerados apenas os espectros obtidos nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 80 °C. Considerando que os resultados para 30 °C não apresentam correlação para os parâmetros estudados devido ao baixo sinal de absorção decorrente de uma baixa evaporação dos compostos presentes na gasolina, estes não serão discutidos. Já para os espectros obtidos a 50 °C, os resultados são bastante similares àqueles observados para 60 °C e desta forma também não serão apresentados.

As Tabelas 4 e 5 mostram os valores de RMSEP e os coeficientes de correlação para o conjunto de previsão dos espectros obtidos nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C. De um modo geral, os valores obtidos com pré-tratamento pela primeira derivada são numericamente semelhantes aos valores obtidos com correção de linha de base, isso pode ser verificado tanto para os espectros adquiridos da fase vapor (Tabelas 4 e 5) quanto para aqueles adquiridos na fase líquida (Tabela 6).

Tabela 4: Resultados dos valores de temperaturas, erros de previsão (RMSEP) e coeficiente de correlação para alguns parâmetros de qualidade da gasolina A, obtidos a partir da sua fase gasosa empregando pré-tratamentos como correção de linha base.

Parâmetros	40 °C		60 °C		80 °C	
	RMSEP	Correlação	RMSEP	Correlação	RMSEP	Correlação
10% destilado, °C	1,76	0,7074	1,70	0,8082	1,64	0,6979
50% destilado, °C	4,12	0,1732	6,25	0,0189	4,95	0,5438
90% destilado, °C	3,87	0,4724	3,13	0,5919	3,54	0,4926
Ponto final, °C	4,08	0,6763	3,12	0,7620	2,86	0,7786
Densidade, g/L	0,0054	0,4219	0,0054	0,4225	0,0046	0,5075
MON	0,66	0,7304	0,52	0,7746	0,60	0,7561
PVR, Kpa	1,95	0,4739	2,12	0,4573	2,71	0,2166

Tabela 5: Resultados dos valores de temperaturas, erros de previsão (RMSEP) e coeficiente de correlação para alguns parâmetros de qualidade da gasolina A, obtidos a partir da sua fase gasosa empregando pré-tratamentos como primeira derivada.

Parâmetros	40 °C		60 °C		80 °C	
	RMSEP	Correlação	RMSEP	Correlação	RMSEP	Correlação
10% destilado, °C	1,97	0,6783	1,65	0,7867	1,90	0,7040
50% destilado, °C	3,96	0,0195	5,16	0,2406	3,62	0,5439
90% destilado, °C	3,47	0,4224	3,80	0,2229	3,43	0,5992
Ponto final, °C	3,93	0,6566	2,73	0,7275	3,35	0,7806
Densidade, g/L	0,0038	0,4723	0,0058	0,3371	0,0042	0,5004
MON	0,58	0,8868	0,45	0,8270	0,55	0,9203
PVR, Kpa	1,70	0,6662	1,64	0,6607	2,84	0,5772

Tabela 6: Resultados dos valores de erros de previsão (RMSEP) e coeficiente de correlação para alguns parâmetros de qualidade da gasolina A, obtidos a partir da sua fase líquida e empregando pré-tratamentos como correção de linha base e primeira derivada.

Correção de linha base		
Parâmetros	RMSEP	Correlação
10% destilado, °C	1,99	0,7358
50% destilado, °C	2,84	0,7098
90% destilado, °C	1,21	0,9338
Ponto final, °C	1,78	0,8960
Densidade, g/L	0,0018	0,9123
MON	0,45	0,8921
PVR, Kpa	1,70	0,7691
Primeira derivada		
Parâmetros	RMSEP	Correlação
10% destilado, °C	1,99	0,7271
50% destilado, °C	2,62	0,7441
90% destilado, °C	0,98	0,9533
Ponto final, °C	1,99	0,8628
Densidade, g/L	0,0021	0,8639
MON	0,47	0,8836
PVR, Kpa	1,51	0,7797

Comparando-se apenas os resultados de previsão para os modelos construídos a partir de espectros da fase vapor observa-se uma baixa correlação entre o valor previsto e o valor de referência para a maioria dos parâmetros sendo este fato observado independente do pré-tratamento dos espectros. Apenas para o parâmetro MON, este comportamento não foi observado, pois este parâmetro apresentou uma melhor correlação entre os dados quando aplicada a primeira derivada, uma vez que os valores do RMSEP e do coeficiente de correlação foram de 0,55 / 0,9203, enquanto que para correção de linha base esses valores foram de 0,60 / 0,7561. Tais valores foram obtidos a partir da construção de modelos de calibração empregando espectros obtidos a temperatura de 80 °C.

Comparando-se os resultados obtidos para os modelos construídos em diferentes temperaturas (40, 60 e 80 °C), de modo geral, uma melhor previsão das amostras, considerando os valores de RMSEP e correlação foi observada para os parâmetros determinados em temperaturas mais elevadas.

Em contrapartida para PVR os melhores valores foram apresentados para os dados espectrais obtidos para temperatura de aquecimento em torno de 40 °C, o que já era esperado, considerando que a determinação da PVR pelo método referência (ASTM), ocorre a 37,8 °C.

O valor de RMSEP e de correlação para o parâmetro 10% de destilado apresentaram os melhores resultados quando os modelos de calibração foram construídos utilizando os espectros da fase vapor obtidos na temperatura de 60 °C. Isto se deve ao fato de que a temperatura média para a determinação deste parâmetro pelo método de referência encontra-se próximo de 60 °C.

Conforme mostra os valores de RMSEP apresentados na Tabela 6, os modelos de calibração construídos através do emprego de espectros da fase líquida da gasolina apresentaram melhores resultados que aqueles obtidos na fase gasosa com exceção do parâmetro 10% destilado. Neste último caso, independente do pré-tratamento dos dados os modelos construídos com os espectros da fase vapor apresentaram melhores valores de previsão principalmente para a temperatura de 60 °C.

Os resultados encontrados para os parâmetros MON e PVR empregando os dados da fase vapor e da fase líquida são semelhantes, enquanto que para as previsões dos parâmetros 50% destilado, 90% destilado e ponto final de destilação a fase líquida mostrou um melhor desempenho. Finalmente, para previsão da densidade tanto o sistema gasoso quanto o sistema líquido não apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que os valores de previsão apresentam desvios que são pelo menos dez vezes maiores que aqueles obtidos pelo método padrão.

No anexo I são mostrados as curvas de correlação entre o valor previsto e o valor de referência para os sete parâmetros de qualidade da gasolina, cujo valores de RMSEP e correlação são mostrados nas Tabelas 4, 5 e 6. A capacidade de previsão dos modelos também foi demonstrada através dos valores dos erros relativos apresentados para cada amostra do conjunto de previsão (Anexo II). Mesmo os modelos da fase vapor apresentando baixos valores de correlação, os erros relativos das amostras de previsão, para os diferentes parâmetros estudados, indicam que a grande maioria das amostras seriam consideradas dentro da conformidade estando em acordo com os resultados obtidos pelo método padrão.

Conforme pode ser observado os resultados de previsão encontrados para os modelos de calibração construídos a partir dos espectros da fase líquida e fase gasosa (Tabelas 4, 5 e 6) apresentam resultados muito semelhante impedindo uma avaliação conclusiva a respeito desses resultados. Em função disso, foi empregado o teste F para verificar se os valores de RMSEP são estatisticamente semelhantes para cada parâmetro de qualidade estudado com 95% de confiança (Tabelas 7 e 8). De acordo com o teste F, para que os valores de RMSEP das Tabelas 4, 5 e 6 sejam considerados estatisticamente semelhantes, $F_{\text{calculado}} (F_c)$ deve ser igual ou menor que $F_{\text{teórico}} (F_t)$. Para efeito do cálculo do teste F foi determinado o menor valor de RMSEP para cada parâmetro estudado considerando as três diferentes temperaturas da fase vapor e a fase líquida (Tabela 4, 5 e 6). Para a maioria dos casos independente do pré-tratamento dos dados os menores valores de RMSEP foram obtidos para a fase líquida. Exceção feita para o parâmetro 10% destilado (correção de linha base e primeira derivada) e MON (primeira derivada).

Tabela 7: Valores de F calculados com 95% de confiança, para os erros de previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina, empregando espectros da fase vapor e fase líquida com correção de linha base

Parâmetros	F teórico	Fase vapor (Fc)			Fase líquida (Fc)
		40 °C	60 °C	80 °C	
10% destilado, °C	1,53	1,15	1,07	1,00	1,47
50% destilado, °C	1,53	2,10	4,84	3,03	1,00
90% destilado, °C	1,50	10,22	6,69	8,56	1,00
Ponto final, °C	1,53	5,25	3,07	2,58	1,00
Densidade, g/L	1,50	9,00	9,00	6,53	1,00
MON	1,53	2,15	1,33	1,77	1,00
PVR, Kpa	1,53	1,31	1,55	2,54	1,00

Tabela 8: Valores de F calculados com 95% de confiança, para os erros de previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina, empregando espectros da fase vapor e fase líquida com primeira derivada.

Parâmetros	F teórico	Fase vapor (Fc)			Fase líquida (Fc)
		40 °C	60 °C	80 °C	
10% destilado, °C	1,53	1,42	1,00	1,32	1,45
50% destilado, °C	1,53	2,28	3,87	1,90	1,00
90% destilado, °C	1,53	12,53	15,00	12,25	1,00
Ponto final, °C	1,53	3,90	1,88	2,83	1,00
Densidade, g/L	1,53	3,27	7,62	4,00	1,00
MON	1,53	1,66	1,00	1,49	1,09
PVR, Kpa	1,53	1,26	1,18	3,54	1,00

Após a realização do teste F os resultados mostrados na Tabela 7 e 8 indicam que os modelos construídos a partir dos espectros da fase vapor e fase líquida são estatisticamente semelhantes com 95% de confiança para os parâmetros 10% destilado, MON e PVR. Os demais parâmetros apresentaram valores que são estatisticamente diferentes com 95% de confiança para o menor valor de RMSEP que para estes casos sempre foram obtidos pelos espectros obtidos da fase líquida.

4.3.4 Construção dos Modelos de Calibração Empregando *PLS bilinear*, *PLS desdobrado* e *PLS trilinear*

Os dados espectrais obtidos com a fase vapor estão dispostos em uma configuração 3D obedecendo o seguinte arranjo, 80 x 173 x 12, o que corresponde a obtenção de espectros de 80 amostras de gasolina em 173 comprimentos de onda (1635 – 2400 nm) e em 12 diferentes valores de temperatura (25 – 80 °C) com intervalos de 5 °C entre cada espectro, fornecendo assim um total de 960 espectros. Como conjunto de amostras foram utilizadas 55 amostras de calibração e 25 amostras de previsão. A partir desses dados espectrais foram então construídos diferentes modelos de calibração através das ferramentas quimiométricas *PLS bilinear*, *PLS desdobrado* e *PLS trilinear* na tentativa de extrair informações adicionais a partir dos dados adquiridos.

No caso do PLS-bilinear os espectros das 55 amostras de gasolina A em 12 diferentes valores de temperaturas foram arranjados em uma matriz de 660 linhas (espectros) por 173 colunas (comprimentos de onda). Assim, cada conjunto de 12 linhas sucessivas da matriz representa as informações de uma única amostra em valores de temperaturas variando entre 25 a 80 °C com intervalo de 5 °C (Figura 29).

Esta forma de tratamento dos dados difere do tratamento discutido anteriormente, pois naquele caso os modelos de calibração foram construídos utilizando apenas um valor de temperatura para cada diferente amostra. É esperado que com este novo procedimento o modelo de calibração contenha um maior número de informações melhorando, desta forma, as previsões dos parâmetros estudados.

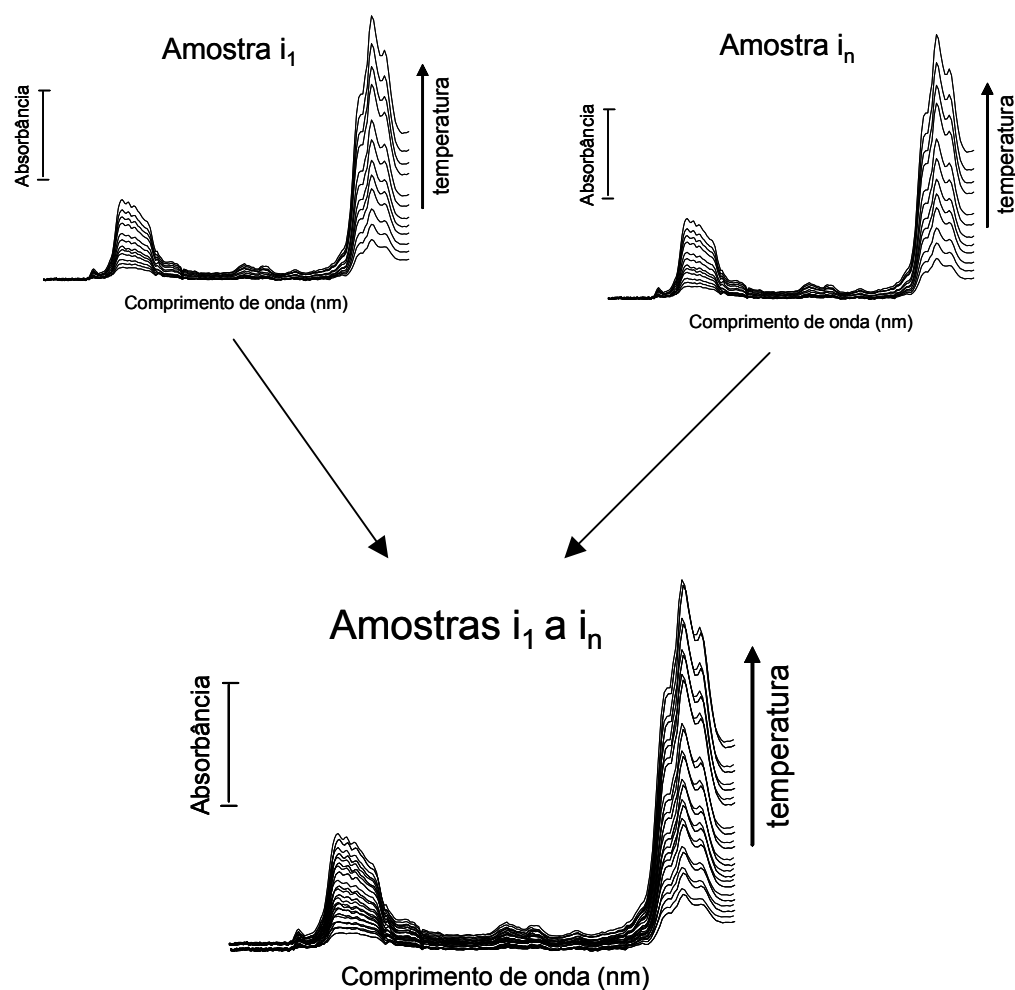


Figura 29: Estrutura empregada para montar a matriz de dados para o conjunto de calibração empregando o PLS-bilinear onde i_1 e i_n representam os 12 espectros obtidos em diferentes valores de temperatura da primeira amostra e da e -nesima amostra, respectivamente.

Também neste sentido foi avaliado o uso do PLS desdobrado, sendo que neste caso, a matriz de dados foi montada seguindo a estrutura mostrada na Figura 30. Assim, os espectros obtidos nos 12 diferentes valores de temperatura foram dispostos seqüencialmente em uma mesma linha da matriz, resultando em uma

matriz com 55 linhas (55 amostras) e com 2076 colunas (173 comprimentos de onda *versus* 12 valores de temperaturas).

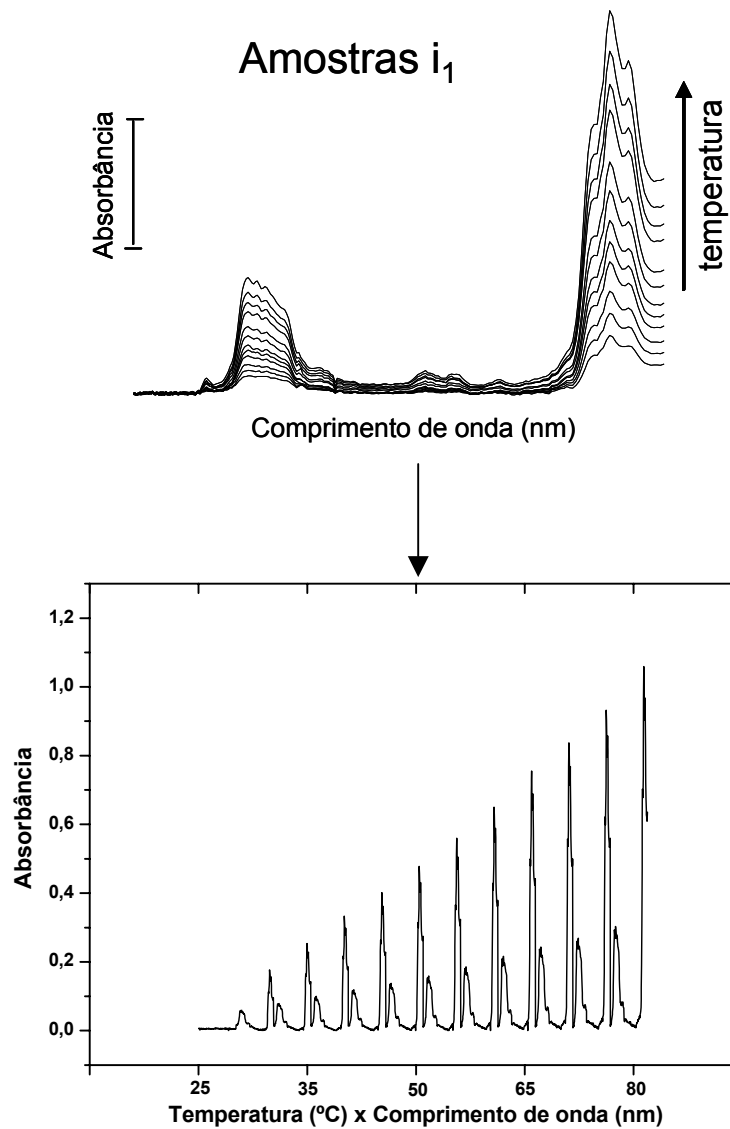


Figura 30: Estrutura empregada para montar a matriz de dados para o conjunto de calibração empregando o PLS desdobrado, onde i_1 representa os 12 espectros obtidos em diferentes valores de temperatura.

A partir da Figura 30 é possível observar um comportamento linear entre a temperatura e o sinal analítico (absorbância). Esta observação foi confirmada através da correlação entre o valor de absorbância obtido em 2300 nm e o valor da temperatura como mostra a Figura 31. Esta correlação linear mostra claramente que a medida que a temperatura aumenta há um enriquecimento da fase vapor com os compostos voláteis da gasolina.

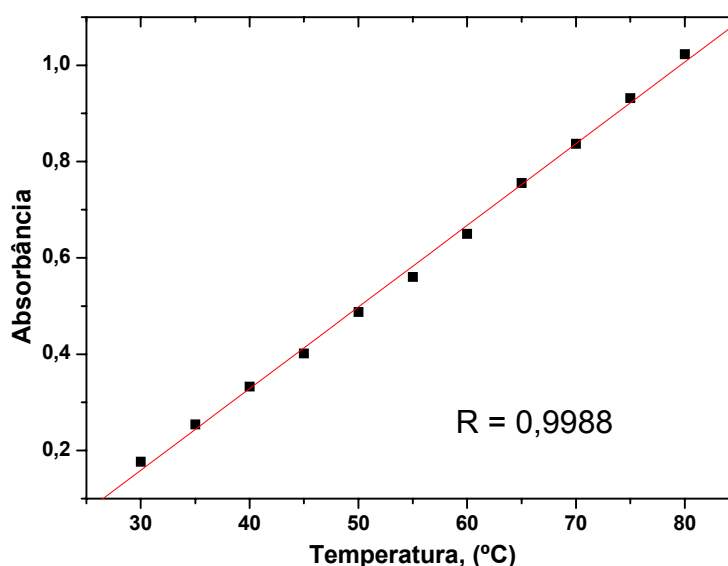


Figura 31: Correlação entre absorbância e temperatura (°C). Valores extraídos da Figura 30 correspondentes ao comprimento de onda em 2300 nm.

Finalmente, foi também avaliado o tratamento dos dados empregando o PLS trilinear. Ao contrário dos procedimentos anteriores a construção dos modelos de calibração utilizando esta ferramenta emprega uma matriz tridimensional, como mostrado na Figura 32. A princípio a disposição dos dados na matriz é semelhante a matriz empregada no PLS desdobrado, sendo que o procedimento matemático não trata cada linha como uma amostra, mas busca construir o modelo de calibração avaliando a informação da variável dependente (absorbância) em função das duas

variáveis independentes (comprimento de onda e temperatura) de forma simultânea.

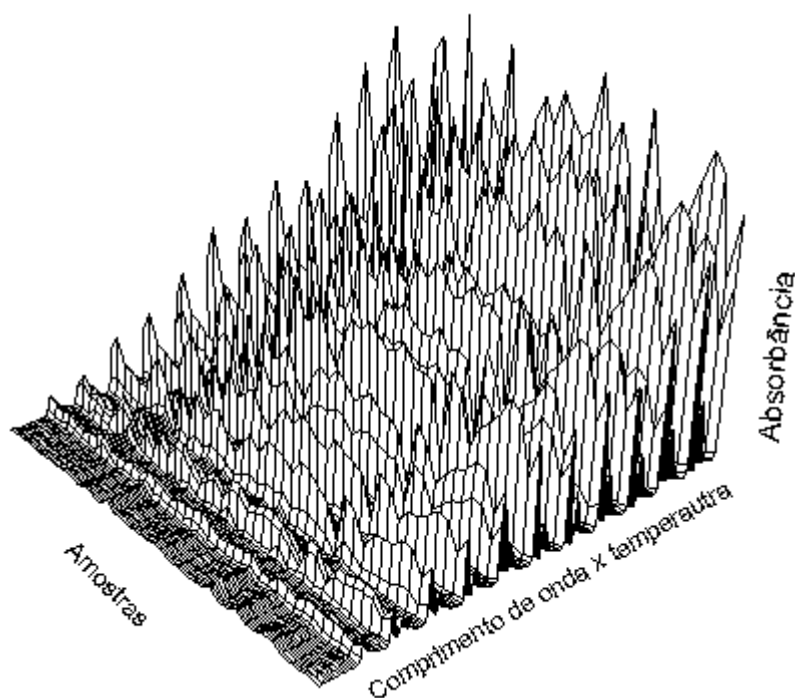


Figura 32: Espectro 3D de uma amostra de gasolina em diferentes valores de temperatura.

Os três diferentes modelos quimiométricos foram construídos tomando-se o cuidado de utilizar sempre as mesmas amostras do conjunto de calibração e de previsão o que permite a comparação entre os seus resultados. Por outro lado, os modelos construídos anteriormente fizeram uso somente de espectros de amostras obtidos a valores de temperatura previamente definidos (40, 60 e 80 °C), desta forma o conjunto de dados são diferentes impossibilitando uma comparação direta entre a previsão dos diversos parâmetros estudados.

Os sete parâmetros de qualidade da gasolina foram previstos através da construção de modelos quimiométricos empregando as ferramentas PLS desdobrado, PLS trilinear e PLS bilinear, cujos resultados de RMSEP e coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados dos valores de erros de previsão (RMSEP) e correlação para sete parâmetros de qualidade da gasolina A. Valores obtidos a partir dos modelos quimiométricos construídos com o emprego dos espectros da fase vapor e ferramentas quimiométricas como PLS desdobrado, PLS trilinear e PLS bilinear.

Parâmetros	PLS desdobrado		PLS trilinear		PLS bilinear	
	RMSEP	Correlação	RMSEP	Correlação	RMSEP	Correlação
10% destilado, °C	2,38	0,402	1,87	0,680	2,68	0,407
50% destilado, °C	3,88	0,106	3,79	0,167	4,89	0,114
90% destilado, °C	3,02	0,517	2,99	0,504	3,31	0,423
Ponto final de destilação, °C	3,06	0,700	2,68	0,760	3,46	0,576
Densidade, g/L	0,0048	0,271	0,0048	0,227	0,0053	0,160
MON	0,61	0,800	0,57	0,880	0,78	0,597
PVR, kPa	2,51	0,337	2,34	0,520	2,88	0,240

Conforme mostrado na Tabela 9, os menores valores de RMSEP foram observados para os modelos construídos com o auxílio da ferramenta PLS trilinear (PLS 3D), o que aparentemente indica uma maior robustez destes modelos matemáticos quando confrontados com os outros dois, PLS desdobrado e PLS bilinear. Entretanto uma baixa correlação entre os valores previstos e os valores de referência foi observado na determinação dos sete parâmetros de qualidade da gasolina para os três métodos quimiométricos, com exceção do PLS trilinear onde 10% destilado, ponto final de destilação e MON apresentaram melhores valores de correlação em relação aos outros modelos.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, os valores de RMSEP calculados para os três modelos de calibração são numericamente parecidos. Em virtude disso foi realizado um teste F para verificar se os valores de RMSEP são estatisticamente semelhantes para cada parâmetro de qualidade estudado com 95 % de confiança (Tabela 10).

Tabela 10: Valores do teste F calculados com 95 % de confiança, para os erros de previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina obtidos através do PLS desdobrado, PLS trilinear e PLS bilinear, empregando espectros da fase vapor.

Parâmetros	F teórico	PLS desdobrado (RMSEP)	PLS trilinear (RMSEP)	PLS bilinear (RMSEP)
10% destilado, °C	2,03	1,62	1,00	2,00
50% destilado, °C	2,05	1,05	1,00	1,66
90% destilado, °C	2,02	1,03	1,00	1,23
Ponto final, °C	2,02	1,30	1,00	1,67
Densidade, g/L	2,02	1,00	1,00	1,22
MON	2,04	1,15	1,00	1,87
PVR, Kpa	2,08	1,16	1,00	1,53

O cálculo do teste F foi realizado considerando o menor valor de RMSEP para cada parâmetro estudado. Conforme mostra a Tabela 9, a maioria desses resultados são encontrados para os modelos construídos empregando-se o PLS trilinear, com exceção do parâmetro densidade que neste caso foi obtido empregando-se o PLS desdobrado. Os resultados da Tabela 10 mostram que os valores de RMSEP encontrados para os diferentes modelos avaliados são estatisticamente semelhantes com 95% de confiança.

Por sua vez, de modo geral, estes resultados são também semelhantes àqueles encontrados para os modelos construídos a partir de espectros obtidos a temperaturas previamente definidas e discutidas anteriormente. Apesar desta comparação não ser apropriada, uma vez que os conjuntos de amostras são diferentes observa-se que em qualquer modelo construído o parâmetro 10% destilado é o que apresenta melhor correlação de dados. Isto mostra que independente do modelo de calibração utilizado, a previsão de 10% destilado apresenta a melhor correlação indicando que a obtenção de espectros na fase vapor está relacionada aos compostos de baixo ponto de ebulição.

Por fim, foi observado também que a construção de modelos utilizando PLS trilinear e PLS desdobrado apresentam uma maior dificuldade na preparação da planilha de dados quando comparado com o PLS bilinear. Por outro lado, estes

procedimentos matemáticos permitem a construção de modelos de calibração mais simples de visualizar e interpretar, uma vez que as variáveis independentes são diretamente correlacionadas com a variável dependente, como mostra a Figura 30.

4.3.5 Identificação de contaminantes empregando célula de caminho óptico fixo

O sistema proposto também foi utilizado na identificação da presença de contaminantes na gasolina, sendo a eficiência desse sistema avaliada com base na comparação com a fase líquida para o qual foi empregado o mesmo conjunto de amostras.

4.3.5.1 Classificação da gasolina contaminada a partir da fase vapor

Para avaliar o desempenho do sistema desenvolvido, na identificação de possíveis contaminantes na gasolina, foram obtidos espectros para a gasolina C e gasolina C contaminada com os seguintes compostos: pentano, hexano, tolueno e álcool. A partir desses conjuntos de amostras foi realizada um estudo utilizando-se a Análise de Componentes Principais. Através desta ferramenta, os gráficos de *scores* foram construídos com base na temperatura de aquecimento da amostra e na percentagem de contaminação da gasolina (Figura 33).

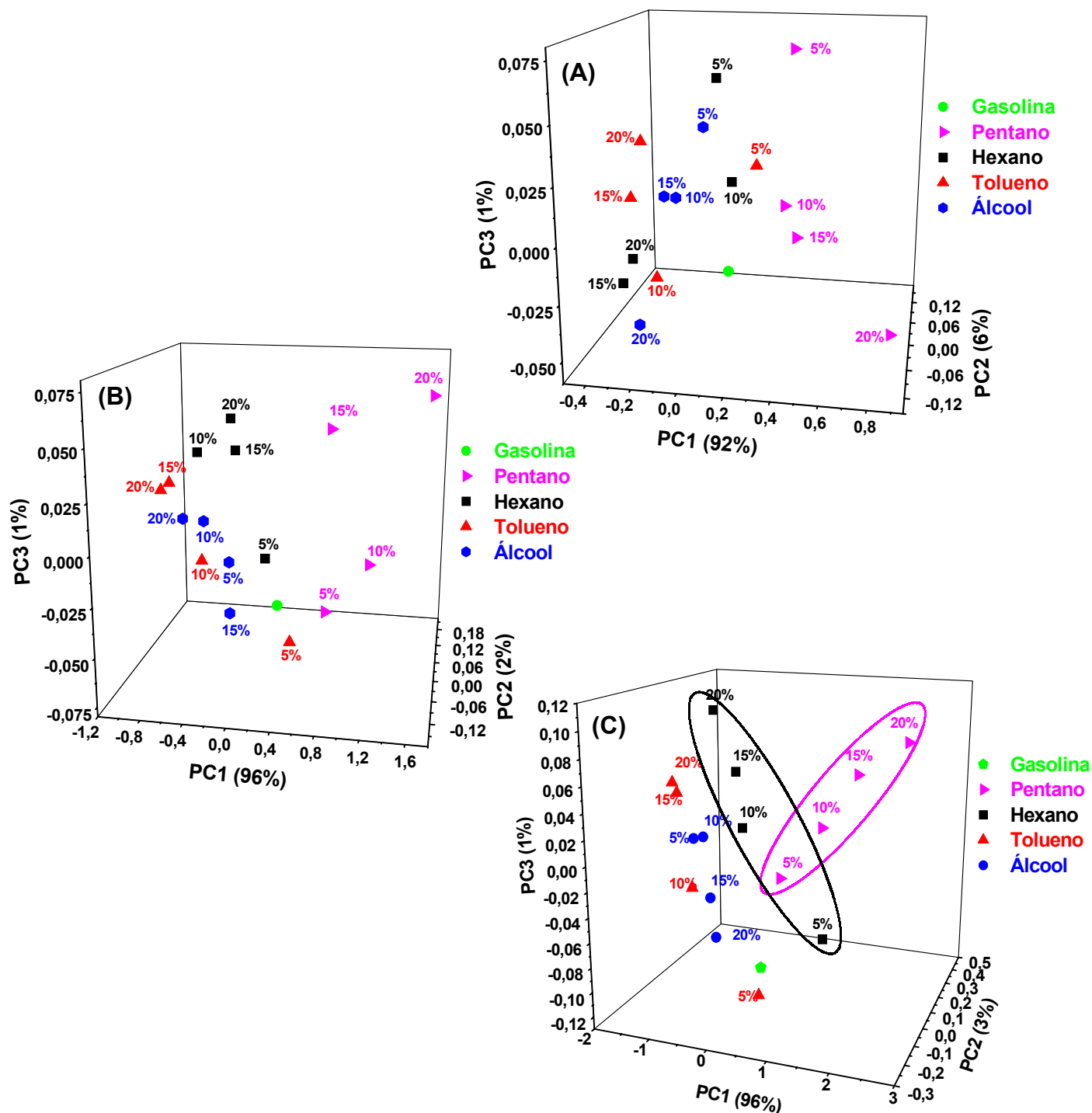


Figura 33: Gráfico de Scores para a PCA, construído a partir dos espectros da fase vapor. (A) Espectros registrados a 40 °C; (B) Espectros registrados a 60 °C e (C) Espectros registrados a 80 °C. (□) Gasolina C; (β) Gasolina C + pentano; (!) Gasolina C + hexano; (7) Gasolina C + tolueno e (.) Gasolina C + álcool.

De acordo com os gráficos uma melhor classificação foi observada a 80 °C, onde foi possível identificar 3 grupos os quais correspondem a gasolina pura e a gasolina contaminada com quatro solventes em diferentes concentrações, 5, 10, 15 e 20% (Figura 33 C). Teoricamente, a separação em 5 grupos distintos seria esperado. No entanto como a separação dos grupos no gráfico de *Scores* está relacionada com as propriedades físico-químicas dos contaminantes, tais como, o ponto de ebulição e a classe química, a separação fica mais evidente para compostos com baixo ponto de ebulição, como o hexano e o pentano, uma vez que o sistema não atinge temperaturas elevadas (> 90°C), o que dificulta a evaporação de compostos voláteis com alto ponto de ebulição. Tal separação ocorre independente do grau de adulteração dentro da faixa de concentração estudada, sendo necessários 3 componentes principais, para explicar a maior variabilidade dos dados, com a primeira componente apresentando as informações mais relevantes (96%).

Apesar da variância explicada por PC2 e PC3 ser pequena elas são imprescindíveis na visualização da separação dos grupos. Como pode ser observado PC2 é responsável para explicar as diferenças químicas entre os adulterantes e PC3 o grau de concentração do adulterante.

4.3.5.2 Classificação da gasolina contaminada a partir da fase líquida

Para fins de comparação, o mesmo conjunto de amostras analisadas a partir da fase vapor, foram também avaliadas quanto a identificação de contaminantes empregando para isto a fase líquida e um espectrofotômetro Bomen MB-160D.

Considerando a percentagem de cada solvente utilizado como contaminante na gasolina, foi construído o gráfico de *Scores*, onde foi possível observar 4 grupos (Figura 34), sendo 3 componentes principais necessários para explicar 95% da variância. Ao contrário da fase gasosa, a separação na fase líquida ocorre apenas em virtude da classe química. Assim, compostos como o hexano e o pentano, por pertencerem a mesma classe química, não são observados como grupos diferentes. Este fato confirma a eficiência da fase gasosa na separação de compostos voláteis.

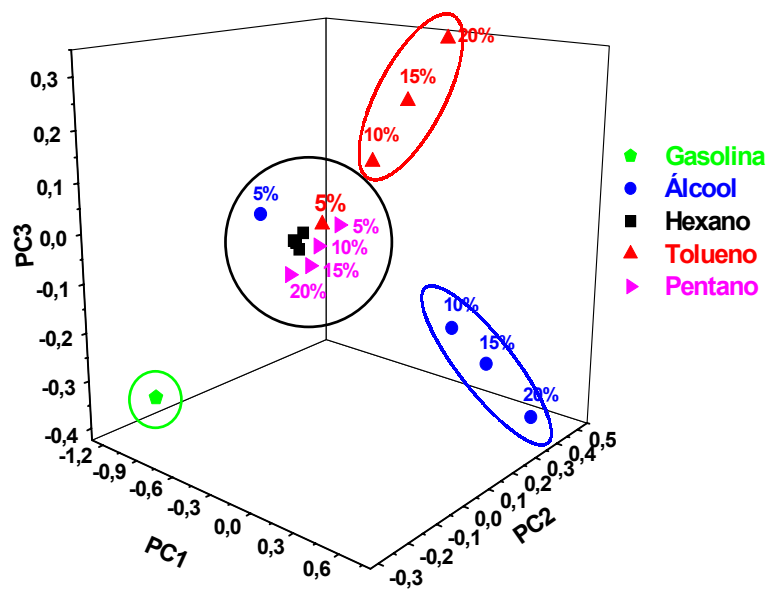


Figura 34: Gráfico de Scores para a PCA, construído a partir dos espectros da fase líquida da gasolina. (□) Gasolina C; (β) Gasolina C + pentano; (■) Gasolina C + hexano; (7) Gasolina C + tolueno e (.) Gasolina C + álcool.

5 CONCLUSÕES

Nos estudos preliminares, a utilização da célula de múltiplas reflexões na determinação da pressão de vapor Reid (PVR) a partir da fase vapor da gasolina mostrou-se eficiente ao se verificar uma correlação entre a fase vapor e o parâmetro de interesse, no entanto por razões operacionais houve a necessidade de construção de uma nova célula hermeticamente fechada.

Os espectros obtidos com o novo sistema apresentavam grandes flutuações na linha de base para altos valores de temperaturas de aquecimento do banho. Este fenômeno provocado pela condensação do vapor no interior da célula de detecção foi minimizado através do revestimento da célula por uma fita de aquecimento que manteve a temperatura da mesma a 90 °C.

Os estudos de otimização do sistema mostraram ainda que a precisão na obtenção dos espectros encontra-se em torno de 5% para temperaturas de aquecimento entre 25 a 90 °C. Essa repetibilidade na obtenção dos espectros pode está influenciando os valores de previsão e de correlação dos modelos construídos. No caso da fase líquida a precisão na obtenção dos espectros é inferior a 1%, sendo que esta melhor precisão está relacionada a razão sinal / ruído do espectrofotômetro (BOMEN) empregado para o estudo da fase líquida o qual apresenta um valor de 0,4 miliabsorbância, enquanto que o espectrofotômetro (construído no laboratório) empregado para obtenção dos espectros na fase vapor a razão sinal / ruído é de 2,3 miliabsorbância.

Com base nos resultados apresentados após a otimização do sistema foi possível constatar que os espectros gasosos fornecem melhores resultados para temperatura de aquecimento do banho entre 60 °C e 90 °C. Assim, o sistema produziu um modelo mais robusto para a determinação de parâmetros que não estão relacionados com a composição global da gasolina, como 10% destilado e PVR. Parâmetro como MON determinado a partir da fase gasosa apresentou resultado

semelhante aquele obtido para fase líquida. Por outro lado, 50% destilado, 90% destilado, e ponto final de destilação foram melhores resolvidos com o uso dos espectros obtidos através do sistema líquido.

Modelos de previsão construídos para diferentes parâmetros através do emprego de espectros da fase vapor da gasolina, também foram avaliados através das ferramentas quimiométricas PLS bilinear, PLS desdobrado e PLS trilinear, sendo constatado, para os modelos construídos com o auxílio desta última ferramenta, os menores valores de RMSEP independente dos parâmetros avaliados. Por outro lado, uma baixa correlação entre os valores de referência e os valores previstos foi observada para a maioria dos casos. Mesmo assim, todos os valores das amostras do conjunto de previsão apresentaram-se dentro da conformidade para os diferentes parâmetros avaliados, ou seja, todas as amostras de gasolina A estão dentro do padrão de qualidade tanto pelo método de referência quanto pelo método proposto.

O sistema gasoso mostrou uma maior eficiência para a classificação de amostras de gasolina adulterada por solventes leves (baixo ponto de ebulição) como o hexano e o pentano, que apesar de pertencerem a mesma classe química possuem ponto de ebulição diferentes, comportamento contrário aquele observado para a fase líquida, onde não foi possível separar em grupos a gasolina contaminada por solventes pertencentes a mesma classe química.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

De acordo com os resultados discutidos anteriormente, o valor da precisão na obtenção dos espectros da fase vapor é igual a 5% enquanto este valor para a fase líquida é de 1%. É provável que estes resultados sejam responsáveis pela baixa correlação entre os dados de referência e previsão e que este fato esteja diretamente relacionado aos diferentes valores da razão sinal / ruído apresentados pelos espectrofotômetros como discutido. Assim seria necessário realizar um estudo para a obtenção de espectros na fase líquida e gasosa utilizando um único espectrofotômetro.

No caso da determinação de parâmetros como 50% destilado, 90% destilado e ponto final de destilação seria necessário implementar um sistema de aquecimento elétrico na célula da amostra o qual permita que o sistema opere em temperaturas mais elevadas.

Esse sistema poderia ser aplicado para determinação de hidrocarbonetos voláteis em solos causados por derrames de derivados de petróleo minimizando ou evitando o uso de solventes tóxicos normalmente empregados em métodos de análises por *purge and trap* ou por *headspace* com determinação cromatográfica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Princípios da Análise Instrumental, 5ª edição, Bookman Editora, 2002, p.117.
2. Workman, J. J.; Interpretive Spectroscopy for Near Infrared, *Appl. Spectrosc. Reviews*, 1996, 31, 3.
3. McClure, W. F.; Near – Infrared Spectroscopy – The Giant is Running Strong, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 1.
4. McClure, W. F.; 204 Years of Near Infrared Technology: 1800-2003, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2003, 11, 487.
5. Norris, K.; Williams, P.; Near Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries, Minnesota, 1990, 2ª . edição.
6. Weyer, L. G.; Near – Infrared Spectroscopy of Organic Substances, *Appl. Spectrosc. Reviews*, 1985, 21, (1 & 2).
7. Wetzel, D. L.; Near Infrared Reflectance Analysis Sleeper Among Spectroscopy Techniques, *Anal. Chem.*, 1983, 55 (12), 1165 A.
8. Rotolo, P.; Near Infrared Reflectance Instrumentation, *Cereal Foods World*, 1979, 24 (3), 94.
9. Mroczyk, W. B.; Michalski, K.M.; Quantitative and Qualitative Analysis in Near Infrared Analysis of Basic Compounds in Sugar Beet Leaf, *Computers Chem.*, 1995, 19 (3), 299.
10. Twomey, M.; Downey, G.; McNulty, P. B.; The Potencial of NIR Spectroscopy for the Detection of the Adulteration of Orange Juice, *J. Sci. Food. Agric.*, 1995, 67, 77.
11. Slaughter, D. C.; Pelletier, M. G.; Upadhyaya, S. K.; Sensing Soil Moisture Using NIR Spectroscopy, *Appl. Engineering in Agriculture*, 2001, 17 (2), 241.
12. McQueen, D. H.; Wilson, R.; Kinnunen, A.; Near and Mid – Infrared Photoacoustic Analysis of Principal Components of Foodstuffs, *Trends in Analytical Chemistry*, 1995, 14 (10), 482.
13. Laporte, M.; Martel, R.; Paquim, P.; The Near - Infrared Optic Probe for Monitoring Rennet Coagulation in Cow's Milk, *Int. Dairy Journal*, 1998, 8, 659.
14. Rodbotten, R.; Nilsen, B. N.; Hildrum, K. I.; Prediction of Beef Quality Attributes from Early Post Mortem Near Infrared Reflectance Spectra, *Food Chemistry*, 2000, 69, 427.
15. Blanco, M.; Romero, M. A.; Near – Infrared Libraries in the Pharmaceutical Industry: A Solution for Indentify Confirmation, *Analyst*, 2001, 126, 2212.

16. Blanco, M.; Coelho, J.; Iturriaga, H.; MasPOCH, S.; Delapezuela.; Determination of Ascorbic Acid in Pharmaceutical Preparations by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Talanta*, 1993, 40 (11), 1671.
17. Woo, Y.; Ahn, J.; Chun, I.; Kim, H.; Development of a Method for the Determination of Human Skin Moisture Using a Portable Near-Infrared System, *Anal. Chem.*, 2001, 73, 4964.
18. McIntosh, L. M.; Jackson, M.; Mantsch, H. H.; Mansfield, J. R.; Crowson, A. N.; Toole, J. W. P.; Near – Infrared Spectroscopy for Dermatological Applications, *Vib. Spectrosc.*, 2002, 28, 53.
19. Bohács, G.; Ovádi, Z.; Salgó, A.; Prediction of Gasoline Properties with Near – Infrared Spectroscopy, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6, 341.
20. Guchardi, R.; Filho, P. A. C.; Poppi, R. J.; Determination of Ethanol and Methyl Terc-Butil Ether (MTBE) in Gasoline by NIR-AOTF-Based Spectroscopy and Multiple Linear Regression with Variables Selected by Genetic Algorithm, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6, 333.
21. Chung, H.; Ku, M. S.; Comparison of Near – Infrared and Mid – Infrared Spectroscopy for the Determination of Distillation Property of Kerosene, *Vib. Spectrosc.*, 1999, 20, 155.
22. Blanco, M. MasPOCH, S.; Villarroya, I.; Peralta, X.; Gonzalez, J. M.; Torres, J.; Geographical Origin Classification of Petroleum Crudes from Near – Infrared Spectra of Bitumens, *Appl. Spectrosc.*, 2001, 55 (7), 334.
23. Bakeev, K. A.; Near-Infrared Spectroscopy as a Process Analytical Tool, *Spectroscopy*, 2003, 18 (11), 32.
24. Guchardi, R.; Espectroscopia no Infravermelho Próximo com o Uso de Filtro Óptico-Acústico Sintonizável: Instrumentação e Aplicações. 2000. 145p. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.
25. Tran, C. D.; Gao, G. H.; Characterization of an Erbium – Doped Fiber Amplifier as a Light Source and Development of a Near-Infrared Spectrophotometer Based on the EDFA and an Acoustooptic Tunable Filter, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 2264.
26. Tran, C. D.; Furlan, R. J.; Spectrofluorometer Based on Acousto – Optic Tunable Filters for Rapid Scanning and Multicomponent Sample Analyses, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 1675.
27. Naes, T.; Isaksson, T.; Fearn, T.; Davies, T.; Multivariate Calibration and Classification, NIR Publications, 2002,
28. Downey, G.; Qualitative Analysis in the Near – Infrared Region, *Analyst*, 1994, 119, 2367.
29. Brown, S. D.; Chemometrics, *Anal. Chem.*, 1990, 62, 84R.
30. Wise, B. M.; Gallagher, N. B.; The Process Chemometrics Approach to Process Monitoring and Fault Detection, *J. Proc. Cont.*, 1996, 6 (6), 329.

31. Brown, S. D.; Information and Data Handling in Chemistry and Chemical Engineering: the State of the Field from the Perspective of Chemometrics, *Comp. Chem. Engng.*, 1998, 23, 203.
32. Pasquini, C.; Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Pratical Aspects and Analytical Applications, *J. Brazil Chem. Soc.*, 2003, 14(2), 198.
33. Beebe, K. R.; Kowalski, B. R.; An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis, *Anal. Chem.*, 1987, 59 (17), 1007A.
34. Ferreira, M. M. C. Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial, *Química Nova*, 1999, 22(5).
35. Beebe, K.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B.; Chemometrics: A Pratical Guide, 1^a ed., John Wiley & Sons, Inc. (1998).
36. Haswell, S. J.; Walmsley, A. D.; Chemometrics: The Issues of Measurement and Modelling, *Anal. Chem. Acta.*, 1999, 400, 399.
37. Hoskuldsson, A.; PLS Regression Methods, *J. Chemometrics*, 1988, 2, 211.
38. Geladi, P.; Kowalski, B. R.; Partial Least-Squares Regression: A Tutorial, *Anal. Chem. Acta*, 1986, 185, 1.
39. Martínez, L. M.; López-de-Alba, P. L.; Campos, R. G.; León-Rodríguez, L. M.; Simultaneous Determination of Methylxanthines in Coffees and Teas by UV-Vis Spectrophotometry and Partial Least Squares, *Anal. Chem. Acta.*, 2003, 493, 83.
40. Bokobza, L.; Near Infrared Spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6, 3.
41. Frenich, G. A.; Liébanas, F. J.; Sánchez, M.; Vidal, J. L.; Multicomponent Determination of Pesticides in Vegetables by Gás Chromatography with Mass Spectrometric Detection and Multivariate Calibration, *Talanta*, 2003, 60 765.
42. Herrero, A.; Ortiz, M. C. ; Modelling the Background Current with Partial Least Squares Regression and Transference of the Calibration Models in the Simultaneous Determination of TI and Pb by Stripping Voltammetry, *Talanta*, 1998, 46, 129.
43. Otto, M.; Chemometrics – Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, Weinheim: Wiley, 1999.
44. Despagne, F.; Massart, D. L.; Optimization of Partial – Least – Squares Calibration Models by Simulation of Instrumental Perturbations, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 3391.
45. Sundberg, R.; Multivariate Calibration – Direct and Indirect Regression Methodology, *Scand. J. Statist.* 1999, 26, 161.
46. Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Indústria, Editora da Unicamp, 2001.

47. Zissis, K. D.; Brereton, R. G.; Dunkerley, S.; Escott, R. E. A.; Two-way, Unfolded Three-way and Three-mode Partial Least Squares Calibration of Diode Array HPLC Chromatograms for the Quantitation of Low-level Pharmaceutical Impurities, *Anal. Chem. Acta.*, 1999, 384,71.
48. Azzouz, T.; Puigdoménech, A.; Aragay, M.; Tauler, R.; Comparison Between Different Data Pre-treatment Methods in the Analysis of Forage Samples Using Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy and Partial Least-squares Multivariate Calibration Method, *Anal. Chem. Acta*, 2003, 484, 121.
49. Unscrambler – EX Use’s Guide, v. 9.1, Camo A/S, Trondheim.
50. Andrade, J.M.; Garcia, M. V.; Lopez-Mahia, P.; Prada, D.; A Review of the Main Factors Influencing the FT-IR-PLS Abilities Exemplified with Petrochemical Qualimetric Applications, *Talanta*, 1997, 44, 2167.
51. Borin, A.; Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes, 2003, 104p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.
52. Pontes, L.; fornece informações sobre o petróleo, <http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml>. Acesso em 20.10.2004.
53. Moreira, L. S.; D’Avila, L. A.; Azevedo, D. A.; Automotive Gasoline Quality Analysis by Gás Chromatography Study of Adulteration, *Chromatographia*, 2003, 58, 501.
54. Oliveira, F. S.; Teixeira, L. S. G.; Araújo, M. C. U.; Korn, M.; Screening Analysis to Detect Adulteration in Brazilian Gasoline Sample Using Distillation Curves, *Fuel*, 2004, 83, 917.
55. PETROBRAS. Gasolinas Brasileiras, 2000. Rio de Janeiro, 39p.
56. Portaria N.º 309, de 27 de dezembro de 2001. Agência Nacional do Petróleo (ANP).
57. ASTM D6378, Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure (VPx) of Petroleum Products, Hydrocarbons, and Hydrocarbon – Oxygenate Mixtures (Triple Expansion Method).
58. Timpe, R. C.; Wu, L. Vapor Pressure Response to Denaturant and Water in E10 Blends, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, 45, 46.
59. Hatzioannidis, I.; Voutsas, E. C.; Lois, E.; Tassios, D. Measurement and Prediction of Reid Vapor Pressure of Gasoline in the Presence of Additives, *J. Chem. Eng.*, 1998, 43, 386.
60. Pumphrey, J. A.; Brand, J. I.; Scheller, W. A. Vapour Pressure measurements and Predictions for Alcohol – Gasoline Blends, *Fuel*, 2000, 79, 1405.
61. Chevron, contém informações sobre algumas propriedades da gasolina, http://www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/motorgas/1_driving-performance/pg2.asp. Acesso em 18.02.2005.

62. Portaria Nº. 23, de 29 de outubro de 1991. Departamento Nacional de Combustíveis (DNC).
63. Portaria Nº. 32, de 04 de agosto de 1997. Departamento Nacional de Combustíveis (DNC).
64. Portaria Nº. 32, de 04 de agosto de 1997. Departamento Nacional de Combustíveis (DNC).
65. ASTM D2700-95, Standart Test Method for Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Motor Method.
66. ASTM D381-94, Standart Test Method for Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation.
67. Blanco, M.; MasPOCH, S.; Villarroya, I.; Peralta, X.; González, J. M.; Torres, J.; Determination of the Penetration Value of Bitumens by Near Infrared Spectroscopy, *Analyst*, 2000, 125, 1823.
68. Dorbon, M.; Durand, J. P.; Boshier, Y.; On – line Octane - Number Analyzer for Reforming Unit Effluents. Principle of the Analyzer and Test of a Prototype, *Anal. Chem. Acta*. 1990, 238, 149.
69. Workman, J.; A Brief Review of Near Infrared in Petroleum Product Analysis, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1996, 4, 69.
70. Evans, A.; Hibbard, R. R.; Determination of Carbon-Hydrogen Groups in High Molecular Weight Hydrocarbons by Near-Infrared Absorption, *Anal. Chem.*, 1951, 11, 1604.
71. Kelly, J. J.; Callis, J. B.; Nondestructive Analytical Procedure for Simultaneous Estimation of the Major Classes of Hydrocarbon Constituents Finished Gasolines, *Anal. Chem.*, 1990, 62, 1444.
72. 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.*, 1989, 61, 313.
73. Swarin, S. J.; Drumm, C. A.; Predicting Gasoline Properties Using Near-Ir Spectroscopy – Beyond Octane Numbers and Hydrocarbon Classes, *Spectroscopy*, 1992, 7 (7), 42.
74. Parisi, A. F.; Nogueiras, L.; Prieto, H.; On-line Determination of Fuel Quality Parameters Using Near-Infrared Spectrometry with Fibre Optics and Multivariate Calibration, *Anal. Chem. Acta*, 1990, 238, 95.
75. Zhaohui, C.; Xinlu, F.; Use NIR Spectroscopy for On-Line Gasoline Analysis, *Hydrocarbon Processing*, 1992, 94.
76. Zetter, M. S.; Politzer, B. A.; On-line Octane Control with NIR Analyzers, *Hydrocarbon Processing*, 1993, 103.

77. Litani-Barzilai, I.; Sela, I.; Bulatov, V.; Ziberman, I.; Schechter, I.; On – Line Remote Prediction of Gasoline Properties by Combined Optical Methods, *Anal. Chim. Acta*, 1997, 339, 193.
78. Buttner, G.; The Use of NIR Analysis for Refineries, *Process Control and Quality*, 1997, 9, 197.
79. Scafi, S. H. F.; Pasquini, C.; Real Time Monitoring of the Distillation by Near Infrared Spectroscopy, *Anal. Chem.*, 2003, 75, (10), 2270.
80. Carracedo, M. P. G.; Andrade, J. M.; Calviño, M. A.; Prada, D.; Fernández, E.; Muniateguí, S.; Generation and Mid-IR Measurement of a Gas-Phase to Predict Security Parameters of Aviation Jet Fuel; *Talanta*, 2003, 60, 1051.
81. Anreus, E. L.; Garrides, S.; Guardia, M.; Simultaneous Vapour Phase Fourier Transform Infrared Spectrometric Determination of Butyl Acetate, Toluene and Methyl Ethyl Ketone in paint solvents; *Analyst*, 1998, 123, 1247.
82. Ponce, A. P.; Rambla, F. J.; Garrides, S.; Guardia, M.; Partial least-square – Fourier Transform Infrared Spectrometric Determination of Methanol and Ethanol by Vapour – Phase Generation; *Analyst*, 1998, 123, 1253.
83. Brimrose catálogo, Baltimore, Estados Unidos, Janeiro, 1995.
84. NIST (National Institute of Standards and Technology) fornece informações sobre as linhas espectrais atômicas, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>. Acesso em 17.06.2005.

ANEXOS

Figura 35: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 40 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

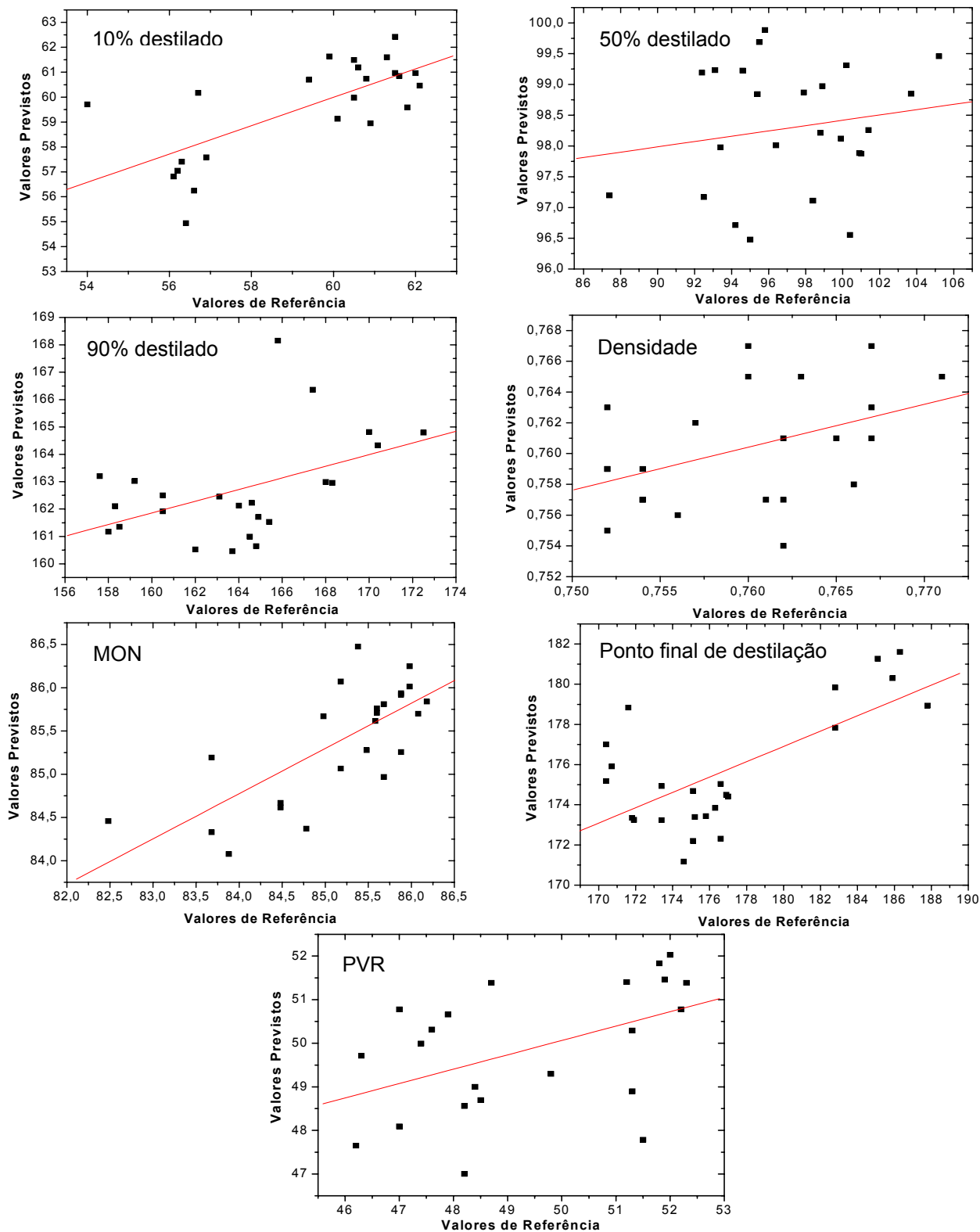


Figura 36: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 60 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

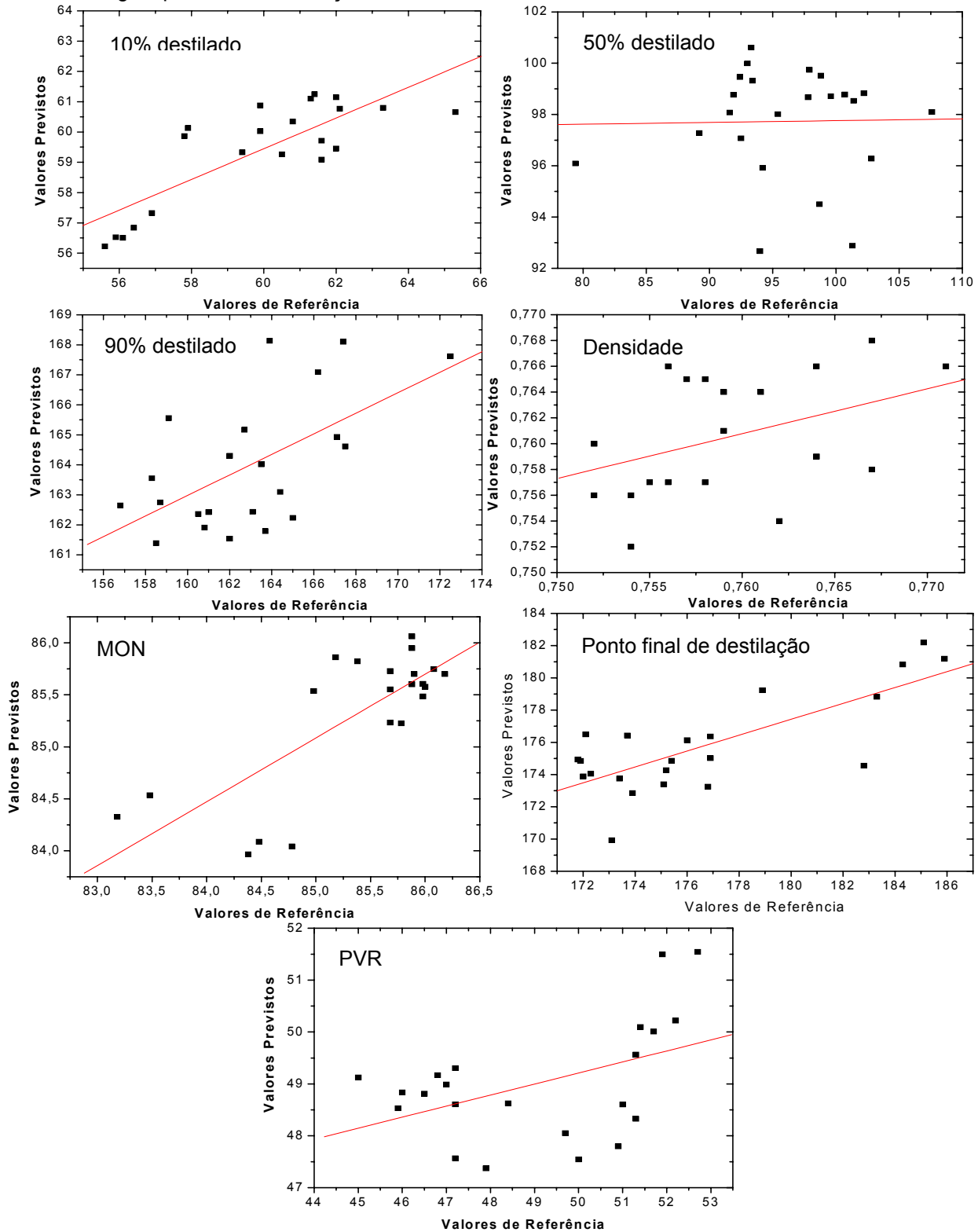


Figura 37: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 80 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

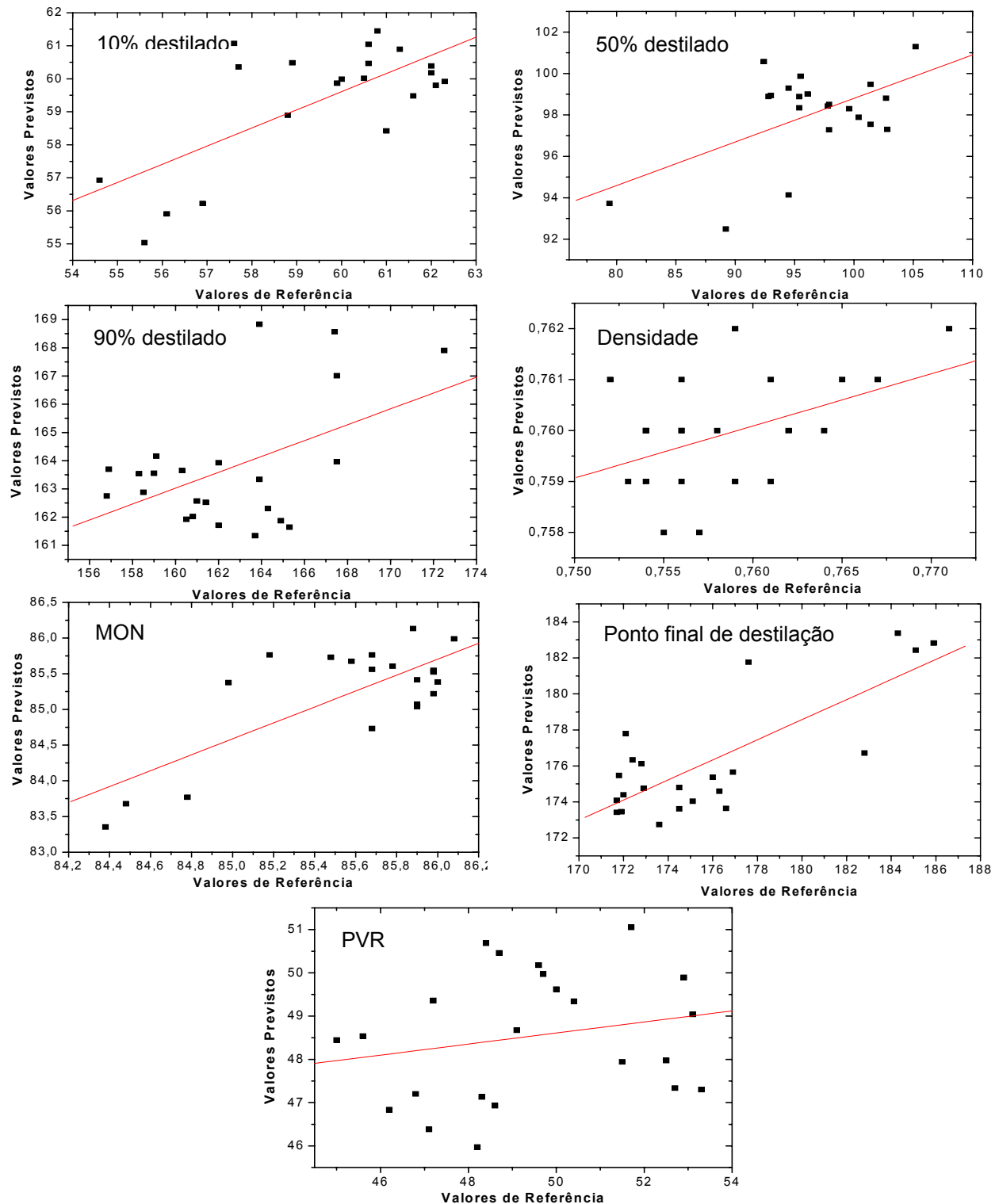


Figura 38: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 40 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

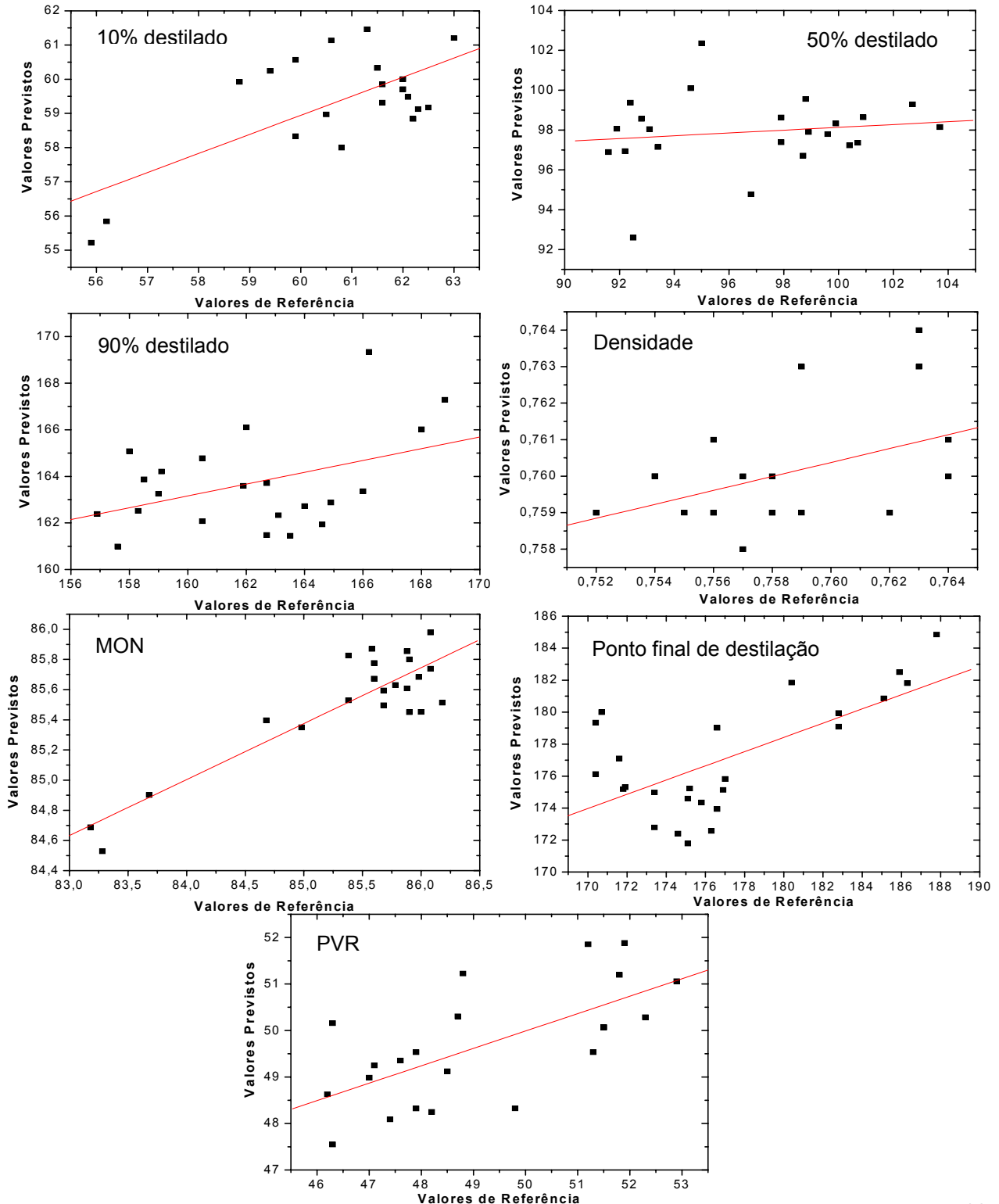


Figura 39: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 60 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

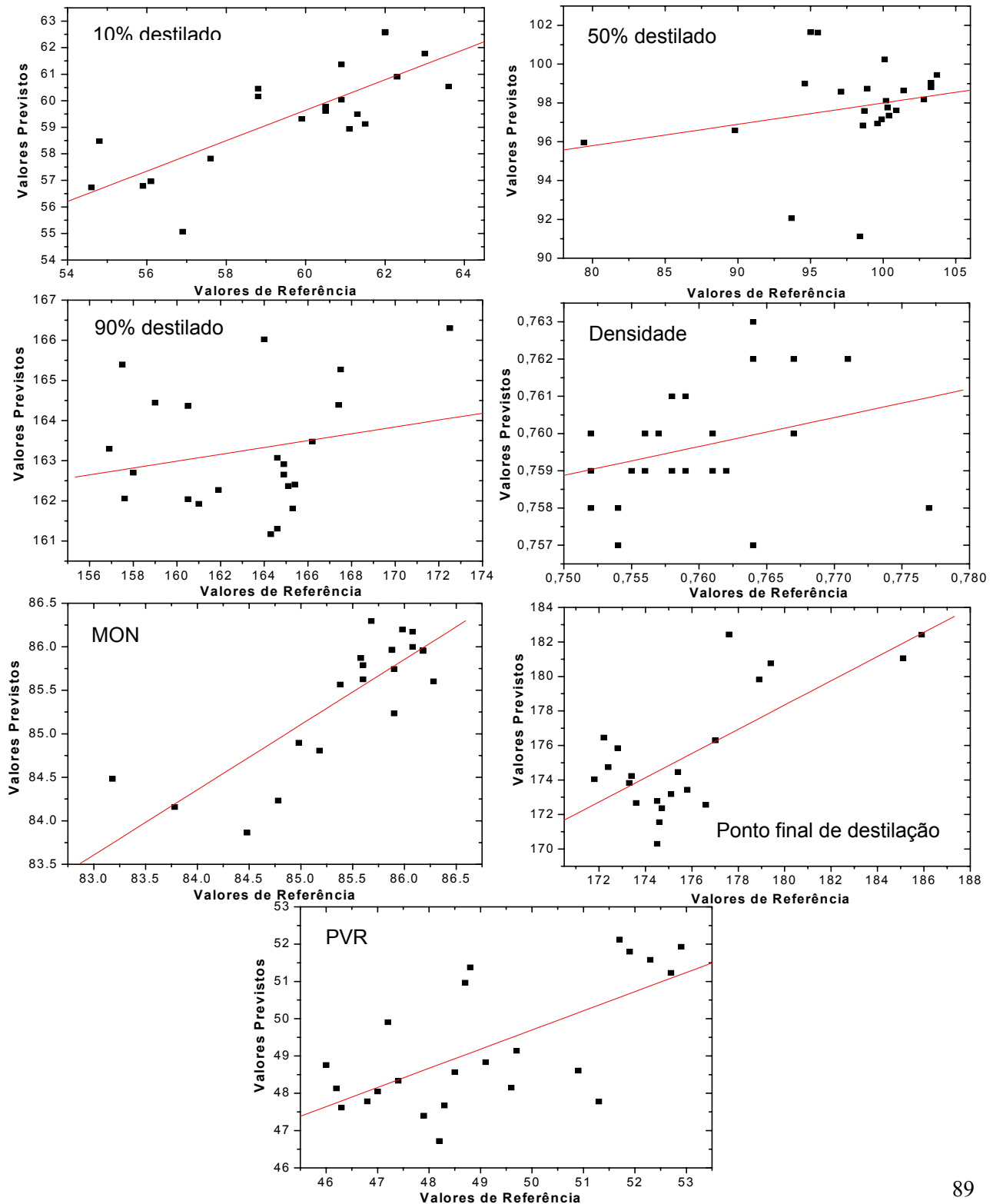


Figura 40: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina a uma temperatura de aquecimento de 80 °C. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

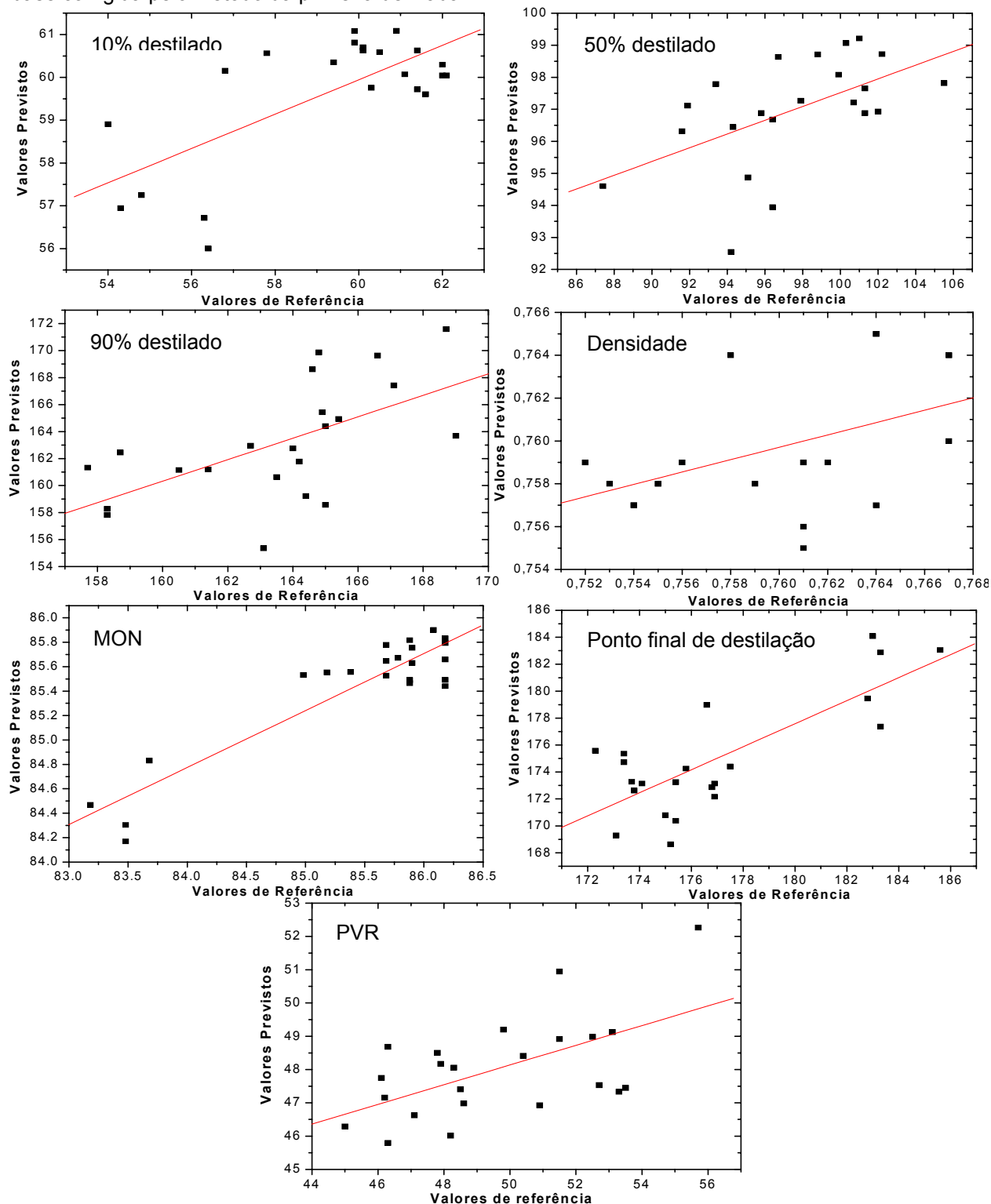


Figura 41: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

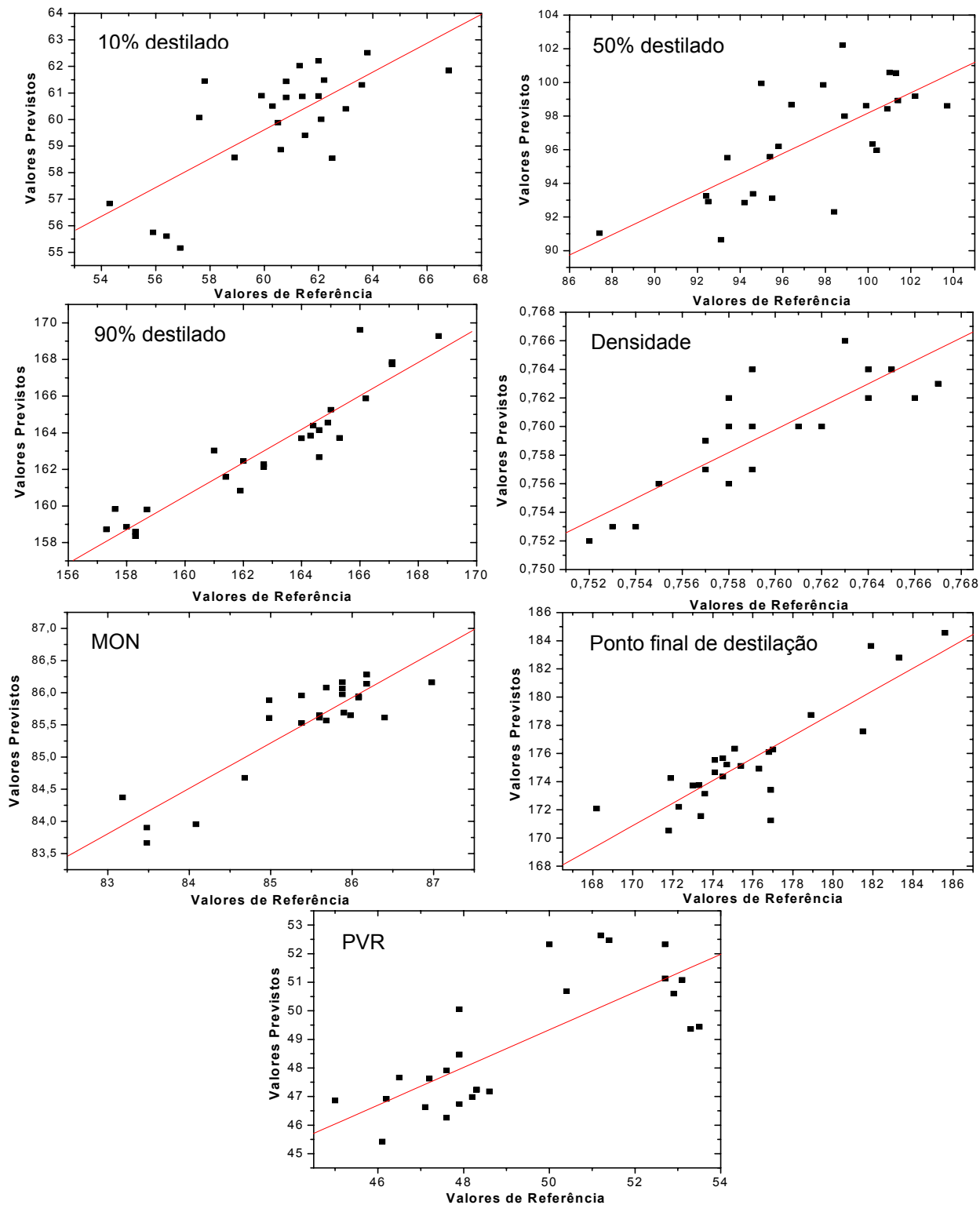


Figura 42: Gráficos da correlação entre os valores previstos e os valores de referência para sete parâmetros de qualidade da gasolina. Gráficos construídos através dos espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina. Todos os espectros tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

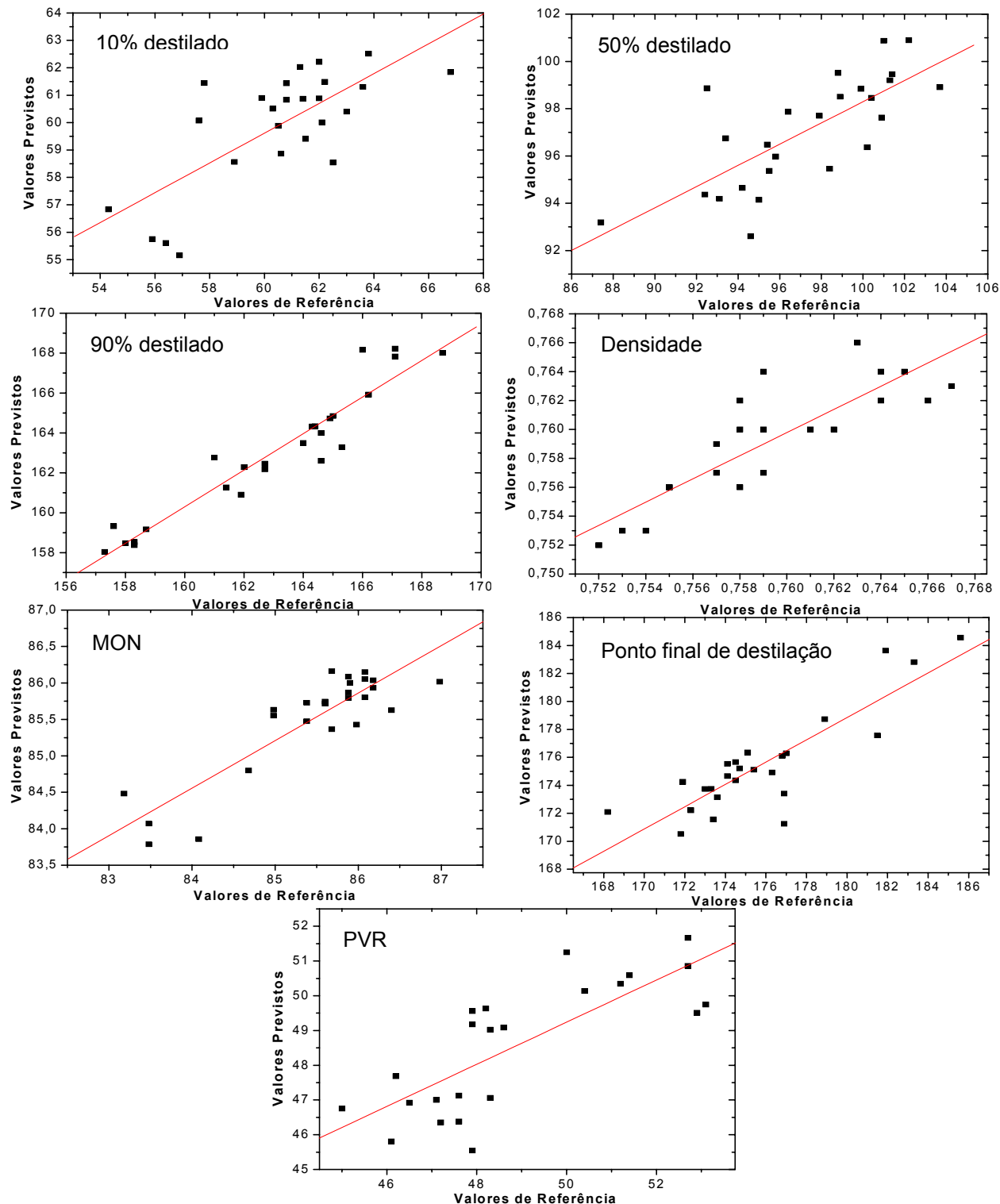


Tabela 11: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *10% destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.

10% destilado	Temperaturas de Aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0310	57,59	56,90	1,21	fba0310	57,33	56,90	0,75	fba0310	56,22	56,90	-1,19
fba0606	58,95	60,90	-3,20	fba0607	60,03	59,90	0,21	fba0607	59,87	59,90	-0,05
fba0704	61,63	59,90	2,89	fba0707	59,09	61,60	-4,07	fba0707	59,48	61,60	-3,44
fba1004	61,49	60,50	1,64	fba1006	60,66	65,30	-7,11	fba1007	61,05	60,60	0,73
fba1011	54,94	56,40	-2,59	fba1205	59,86	57,80	3,57	fba1505	59,99	60,00	-0,02
fba1310	57,41	56,30	1,97	fba1711	56,53	55,90	1,12	fba1905	60,36	57,70	4,61
fba1604	59,13	60,10	-1,61	fba2104	60,88	59,90	1,63	fba2208	56,93	54,60	4,26
fba1910	57,05	56,20	1,51	fba2306	61,25	61,40	-0,25	fba2403	60,39	62,00	-2,60
fba2304	62,42	61,50	1,50	fba2504	59,45	62,00	-4,11	fba2506	59,92	62,30	-3,82
fba2405	60,17	56,70	6,12	fba2710	56,84	56,40	0,78	fba2806	58,89	58,80	0,16
fba2605	59,59	61,80	-3,58	fbf0305	60,13	57,90	3,85	fbf0106	58,42	61,00	-4,23
fba2811	56,25	56,60	-0,63	fbf0604	59,33	59,40	-0,11	fbf0804	60,48	58,90	2,69
fbf0411	59,71	54,00	10,57	fbf0903	59,72	61,60	-3,06	fbf1005	61,07	57,60	6,03
fbf0604	60,70	59,40	2,18	fbf1206	60,77	62,10	-2,14	fbf1206	59,80	62,10	-3,70
fbf0903	60,85	61,60	-1,22	fbf1603	60,35	60,80	-0,75	fbf1603	61,45	60,80	1,07
fbf1206	60,46	62,10	-2,63	fbf2003	61,15	62,00	-1,38	fbf1704	60,47	60,60	-0,22
fbf1603	60,74	60,80	-0,09	fbf2202	60,80	63,30	-3,95	fbf2003	60,18	62,00	-2,93
fbf1704	61,20	60,60	0,99	fbf2310	56,23	55,60	1,13	fbf2310	55,04	55,60	-1,01
fbf1906	60,97	61,50	-0,86	fbf2505	59,26	60,50	-2,05	fbf2505	60,01	60,50	-0,80
fbf2106	59,98	60,50	-0,86	fbf2712	56,51	56,10	0,73	fbf2712	55,91	56,10	-0,35
fbf2503	60,97	62,00	-1,67	fbf2903	61,10	61,30	-0,32	fbf2903	60,89	61,30	-0,66
fbf2712	56,82	56,10	1,28								
fbf2903	61,60	61,30	0,49								

Tabela 12: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *50 % destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.

50% destilado	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0606	98,57	96,40	2,25	fba0310	96,09	79,40	21,02	fba0310	93,72	79,40	18,04
fba0704	97,21	104,80	-7,25	fba0607	98,71	99,60	-0,89	fba0607	98,31	99,60	-1,30
fba1004	97,48	105,50	-7,60	fba0707	96,28	102,80	-6,34	fba0707	97,31	102,80	-5,34
fba1011	97,31	92,50	5,20	fba1006	94,50	98,70	-4,26	fba1007	101,30	105,20	-3,70
fba1604	99,30	100,30	-0,99	fba1205	99,32	93,40	6,34	fba1505	99,01	96,10	3,03
fba1910	97,45	93,70	4,01	fba1711	97,07	92,50	4,94	fba1905	99,30	94,50	5,08
fba2304	97,31	100,10	-2,79	fba2104	99,51	98,80	0,72	fba2208	94,14	94,50	-0,39
fba2405	99,52	95,50	4,21	fba2306	98,83	102,20	-3,30	fba2403	98,90	92,80	6,57
fba2605	99,44	97,10	2,41	fba2504	92,88	101,30	-8,31	fba2506	98,81	102,70	-3,79
fba2811	100,10	100,20	-0,10	fba2710	95,92	94,20	1,83	fba2806	97,28	97,90	-0,63
fbf0106	97,19	97,30	-0,12	fba3103	98,77	91,90	7,47	fbf0503	98,34	95,40	3,09
fbf0604	97,79	100,70	-2,89	fbf0305	92,67	94,00	-1,41	fbf0804	99,47	101,40	-1,90
fbf0903	96,92	91,60	5,81	fbf0604	98,78	100,70	-1,90	fbf1005	99,87	95,50	4,58
fbf1206	97,94	97,90	0,04	fbf0903	98,08	91,60	7,07	fbf1206	98,51	97,90	0,62
fbf1603	98,14	92,40	6,21	fbf1206	99,74	97,90	1,88	fbf1603	100,58	92,40	8,85
fbf1704	96,94	100,40	-3,45	fbf1603	99,46	92,40	7,64	fbf1704	97,89	100,40	-2,50
fbf1906	97,53	98,90	-1,39	fbf1805	100,62	93,30	7,85	fbf2003	98,94	93,00	6,39
fbf2106	96,65	99,90	-3,25	fbf2003	100,00	93,00	7,53	fbf2202	97,55	101,40	-3,80
fbf2304	97,99	100,90	-2,88	fbf2202	98,53	101,40	-2,83	fbf2310	92,49	89,20	3,69
fbf2503	99,15	95,00	4,37	fbf2310	97,28	89,20	9,05	fbf2505	98,43	97,80	0,64
fbf2712	98,25	107,60	-8,69	fbf2505	98,67	97,80	0,89	fbf2903	98,89	95,40	3,66
fbf2903	97,22	95,40	1,91	fbf2712	98,10	107,60	-8,83				
				fbf2903	98,01	95,40	2,74				

Tabela 13: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *90 % destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.

90% destilado	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0310	164,80	172,50	-4,47	fba0310	167,62	172,50	-2,83	fba0310	167,903	172,50	-2,66
fba1004	161,53	165,40	-2,34	fba0607	162,64	156,80	3,73	fba0607	162,751	156,80	3,80
fba1011	168,16	165,80	1,42	fba0707	165,56	159,10	4,06	fba0707	164,162	159,10	3,18
fba1310	164,33	170,40	-3,56	fba1006	161,39	158,50	1,82	fba1007	163,658	160,30	2,09
fba1604	160,65	164,80	-2,52	fba1205	165,17	162,70	1,52	fba1505	163,341	163,90	-0,34
fba1910	164,82	170,00	-3,05	fba1711	167,09	166,20	0,53	fba1905	162,530	161,40	0,70
fba2304	160,99	164,50	-2,13	fba2104	163,10	164,40	-0,79	fba2208	167,011	167,50	-0,29
fba2405	162,50	160,50	1,25	fba2306	162,75	158,70	2,55	fba2403	161,927	160,50	0,89
fba2605	163,02	159,20	2,40	fba2504	162,24	165,00	-1,68	fba2506	163,556	159,00	2,87
fba2811	162,96	168,30	-3,17	fba2710	164,93	167,10	-1,30	fba2806	163,696	156,90	4,33
fbf0106	161,36	158,50	1,80	fba3103	164,02	163,50	0,32	fbf0106	162,881	158,50	2,76
fbf0411	162,99	168,00	-2,98	fbf0604	162,44	163,10	-0,41	fbf0503	162,571	161,00	0,98
fbf0604	162,45	163,10	-0,40	fbf0903	162,37	160,50	1,16	fbf0804	162,306	164,30	-1,21
fbf0903	161,92	160,50	0,89	fbf1206	163,56	158,30	3,32	fbf1005	161,646	165,30	-2,21
fbf1206	162,11	158,30	2,40	fbf1603	161,54	162,00	-0,28	fbf1206	163,543	158,30	3,31
fbf1603	160,53	162,00	-0,91	fbf1805	162,43	161,00	0,89	fbf1603	161,713	162,00	-0,18
fbf1704	161,71	164,90	-1,93	fbf2003	164,30	162,00	1,42	fbf1704	161,872	164,90	-1,84
fbf1906	161,17	158,00	2,01	fbf2202	164,62	167,50	-1,72	fbf2003	163,926	162,00	1,19
fbf2106	163,21	157,60	3,56	fbf2310	168,13	163,90	2,58	fbf2202	163,964	167,50	-2,11
fbf2304	162,23	164,60	-1,44	fbf2505	161,91	160,80	0,69	fbf2310	168,837	163,90	3,01
fbf2503	162,13	164,00	-1,14	fbf2712	168,10	167,40	0,42	fbf2505	162,024	160,80	0,76
fbf2712	166,36	167,40	-0,62	fbf2903	161,79	163,70	-1,17	fbf2712	168,567	167,40	0,70
fbf2903	160,46	163,70	-1,98					fbf2903	161,344	163,70	-1,44

Tabela 14: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *ponto final de destilação* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.

Ponto Final de Destilação	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0310	180,30	185,90	-3,01	fba0310	181,19	185,90	-2,53	fba0310	182,82	185,90	-1,66
fba0606	178,84	171,60	4,22	fba0607	174,93	171,80	1,82	fba0607	175,47	171,80	2,14
fba0704	171,17	174,60	-1,96	fba0707	176,50	172,100	2,56	fba0707	177,79	172,10	3,31
fba1004	173,43	175,80	-1,35	fba1006	172,85	173,90	-0,60	fba1007	173,43	171,70	1,00
fba1310	178,94	187,80	-4,72	fba1205	176,37	176,90	-0,30	fba1505	174,76	172,90	1,07
fba1604	175,04	176,60	-0,88	fba1711	179,23	178,90	0,18	fba1905	174,09	171,70	1,39
fba1910	181,61	186,30	-2,52	fba2104	174,86	175,40	-0,31	fba2208	181,77	177,60	2,35
fba2304	172,31	176,60	-2,43	fba2306	174,05	172,30	1,02	fba2403	173,64	176,60	-1,67
fba2405	175,18	170,40	2,81	fba2504	173,25	176,80	-2,01	fba2506	176,13	172,80	1,93
fba2605	177,01	170,40	3,88	fba2710	178,83	183,30	-2,44	fba2806	176,34	172,40	2,28
fba2811	179,84	182,80	-1,62	fba3103	176,42	173,70	1,57	fbf0503	174,80	174,50	0,17
fbf0106	175,91	170,70	3,05	fbf0604	174,27	175,20	-0,53	fbf0804	173,62	174,50	-0,51
fbf0411	177,84	182,80	-2,72	fbf0903	173,75	173,40	0,20	fbf1005	172,74	173,60	-0,49
fbf0604	173,40	175,20	-1,03	fbf1206	175,02	176,90	-1,06	fbf1206	175,66	176,90	-0,70
fbf0903	173,24	173,40	-0,09	fbf1603	174,85	171,90	1,72	fbf1603	173,46	171,90	0,91
fbf1206	174,50	176,90	-1,36	fbf1805	169,93	173,10	-1,83	fbf1704	174,60	176,30	-0,96
fbf1603	173,25	171,90	0,79	fbf2003	176,14	176,00	0,08	fbf2003	175,38	176,00	-0,36
fbf1704	173,85	176,30	-1,39	fbf2202	174,55	182,80	-4,51	fbf2202	176,72	182,80	-3,33
fbf1906	173,35	171,80	0,90	fbf2310	180,83	184,30	-1,88	fbf2310	183,38	184,30	-0,50
fbf2106	174,93	173,40	0,88	fbf2505	173,89	172,00	1,10	fbf2505	174,40	172,00	1,39
fbf2304	174,69	175,10	-0,24	fbf2712	182,19	185,10	-1,57	fbf2712	182,43	185,10	-1,44
fbf2503	174,42	177,00	-1,46	fbf2903	173,40	175,10	-0,97	fbf2903	174,04	175,10	-0,61
fbf2712	181,27	185,10	-2,07								
fbf2903	172,20	175,10	-1,66								

Tabela 15: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *densidade* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.

Densidade	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0310	0,765	0,771	-0,78	fba0310	0,766	0,771	-0,65	fba0310	0,762	0,771	-1,17
fba1004	0,757	0,761	-0,53	fba0607	0,757	0,758	-0,13	fba0607	0,76	0,758	0,26
fba1011	0,767	0,760	0,92	fba0707	0,764	0,759	0,66	fba0707	0,762	0,759	0,40
fba1310	0,761	0,767	-0,78	fba1006	0,756	0,752	0,53	fba1007	0,759	0,759	0,00
fba1604	0,757	0,762	-0,66	fba1205	0,765	0,757	1,06	fba1505	0,759	0,756	0,40
fba1910	0,767	0,767	0,00	fba1711	0,765	0,758	0,92	fba1905	0,759	0,753	0,80
fba2304	0,761	0,765	-0,52	fba2104	0,759	0,764	-0,65	fba2208	0,761	0,765	-0,52
fba2405	0,759	0,752	0,93	fba2306	0,757	0,755	0,26	fba2403	0,758	0,757	0,13
fba2605	0,763	0,752	1,46	fba2504	0,758	0,767	-1,17	fba2506	0,761	0,756	0,66
fba2811	0,765	0,760	0,66	fba2710	0,759	0,764	-0,65	fba2806	0,760	0,756	0,53
fb0106	0,757	0,754	0,40	fba3103	0,761	0,759	0,26	fb0106	0,760	0,754	0,80
fb0411	0,765	0,763	0,26	fb0604	0,754	0,762	-1,05	fb0503	0,759	0,761	-0,26
fb0604	0,754	0,762	-1,05	fb0903	0,757	0,756	0,13	fb0804	0,759	0,761	-0,26
fb0903	0,756	0,756	0,00	fb1206	0,760	0,752	1,06	fb1005	0,758	0,755	0,40
fb1206	0,759	0,752	0,93	fb1603	0,756	0,754	0,27	fb1206	0,761	0,752	1,20
fb1603	0,757	0,754	0,40	fb1805	0,760	0,752	1,06	fb1603	0,760	0,754	0,80
fb1704	0,761	0,762	-0,13	fb2003	0,766	0,756	1,32	fb1704	0,760	0,762	-0,26
fb1906	0,755	0,752	0,40	fb2202	0,764	0,761	0,39	fb2003	0,760	0,756	0,53
fb2106	0,759	0,754	0,66	fb2310	0,766	0,764	0,26	fb2202	0,761	0,761	0,00
fb2304	0,758	0,766	-1,04	fb2505	0,752	0,754	-0,27	fb2310	0,760	0,764	-0,52
fb2503	0,762	0,757	0,66	fb2712	0,768	0,767	0,13	fb2505	0,759	0,754	0,66
fb2712	0,763	0,767	-0,52					fb2712	0,761	0,767	-0,78

Tabela 16: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *MON* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.

MON	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0310	84,62	84,48	0,16	fba0310	84,09	84,48	-0,47	fba0310	83,68	84,48	-0,95
fba0606	85,07	85,18	-0,14	fba0607	85,58	86,00	-0,49	fba0607	85,38	86,00	-0,72
fba0704	86,25	85,98	0,31	fba1006	85,82	85,38	0,52	fba0707	85,08	85,90	-0,96
fba1004	85,92	85,88	0,05	fba1205	85,23	85,68	-0,52	fba1505	85,61	85,78	-0,20
fba1011	84,08	83,88	0,23	fba1711	84,33	83,18	1,38	fba1905	85,73	85,48	0,29
fba1310	84,46	82,48	2,40	fba2104	85,75	86,08	-0,39	fba2403	85,68	85,58	0,11
fba1604	85,26	85,88	-0,73	fba2306	85,70	85,90	-0,23	fba2506	85,42	85,90	-0,56
fba1910	84,33	83,68	0,77	fba2504	85,60	85,88	-0,32	fba2806	85,04	85,90	-1,00
fba2405	85,62	85,58	0,04	fba2710	84,53	83,48	1,26	fbf0106	84,73	85,68	-1,11
fba2605	85,28	85,48	-0,24	fba3103	85,23	85,78	-0,65	fbf0804	85,76	85,68	0,10
fba2811	84,67	84,48	0,22	fbf0305	86,06	85,88	0,21	fbf1005	85,99	86,08	-0,10
fbf0106	84,97	85,68	-0,83	fbf0604	85,73	85,68	0,06	fbf1206	85,38	84,98	0,46
fbf0411	85,20	83,68	1,81	fbf0903	85,70	86,18	-0,56	fbf1603	86,13	85,88	0,30
fbf0604	85,81	85,68	0,15	fbf1206	85,54	84,98	0,66	fbf1704	85,55	85,98	-0,50
fbf0903	85,84	86,18	-0,39	fbf1603	85,95	85,88	0,08	fbf2003	85,56	85,68	-0,14
fbf1206	85,67	84,98	0,81	fbf2003	85,55	85,68	-0,15	fbf2202	85,22	85,98	-0,88
fbf1603	85,94	85,88	0,07	fbf2202	85,49	85,98	-0,58	fbf2310	83,35	84,38	-1,22
fbf1704	86,01	85,98	0,04	fbf2310	83,97	84,38	-0,49	fbf2505	85,53	85,98	-0,53
fbf1906	85,71	85,60	0,13	fbf2505	85,61	85,98	-0,43	fbf2712	83,77	84,78	-1,19
fbf2106	85,76	85,60	0,19	fbf2712	84,04	84,78	-0,87	fbf2903	85,77	85,18	0,69
fbf2304	85,70	86,08	-0,44	fbf2903	85,86	85,18	0,80				
fbf2503	86,48	85,38	1,28								
fbf2712	84,37	84,78	-0,48								
fbf2903	86,07	85,18	1,05								

Tabela 17: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *PVR* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo a sua linha de base corrigida pelo método correção de linha de base.

PVR	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0201	51,39	48,70	5,52	fba0311	50,01	51,70	-3,27	fba0201	50,46	48,70	3,61
fba0403	50,32	47,60	5,71	fba0607	48,05	49,70	-3,32	fba0311	51,05	51,70	-1,25
fba0611	51,40	51,20	0,40	fba0707	49,31	47,20	4,46	fba0607	49,97	49,70	0,55
fba0807	50,66	47,90	5,76	fba1006	47,80	50,90	-6,10	fba0707	49,36	47,20	4,58
fba1011	51,84	51,80	0,07	fba1711	51,55	52,70	-2,19	fba1007	49,62	50,00	-0,76
fba1310	52,03	52,00	0,05	fba2104	47,57	47,20	0,77	fba1505	47,94	51,50	-6,90
fba1604	48,56	48,20	0,74	fba2306	47,37	47,90	-1,10	fba1905	47,97	52,50	-8,62
fba1910	50,78	52,20	-2,73	fba2504	48,81	46,50	4,97	fba2208	49,90	52,90	-5,68
fba2405	49,30	49,80	-1,01	fba2710	50,10	51,40	-2,54	fba2403	47,20	46,80	0,86
fba2605	49,71	46,30	7,37	fba3103	49,17	46,80	5,06	fba2506	48,68	49,10	-0,87
fba2811	47,79	51,50	-7,21	fb0305	48,60	51,00	-4,70	fba2806	50,18	49,60	1,17
fb0106	49,00	48,40	1,24	fb0604	48,61	47,20	2,98	fb0106	50,69	48,40	4,73
fb0503	47,65	46,20	3,14	fb0903	48,84	46,00	6,17	fb0503	46,84	46,20	1,38
fb0804	47,00	48,20	-2,48	fb1311	51,50	51,90	-0,77	fb0804	45,97	48,20	-4,62
fb1311	51,46	51,90	-0,84	fb1605	48,33	51,30	-5,79	fb1005	47,34	52,70	-10,18
fb1605	48,90	51,30	-4,68	fb1904	48,53	45,90	5,73	fb1206	47,30	53,30	-11,25
fb2003	50,78	47,00	8,04	fb2011	50,22	52,20	-3,79	fb1603	47,13	48,30	-2,42
fb2202	49,99	47,40	5,47	fb2303	48,63	48,40	0,47	fb1704	46,93	48,60	-3,43
fb2310	51,39	52,30	-1,75	fb2406	47,55	50,00	-4,91	fb1906	49,04	53,10	-7,64
fb2505	48,69	48,50	0,40	fb2604	49,13	45,00	9,17	fb2106	49,34	50,40	-2,10
fb2810	50,29	51,30	-1,97	fb2810	49,57	51,30	-3,38	fb2304	48,45	45,00	7,66
fb2904	48,09	47,00	2,32	fb2904	48,99	47,00	4,23	fb2703	46,39	47,10	-1,52
								fb2901	48,54	45,60	6,44

Tabela 18: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *10% destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

10% destilado	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0311_43	55,84	56,20	-0,64	fba0310_60	55,07	56,90	-3,21	fba0306_80	59,76	60,30	-0,90
fba0607_42	58,34	59,90	-2,61	fba0606_62	60,04	60,90	-1,41	fba0611_80	56,94	54,30	4,87
fba0707_40	59,85	61,60	-2,85	fba0704_60	59,32	59,90	-0,97	fba1004_80	60,59	60,50	0,15
fba1403_42	61,46	61,30	0,27	fba1004_60	59,78	60,50	-1,19	fba1205_83	60,57	57,80	4,78
fba1711_42	55,22	55,90	-1,22	fba1103_62	61,36	60,90	0,76	fba1604_82	60,70	60,10	1,00
fba2104_40	60,57	59,90	1,12	fba1403_60	59,49	61,30	-2,95	fba2104_80	61,08	59,90	1,97
fba2403_42	59,71	62,00	-3,70	fba1711_62	56,79	55,90	1,59	fba2306_82	60,63	61,40	-1,26
fba2506_43	59,13	62,30	-5,09	fba2208_60	56,73	54,60	3,91	fba2504_81	60,30	62,00	-2,75
fba2806_43	59,93	58,80	1,91	fba2403_60	62,60	62,00	0,96	fba2710_80	56,00	56,40	-0,70
fbf0604_42	60,24	59,40	1,42	fba2506_62	60,90	62,30	-2,24	fba3103_82	60,15	56,80	5,90
fbf0903_41	59,31	61,60	-3,71	fba2806_60	60,17	58,80	2,32	fbf0411_80	58,91	54,00	9,09
fbf1206_42	59,48	62,10	-4,21	fbf0203_60	60,54	63,60	-4,81	fbf0604_80	60,35	59,40	1,60
fbf1603_40	58,00	60,80	-4,60	fbf1005_60	57,83	57,60	0,39	fbf0903_84	59,61	61,60	-3,24
fbf1704_40	61,14	60,60	0,89	fbf1311_63	58,48	54,80	6,71	fbf1206_81	60,05	62,10	-3,31
fbf1906_43	60,33	61,50	-1,90	fbf1606_60	60,46	58,80	2,82	fbf1605_80	60,81	59,90	1,53
fbf2106_41	58,97	60,50	-2,53	fbf1906_63	59,13	61,50	-3,86	fbf1904_80	60,05	62,00	-3,15
fbf2304_41	61,21	63,00	-2,85	fbf2106_60	59,61	60,50	-1,47	fbf2011_80	57,25	54,80	4,47
fbf2503_43	60,00	62,00	-3,22	fbf2304_60	61,78	63,00	-1,94	fbf2303_80	59,72	61,40	-2,74
fbf2703_42	58,84	62,20	-5,40	fbf2503_63	62,58	62,00	0,93	fbf2406_80	60,63	60,10	0,88
fbf2901_41	59,17	62,50	-5,32	fbf2712_64	56,97	56,10	1,54	fbf2604_80	61,09	60,90	0,31
				fbf2904_62	58,94	61,10	-3,54	fbf2810_82	56,72	56,30	0,74
								fbf2904_80	60,07	61,10	-1,68

Tabela 19: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *50% destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

50% destilado	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0311_43	96,36	96,80	-0,46	fba0310_60	95,96	79,40	20,86	fba0306_80	96,68	96,40	0,29
fba0607_42	97,80	99,60	-1,81	fba0607_64	96,94	99,60	-2,67	fba0403_83	96,88	95,80	1,13
fba1006_40	96,73	98,70	-1,99	fba0707_61	98,19	102,80	-4,49	fba0611_80	94,60	87,40	8,24
fba1205_43	97,90	93,40	4,82	fba1006_60	97,59	98,70	-1,12	fba1004_80	97,82	105,50	-7,28
fba1403_42	98,31	93,10	5,60	fba1103_62	96,59	89,80	7,55	fba1205_83	97,79	93,40	4,70
fba1711_42	97,59	92,50	5,50	fba1604_62	97,76	100,30	-2,53	fba1604_82	99,07	100,30	-1,23
fba2104_40	97,53	98,80	-1,28	fba1910_60	92,06	93,70	-1,75	fba2104_80	98,72	98,80	-0,09
fba2403_42	98,99	92,80	6,68	fba2304_63	100,25	100,10	0,15	fba2306_82	98,73	102,20	-3,40
fba2506_43	97,06	102,70	-5,49	fba2405_64	101,64	95,50	6,42	fba2504_81	97,65	101,30	-3,60
fba2806_43	97,82	97,90	-0,08	fba2605_62	98,59	97,10	1,53	fba2710_80	92,55	94,20	-1,76
fba3103_44	98,75	91,90	7,45	fba3010_60	91,13	98,40	-7,39	fba3103_82	97,12	91,90	5,67
fbf0411_43	93,97	92,20	1,92	fbf0203_60	98,12	100,20	-2,07	fbf0604_80	97,21	100,70	-3,46
fbf0604_42	97,76	100,70	-2,92	fbf0504_61	98,64	101,40	-2,72	fbf0903_84	96,32	91,60	5,15
fbf0903_41	98,47	91,60	7,50	fbf0806_60	96,85	98,60	-1,78	fbf1206_81	97,27	97,90	-0,65
fbf1206_42	97,77	97,90	-0,13	fbf1204_60	98,81	103,30	-4,35	fbf1605_80	98,64	96,70	2,00
fbf1603_40	97,93	92,40	5,90	fbf1504_60	99,05	103,30	-4,12	fbf1904_80	96,93	102,00	-4,97
fbf1704_40	98,28	100,40	-2,11	fbf1704_60	97,35	100,40	-3,04	fbf2011_80	94,88	95,10	-0,24
fbf1906_43	98,35	98,90	-0,55	fbf1906_63	98,74	98,90	-0,16	fbf2303_80	96,45	94,30	2,28
fbf2106_41	98,80	99,90	-1,10	fbf2106_60	97,17	99,90	-2,73	fbf2406_80	98,08	99,90	-1,82
fbf2304_41	97,98	100,90	-2,90	fbf2304_60	97,62	100,90	-3,25	fbf2604_80	99,21	101,00	-1,77
fbf2503_43	96,16	95,00	1,21	fbf2503_63	101,65	95,00	7,00	fbf2810_82	93,95	96,40	-2,55
fbf2703_42	99,23	94,60	4,89	fbf2703_63	98,99	94,60	4,65	fbf2904_80	96,89	101,30	-4,36
fbf2901_41	97,74	103,70	-5,75	fbf2901_63	99,45	103,70	-4,10				

Tabela 20: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *90% destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

90% destilado	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0311_43	167,29	168,80	-0,90	fba0310_60	166,30	172,50	-3,59	fba0306_80	158,29	158,30	-0,01
fba0707_40	164,21	159,10	3,21	fba0606_62	165,40	157,50	5,01	fba0403_83	161,20	161,40	-0,12
fba1006_40	163,87	158,50	3,39	fba0704_60	162,37	165,10	-1,65	fba0611_80	171,60	168,70	1,72
fba1205_43	161,48	162,70	-0,75	fba1004_60	162,41	165,40	-1,81	fba1004_80	164,93	165,40	-0,29
fba1403_42	163,59	161,90	1,04	fba1103_62	164,36	160,50	2,41	fba1205_83	162,95	162,70	0,16
fba1711_42	169,34	166,20	1,89	fba1403_60	162,27	161,90	0,23	fba1604_82	169,87	164,80	3,07
fba2403_42	162,08	160,50	0,98	fba1711_62	163,48	166,20	-1,64	fba2104_80	159,22	164,40	-3,15
fba2506_43	163,26	159,00	2,68	fba2208_60	165,27	167,50	-1,33	fba2306_82	162,45	158,70	2,36
fba2806_43	162,38	156,90	3,50	fba2403_60	162,04	160,50	0,96	fba2504_81	164,40	165,00	-0,36
fba3103_44	161,45	163,50	-1,26	fba2506_62	164,45	159,00	3,43	fba2710_80	167,43	167,10	0,20
fbf0411_43	166,02	168,00	-1,18	fba2806_60	163,30	156,90	4,08	fba3103_82	160,63	163,50	-1,75
fbf0604_42	162,33	163,10	-0,47	fbf0203_60	161,31	164,60	-2,00	fbf0604_80	155,36	163,10	-4,75
fbf0903_41	164,78	160,50	2,67	fbf0503_62	161,93	161,00	0,58	fbf0903_84	161,16	160,50	0,41
fbf1206_42	162,53	158,30	2,66	fbf0804_60	161,17	164,30	-1,91	fbf1206_81	157,82	158,30	-0,31
fbf1603_40	166,11	162,00	2,53	fbf1005_60	161,81	165,30	-2,11	fbf1605_80	162,75	164,00	-0,76
fbf1704_40	162,88	164,90	-1,23	fbf1311_63	162,92	164,90	-1,20	fbf1904_80	158,58	165,00	-3,89
fbf1906_43	165,08	158,00	4,48	fbf1906_63	162,70	158,00	2,98	fbf2011_80	163,69	169,00	-3,14
fbf2106_41	160,99	157,60	2,15	fbf2106_60	162,06	157,60	2,83	fbf2303_80	161,79	164,20	-1,47
fbf2304_41	161,94	164,60	-1,62	fbf2304_60	163,07	164,60	-0,93	fbf2406_80	161,33	157,70	2,30
fbf2503_43	162,72	164,00	-0,78	fbf2503_63	166,02	164,00	1,23	fbf2604_80	168,62	164,60	2,44
fbf2703_42	163,71	162,70	0,62	fbf2712_64	164,39	167,40	-1,80	fbf2810_82	169,64	166,60	1,83
fbf2901_41	163,36	166,00	-1,59	fbf2904_62	162,65	164,90	-1,36	fbf2904_80	165,44	164,90	0,33

Tabela 21: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *ponto final de destilação* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

Ponto final de destilação	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}
fba0310_42	182,51	185,90	-1,82	fba0310_60	182,43	185,90	-1,87	fba0403_83	173,15	174,10	-0,55
fba0606_44	177,11	171,60	3,21	fba0704_60	171,56	174,60	-1,74	fba0611_80	183,06	185,60	-1,37
fba0704_40	172,40	174,60	-1,26	fba1004_60	173,43	175,80	-1,35	fba1004_80	174,26	175,80	-0,88
fba1004_44	174,35	175,80	-0,82	fba1103_62	176,46	172,20	2,48	fba1205_83	173,15	176,90	-2,12
fba1011_42	181,85	180,40	0,80	fba1403_60	173,83	173,30	0,30	fba1604_82	178,99	176,60	1,35
fba1310_42	184,86	187,80	-1,57	fba1711_62	179,83	178,90	0,52	fba2104_80	170,38	175,40	-2,86
fba1604_40	179,02	176,60	1,37	fba2208_60	182,44	177,60	2,73	fba2306_82	175,59	172,30	1,91
fba1910_43	181,82	186,30	-2,41	fba2403_60	172,56	176,60	-2,29	fba2504_81	172,88	176,80	-2,22
fba2304_42	173,94	176,60	-1,50	fba2506_62	175,85	172,80	1,76	fba2710_80	182,88	183,30	-0,23
fba2405_41	176,13	170,40	3,36	fba2806_60	174,75	172,40	1,36	fba3103_82	173,28	173,70	-0,24
fba2605_43	179,35	170,40	5,25	fbf0203_60	172,37	174,70	-1,33	fbf0411_80	179,46	182,80	-1,83
fba2811_43	179,10	182,80	-2,03	fbf0503_62	172,78	174,50	-0,99	fbf0604_80	168,63	175,20	-3,75
fbf0106_43	180,00	170,70	5,45	fbf0804_60	170,30	174,50	-2,41	fbf0903_84	175,37	173,40	1,14
fbf0411_43	179,94	182,80	-1,56	fbf1005_60	172,66	173,60	-0,54	fbf1206_81	172,17	176,90	-2,67
fbf0604_42	175,23	175,20	0,02	fbf1311_63	180,76	179,40	0,76	fbf1605_80	169,30	173,10	-2,20
fbf0903_41	172,79	173,40	-0,35	fbf1906_63	174,04	171,80	1,31	fbf1904_80	170,80	175,00	-2,40
fbf1206_42	175,14	176,90	-0,99	fbf2106_60	174,23	173,40	0,48	fbf2011_80	177,38	183,30	-3,23
fbf1603_40	175,31	171,90	1,98	fbf2304_60	173,18	175,10	-1,10	fbf2303_80	174,72	173,40	0,76
fbf1704_40	172,58	176,30	-2,11	fbf2503_63	176,29	177,00	-0,40	fbf2406_80	172,62	173,80	-0,68
fbf1906_43	175,19	171,80	1,97	fbf2712_64	181,06	185,10	-2,18	fbf2604_80	174,41	177,50	-1,74
fbf2106_41	174,98	173,40	0,91	fbf2904_62	174,47	175,40	-0,53	fbf2810_82	184,09	183,00	0,60
fbf2304_41	174,60	175,10	-0,29					fbf2904_80	173,25	175,40	-1,22
fbf2503_43	175,82	177,00	-0,67								
fbf2712_40	180,86	185,10	-2,29								

Tabela 22: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *densidade* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

Densidade	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
Fba0311_43	0,763	0,763	0,0000	fba0310_60	0,762	0,771	-1,1673	fba0306_80	0,758	0,753	0,6640
Fba0607_42	0,759	0,758	0,1319	fba0607_64	0,759	0,758	0,1319	fba0704_81	0,756	0,761	-0,6570
Fba0707_40	0,763	0,759	0,5270	fba0707_61	0,761	0,759	0,2635	fba1006_80	0,759	0,752	0,9308
Fba1006_40	0,759	0,752	0,9309	fba1006_60	0,759	0,752	0,9308	fba1310_80	0,764	0,767	-0,3911
Fba1205_43	0,760	0,757	0,3963	fba1205_63	0,760	0,757	0,3963	fba1711_80	0,764	0,758	0,7915
Fba1403_42	0,759	0,755	0,5298	fba1711_62	0,761	0,758	0,3958	fba2104_80	0,757	0,764	-0,9162
Fba1711_42	0,760	0,758	0,2639	fba2104_62	0,757	0,764	-0,9162	fba2306_82	0,758	0,755	0,3973
Fba2104_40	0,760	0,764	-0,5235	fba2306_60	0,759	0,755	0,5298	fba2504_81	0,760	0,767	-0,9126
Fba2403_42	0,758	0,757	0,1321	fba2504_60	0,760	0,767	-0,9127	fba2710_80	0,765	0,764	0,1309
Fba2506_43	0,761	0,756	0,6614	fba2710_61	0,762	0,764	-0,2618	fba3103_82	0,758	0,759	-0,1318
Fba2806_43	0,759	0,756	0,3968	fba3103_64	0,759	0,759	0,0000	fbf0305_82	0,759	0,761	-0,2628
Fba3103_44	0,759	0,759	0,0000	fbf0305_64	0,760	0,761	-0,1314	fbf0804_83	0,755	0,761	-0,7884
Fbb0411_43	0,764	0,763	0,1311	fbf0604_64	0,759	0,762	-0,3937	fbf1005_80	0,758	0,755	0,3973
Fbb0604_42	0,759	0,762	-0,3937	fbf0903_64	0,759	0,756	0,3968	fbf1206_81	0,759	0,752	0,9308
Fbb0903_41	0,759	0,756	0,3968	fbf1206_60	0,760	0,752	1,0638	fbf1603_80	0,757	0,754	0,3979
Fbb1603_40	0,760	0,754	0,7958	fbf1603_60	0,758	0,754	0,5305	fbf1704_81	0,759	0,762	-0,3937
Fbb1704_40	0,759	0,762	-0,3937	fbf1805_63	0,758	0,752	0,7979	fbf2003_82	0,759	0,756	0,3968
Fbb1906_43	0,759	0,752	0,9308	fbf2003_62	0,760	0,756	0,5291	fbf2202_81	0,759	0,761	-0,2628
Fbb2106_41	0,760	0,754	0,7957	fbf2202_61	0,759	0,761	-0,2628	fbf2310_84	0,765	0,764	0,1309
Fbb2703_42	0,759	0,758	0,1319	fbf2310_60	0,763	0,764	-0,1309	fbf2505_80	0,757	0,754	0,3979
Fbb2901_41	0,761	0,764	-0,3927	fbf2505_63	0,757	0,754	0,3979	fbf2712_81	0,764	0,767	-0,3911
				fbf2712_64	0,762	0,767	-0,6519				
				fbf2903_63	0,758	0,777	-2,4453				

Tabela 23: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *MON* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

MON	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0311_43	84,53	83,28	1,50	fba0310_60	83,86	84,48	-0,73	fba0306_80	85,56	85,38	0,21
fba0607_42	85,45	86,00	-0,64	fba0606_62	84,81	85,18	-0,44	fba0403_83	85,44	86,18	-0,86
fba1006_40	85,53	85,38	0,17	fba0704_60	86,20	85,98	0,25	fba0611_80	84,30	83,48	0,99
fba1205_43	85,50	85,68	-0,21	fba1004_60	85,97	85,88	0,10	fba1004_80	85,82	85,88	-0,07
fba1403_42	85,85	85,88	-0,03	fba1103_62	85,60	86,28	-0,79	fba1205_83	85,78	85,68	0,11
fba1711_42	84,69	83,18	1,81	fba1403_60	85,96	85,88	0,09	fba1604_82	85,46	85,88	-0,48
fba2104_40	85,74	86,08	-0,40	fba1711_62	84,48	83,18	1,57	fba2104_80	85,90	86,08	-0,21
fba2403_42	85,87	85,58	0,34	fba2403_60	85,87	85,58	0,34	fba2306_82	85,63	85,90	-0,31
fba2506_43	85,45	85,90	-0,52	fba2506_62	85,23	85,90	-0,77	fba2504_81	85,49	85,88	-0,45
fba2806_43	85,80	85,90	-0,12	fba2806_60	85,74	85,90	-0,18	fba2710_80	84,17	83,48	0,83
fba3103_44	85,63	85,78	-0,17	fbf0203_60	85,96	86,18	-0,26	fba3103_82	85,67	85,78	-0,12
fbf0411_43	84,90	83,68	1,46	fbf0804_60	86,30	85,68	0,72	fbf0411_80	84,83	83,68	1,38
fbf0604_42	85,59	85,68	-0,10	fbf1005_60	86,17	86,08	0,11	fbf0604_80	85,65	85,68	-0,04
fbf0903_41	85,51	86,18	-0,77	fbf1311_63	84,16	83,78	0,45	fbf0903_84	85,49	86,18	-0,80
fbf1206_42	85,35	84,98	0,44	fbf1606_60	84,90	84,98	-0,10	fbf1206_81	85,53	84,98	0,65
fbf1603_40	85,61	85,88	-0,32	fbf1906_63	85,79	85,60	0,22	fbf1605_80	85,79	86,18	-0,45
fbf1704_40	85,68	85,98	-0,34	fbf2106_60	85,63	85,60	0,03	fbf1904_80	85,53	85,68	-0,18
fbf1906_43	85,78	85,60	0,21	fbf2304_60	86,00	86,08	-0,09	fbf2011_80	84,47	83,18	1,55
fbf2106_41	85,67	85,60	0,09	fbf2503_63	85,57	85,38	0,22	fbf2303_80	85,55	85,18	0,44
fbf2304_41	85,98	86,08	-0,12	fbf2712_64	84,23	84,78	-0,65	fbf2406_80	85,75	85,90	-0,17
fbf2503_43	85,83	85,38	0,52	fbf2904_62	85,95	86,18	-0,26	fbf2604_80	85,83	86,18	-0,40
fbf2901_41	85,40	84,68	0,85					fbf2904_80	85,66	86,18	-0,60

Tabela 24: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *PVR* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase vapor da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

PVR	Temperaturas de aquecimento										
	40 °C			60 °C				80 °C			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)	Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
fba0201_41	50,30	48,70	3,29	fba0201_61	50,97	48,70	4,65	fba0310_80	52,27	55,70	-6,17
fba0403_42	49,36	47,60	3,69	fba0311_62	52,12	51,70	0,82	fba0606_80	48,50	47,80	1,47
fba0611_40	51,86	51,20	1,28	fba0607_64	49,14	49,70	-1,12	fba0704_81	47,41	48,50	-2,25
fba0807_40	49,53	47,90	3,41	fba0707_61	49,91	47,20	5,74	fba1006_80	46,93	50,90	-7,80
fba1011_42	51,20	51,80	-1,17	fba1006_60	48,61	50,90	-4,50	fba1205_83	47,45	53,50	-11,31
fba1304_40	49,25	47,10	4,56	fba1103_62	48,76	46,00	6,00	fba1505_81	48,92	51,50	-5,01
fba1505_42	50,08	51,50	-2,76	fba1403_60	47,67	48,30	-1,30	fba1905_83	48,99	52,50	-6,69
fba2208_43	51,06	52,90	-3,48	fba1711_62	51,23	52,70	-2,79	fba2304_80	45,80	46,30	-1,09
fba2405_41	48,33	49,80	-2,96	fba2208_60	51,93	52,90	-1,84	fba2405_81	49,20	49,80	-1,20
fba2605_43	50,16	46,30	8,33	fba2403_60	47,78	46,80	2,10	fba2605_83	48,69	46,30	5,15
fba2811_43	50,06	51,50	-2,79	fba2506_62	48,83	49,10	-0,54	fba2811_80	50,95	51,50	-1,08
fbf0203_40	48,32	47,90	0,89	fba2806_60	48,15	49,60	-2,92	fbf0203_80	48,17	47,90	0,57
fbf0503_40	48,63	46,20	5,26	fbf0203_60	47,40	47,90	-1,05	fbf0503_80	47,16	46,20	2,07
fbf0804_42	48,25	48,20	0,10	fbf0503_62	48,13	46,20	4,18	fbf0804_83	46,02	48,20	-4,52
fbf1311_40	51,88	51,90	-0,04	fbf0804_60	46,72	48,20	-3,07	fbf1005_80	47,53	52,70	-9,80
fbf1605_43	49,53	51,30	-3,44	fbf1311_63	51,80	51,90	-0,20	fbf1206_81	47,33	53,30	-11,20
fbf2003_41	48,99	47,00	4,23	fbf1605_63	47,78	51,30	-6,87	fbf1603_80	48,06	48,30	-0,50
fbf2202_41	48,09	47,40	1,46	fbf2003_62	48,05	47,00	2,23	fbf1704_81	46,98	48,60	-3,33
fbf2310_44	50,29	52,30	-3,85	fbf2202_61	48,34	47,40	1,97	fbf1906_80	49,13	53,10	-7,48
fbf2505_43	49,12	48,50	1,28	fbf2310_60	51,58	52,30	-1,38	fbf2106_84	48,41	50,40	-3,95
fbf2712_40	51,23	48,80	4,97	fbf2505_63	48,57	48,50	0,14	fbf2304_82	46,29	45,00	2,86
fbf2903_42	47,55	46,30	2,70	fbf2712_64	51,38	48,80	5,28	fbf2503_80	47,75	46,10	3,58
				fbf2903_63	47,62	46,30	2,84	fbf2703_83	46,63	47,10	-1,01

Tabela 25: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *10% destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

10% destilado			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	59,94	60,30	-0,59
FBA0403	61,77	63,80	-3,18
FBA0611	56,11	54,30	3,33
FBA0807	59,78	60,80	-1,68
FBA1205	61,58	57,80	6,54
FBA1403	61,92	61,30	1,02
FBA1711	55,82	55,90	-0,14
FBA2104	60,61	59,90	1,18
FBA2306	60,20	61,40	-1,95
FBA2504	60,66	62,00	-2,16
FBA2710	55,89	56,40	-0,91
FBA3010	55,17	56,90	-3,05
FBB0203	61,17	63,60	-3,81
FBB0503	61,35	66,80	-8,16
FBB0804	59,07	58,90	0,28
FBB1005	60,73	57,60	5,44
FBB1206	59,84	62,10	-3,64
FBB1603	61,58	60,80	1,28
FBB1704	59,31	60,60	-2,14
FBB1906	59,66	61,50	-2,99
FBB2106	59,50	60,50	-1,66
FBB2304	60,28	63,00	-4,31
FBB2503	61,88	62,00	-0,20
FBB2703	61,59	62,20	-0,98

Tabela 26: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *50% destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

50% destilado			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	98,68	96,40	2,36
FBA0403	96,20	95,80	0,42
FBA0611	91,04	87,40	4,17
FBA0807	100,60	101,00	-0,40
FBA1205	95,53	93,40	2,28
FBA1403	90,65	93,10	-2,63
FBA1711	92,91	92,50	0,45
FBA2104	102,23	98,80	3,47
FBA2306	99,19	102,20	-2,96
FBA2504	100,56	101,30	-0,73
FBA2710	92,86	94,20	-1,42
FBA3010	92,31	98,40	-6,19
FBB0203	96,34	100,20	-3,85
FBB0503	95,59	95,40	0,20
FBB0804	98,92	101,40	-2,45
FBB1005	93,12	95,50	-2,50
FBB1206	99,86	97,90	2,00
FBB1603	93,26	92,40	0,93
FBB1704	95,97	100,40	-4,42
FBB1906	97,99	98,90	-0,92
FBB2106	98,62	99,90	-1,28
FBB2304	98,43	100,90	-2,45
FBB2503	99,95	95,00	5,21
FBB2703	93,37	94,60	-1,30
FBB2901	98,61	103,70	-4,91

Tabela 27: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *90% destilado* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

90% destilado			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	158,35	158,30	0,03
FBA0403	161,59	161,40	0,12
FBA0611	169,29	168,70	0,35
FBA0807	158,73	157,30	0,91
FBA1205	162,13	162,70	-0,35
FBA1403	160,84	161,90	-0,66
FBA1711	165,87	166,20	-0,20
FBA2104	164,40	164,40	-0,00
FBA2306	159,81	158,70	0,70
FBA2504	165,26	165,00	0,16
FBA2710	167,87	167,10	0,46
FBA3010	167,74	167,10	0,38
FBB0203	162,66	164,60	-1,18
FBB0503	163,04	161,00	1,27
FBB0804	163,85	164,30	-0,27
FBB1005	163,72	165,30	-0,96
FBB1206	158,60	158,30	0,19
FBB1603	162,46	162,00	0,28
FBB1704	164,54	164,90	-0,22
FBB1906	158,87	158,00	0,55
FBB2106	159,83	157,60	1,42
FBB2304	164,15	164,60	-0,27
FBB2503	163,70	164,00	-0,18
FBB2703	162,29	162,70	-0,25
FBB2901	169,62	166,00	2,18

Tabela 28: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *densidade* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

Densidade			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	0,754	0,753	0,1328
FBA0403	0,759	0,758	0,1319
FBA0611	0,767	0,765	0,2614
FBA0807	0,759	0,759	0,0000
FBA1011	0,764	0,759	0,6588
FBA1205	0,756	0,757	-0,1321
FBA1403	0,755	0,755	0,0000
FBA1711	0,761	0,758	0,3958
FBA2104	0,762	0,764	-0,2618
FBA2306	0,757	0,755	0,2649
FBA2504	0,765	0,767	-0,2607
FBA2710	0,764	0,764	0,0000
FBB0203	0,76	0,759	0,1318
FBB0503	0,76	0,761	-0,1314
FBB0804	0,761	0,761	0,0000
FBB1005	0,756	0,755	0,1325
FBB1206	0,753	0,752	0,1330
FBB1603	0,757	0,754	0,3979
FBB1704	0,761	0,762	-0,1312
FBB1906	0,752	0,752	0,0000
FBB2106	0,754	0,754	0,0000
FBB2304	0,763	0,766	-0,3916
FBB2503	0,76	0,757	0,3963
FBB2703	0,757	0,758	-0,1319
FBB2901	0,762	0,764	-0,2618

Tabela 29: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *ponto final de destilação* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

Ponto Final de Destilação			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	171,77	168,20	2,12
FBA0403	174,25	174,10	0,09
FBA0611	184,27	185,60	-0,72
FBA0807	172,45	173,00	-0,32
FBA1205	173,47	176,90	-1,94
FBA1403	173,50	173,30	0,12
FBA1711	178,89	178,90	-0,00
FBA2104	176,01	175,40	0,34
FBA2306	172,24	172,30	-0,04
FBA2504	175,38	176,80	-0,80
FBA2710	182,16	183,30	-0,62
FBA3010	181,24	181,90	-0,36
FBB0203	173,80	174,70	-0,51
FBB0503	174,04	174,50	-0,26
FBB0804	175,50	174,50	0,57
FBB1005	173,70	173,60	0,06
FBB1206	170,74	176,90	-3,49
FBB1603	173,64	171,90	1,01
FBB1704	175,68	176,30	-0,35
FBB1906	170,81	171,80	-0,58
FBB2106	171,82	173,40	-0,91
FBB2304	175,31	175,10	0,12
FBB2503	176,12	177,00	-0,50
FBB2703	174,29	174,10	0,11
FBB2901	182,53	181,50	0,56

Tabela 30: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *MON* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

MON			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	85,53	85,38	0,18
FBA0403	86,28	86,18	0,12
FBA0611	83,67	83,48	0,22
FBA0807	85,61	86,40	-0,91
FBA1205	86,08	85,68	0,47
FBA1403	86,16	85,88	0,33
FBA1711	84,37	83,18	1,43
FBA2104	85,92	86,08	-0,18
FBA2306	85,69	85,90	-0,24
FBA2504	85,97	85,88	0,11
FBA2710	83,91	83,48	0,51
FBA3010	83,96	84,08	-0,15
FBB0203	86,14	86,18	-0,05
FBB0503	86,16	86,98	-0,94
FBB0804	85,57	85,68	-0,13
FBB1005	85,93	86,08	-0,17
FBB1206	85,61	84,98	0,74
FBB1603	86,07	85,88	0,22
FBB1704	85,65	85,98	-0,39
FBB1906	85,65	85,60	0,06
FBB2106	85,61	85,60	0,01
FBB2304	85,94	86,08	-0,16
FBB2503	85,96	85,38	0,68
FBB2703	85,89	84,98	1,06
FBB2901	84,68	84,68	-0,00

Tabela 31: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *PVR* utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método correção de linha base.

PVR			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	47,92	47,60	0,66
FBA0403	46,26	47,60	-2,82
FBA0611	52,64	51,20	2,82
FBA0807	48,47	47,90	1,19
FBA1011	52,33	50,00	4,65
FBA1205	49,44	53,50	-7,59
FBA1403	47,24	48,30	-2,20
FBA1711	52,32	52,70	-0,71
FBA2104	47,63	47,20	0,90
FBA2306	50,05	47,90	4,49
FBA2504	47,67	46,50	2,51
FBA2710	52,47	51,40	2,08
FBA3010	50,60	52,90	-4,34
FBB0203	46,74	47,90	-2,43
FBB0503	46,92	46,20	1,55
FBB0804	46,98	48,20	-2,52
FBB1005	51,13	52,70	-2,97
FBB1206	49,37	53,30	-7,38
FBB1603	47,25	48,30	-2,18
FBB1704	47,18	48,60	-2,91
FBB1906	51,08	53,10	-3,80
FBB2106	50,69	50,40	0,57
FBB2304	46,86	45,00	4,14
FBB2503	45,43	46,10	-1,46
FBB2703	46,63	47,10	-0,99

Tabela 32: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro 10% destilado utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

10% destilado			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	60,51	60,30	0,35
FBA0403	62,52	63,80	-2,01
FBA0611	56,84	54,30	4,67
FBA0807	60,83	60,80	0,06
FBA1205	61,45	57,80	6,31
FBA1403	62,03	61,30	1,19
FBA1711	55,75	55,90	-0,27
FBA2104	60,90	59,90	1,67
FBA2306	60,87	61,40	-0,86
FBA2504	60,89	62,00	-1,80
FBA2710	55,61	56,40	-1,41
FBA3010	55,16	56,90	-3,06
FBB0203	61,31	63,60	-3,61
FBB0503	61,84	66,80	-7,42
FBB0804	58,57	58,90	-0,57
FBB1005	60,07	57,60	4,30
FBB1206	60,01	62,10	-3,36
FBB1603	61,44	60,80	1,04
FBB1704	58,87	60,60	-2,85
FBB1906	59,40	61,50	-3,41
FBB2106	59,88	60,50	-1,02
FBB2304	60,40	63,00	-4,12
FBB2503	62,22	62,00	0,35
FBB2703	61,49	62,20	-1,15
FBB2901	58,55	62,50	-6,33

Tabela 33: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro 50% destilado utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

50% destilado			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	97,87	96,40	1,53
FBA0403	95,98	95,80	0,18
FBA0611	93,19	87,40	6,63
FBA0807	100,88	101,00	-0,12
FBA1205	96,75	93,40	3,59
FBA1403	94,19	93,10	1,17
FBA1711	98,87	92,50	6,88
FBA2104	99,51	98,80	0,72
FBA2306	100,90	102,20	-1,27
FBA2504	99,20	101,30	-2,07
FBA2710	94,65	94,20	0,48
FBA3010	95,46	98,40	-2,98
FBB0203	96,37	100,20	-3,82
FBB0503	96,49	95,40	1,14
FBB0804	99,46	101,40	-1,91
FBB1005	95,37	95,50	-0,14
FBB1206	97,70	97,90	-0,20
FBB1603	94,37	92,40	2,13
FBB1704	98,46	100,40	-1,93
FBB1906	98,51	98,90	-0,39
FBB2106	98,84	99,90	-1,06
FBB2304	97,63	100,90	-3,25
FBB2503	94,15	95,00	-0,90
FBB2703	92,60	94,60	-2,11
FBB2901	98,91	103,70	-4,62

Tabela 34: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro 90% destilado utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

90% destilado			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	158,37	158,30	0,05
FBA0403	161,25	161,40	-0,08
FBA0611	168,02	168,70	-0,40
FBA0807	158,03	157,30	0,47
FBA1205	162,18	162,70	-0,32
FBA1403	160,91	161,90	-0,61
FBA1711	165,92	166,20	-0,17
FBA2104	164,34	164,40	-0,04
FBA2306	159,17	158,70	0,29
FBA2504	164,85	165,00	-0,09
FBA2710	167,83	167,10	0,44
FBA3010	168,23	167,10	0,67
FBB0203	162,60	164,60	-1,21
FBB0503	162,77	161,00	1,09
FBB0804	164,33	164,30	0,02
FBB1005	163,28	165,30	-1,22
FBB1206	158,54	158,30	0,15
FBB1603	162,29	162,00	0,18
FBB1704	164,73	164,90	-0,12
FBB1906	158,47	158,00	0,30
FBB2106	159,33	157,60	1,10
FBB2304	164,00	164,60	-0,36
FBB2503	163,50	164,00	-0,31
FBB2703	162,46	162,70	-0,15
FBB2901	168,17	166,00	1,31

Tabela 35: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro densidade utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

Densidade			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	0,753	0,753	0,0000
FBA0403	0,760	0,758	0,2639
FBA0611	0,764	0,765	-0,1307
FBA0807	0,757	0,759	-0,2635
FBA1011	0,764	0,759	0,6588
FBA1205	0,757	0,757	0,0000
FBA1403	0,756	0,755	0,1324
FBA1711	0,762	0,758	0,5277
FBA2104	0,762	0,764	-0,2618
FBA2306	0,756	0,755	0,1325
FBA2504	0,763	0,767	-0,5215
FBA2710	0,764	0,764	0,0000
FBA3010	0,766	0,763	0,3932
FBB0203	0,760	0,759	0,1318
FBB0503	0,760	0,761	-0,1314
FBB0804	0,760	0,761	-0,1314
FBB1005	0,756	0,755	0,1324
FBB1206	0,752	0,752	0,0000
FBB1704	0,760	0,762	-0,2625
FBB1906	0,752	0,752	0,0000
FBB2106	0,753	0,754	-0,1326
FBB2304	0,762	0,766	-0,5222
FBB2503	0,759	0,757	0,2642
FBB2703	0,756	0,758	-0,2639

Tabela 36: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro Ponto Final de Destilação utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

Ponto Final de Destilação			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	172,10	168,20	2,32
FBA0403	175,54	174,10	0,83
FBA0611	184,57	185,60	-0,56
FBA0807	173,74	173,00	0,43
FBA1205	173,42	176,90	-1,97
FBA1403	173,75	173,30	0,26
FBA1711	178,74	178,90	-0,09
FBA2104	175,12	175,40	-0,16
FBA2306	172,22	172,30	-0,04
FBA2504	176,10	176,80	-0,40
FBA2710	182,82	183,30	-0,26
FBA3010	183,64	181,90	0,96
FBB0203	175,22	174,70	0,30
FBB0503	175,67	174,50	0,67
FBB0804	174,36	174,50	-0,08
FBB1005	173,15	173,60	-0,26
FBB1206	171,25	176,90	-3,19
FBB1603	174,25	171,90	1,37
FBB1704	174,92	176,30	-0,78
FBB1906	170,53	171,80	-0,74
FBB2106	171,57	173,40	-1,05
FBB2304	176,35	175,10	0,72
FBB2503	176,29	177,00	-0,40

Tabela 37: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro MON utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

MON			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	85,48	85,38	0,11
FBA0403	86,04	86,18	-0,16
FBA0611	83,79	83,48	0,37
FBA0807	85,63	86,40	-0,90
FBA1205	86,16	85,68	0,56
FBA1403	85,87	85,88	-0,01
FBA1711	84,48	83,18	1,57
FBA2104	86,15	86,08	0,08
FBA2306	86,00	85,90	0,12
FBA2504	86,09	85,88	0,24
FBA2710	84,07	83,48	0,71
FBA3010	83,86	84,08	-0,26
FBB0203	85,93	86,18	-0,28
FBB0503	86,02	86,98	-1,11
FBB0804	85,37	85,68	-0,37
FBB1005	86,05	86,08	-0,03
FBB1206	85,63	84,98	0,77
FBB1603	85,79	85,88	-0,10
FBB1704	85,43	85,98	-0,64
FBB1906	85,72	85,60	0,13
FBB2106	85,74	85,60	0,17
FBB2304	85,80	86,08	-0,32
FBB2503	85,73	85,38	0,41
FBB2703	85,55	84,98	0,67
FBB2901	84,80	84,68	0,14

Tabela 38: Comparação entre os valores previstos (V_{prev}) e os valores de referência (V_{ref}) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro PVR utilizando-se um conjunto externo de amostras. Espectros obtidos a partir da fase líquida da gasolina, sendo sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada.

PVR			
Amostras	V_{prev}	V_{ref}	Erro (%)
FBA0306	47,13	47,60	-0,99
FBA0403	46,38	47,60	-2,56
FBA0611	50,35	51,20	-1,67
FBA0807	49,18	47,90	2,66
FBA1011	51,25	50,00	2,50
FBA1403	49,02	48,30	1,50
FBA1711	51,67	52,70	-1,96
FBA2104	46,35	47,20	-1,79
FBA2306	49,56	47,90	3,47
FBA2504	46,93	46,50	0,91
FBA2710	50,59	51,40	-1,57
FBA3010	49,51	52,90	-6,41
FBB0203	45,55	47,90	-4,91
FBB0503	47,69	46,20	3,21
FBB0804	49,63	48,20	2,98
FBB1005	50,86	52,70	-3,50
FBB1603	47,06	48,30	-2,56
FBB1704	49,09	48,60	1,00
FBB1906	49,75	53,10	-6,31
FBB2106	50,14	50,40	-0,52
FBB2304	46,76	45,00	3,91
FBB2503	45,81	46,10	-0,64
FBB2703	47,00	47,10	-0,21