

6

Procedimento Experimental

6.1.

Amostras

6.1.1.

Misturas de Solventes

Foram preparadas 66 misturas de dez componentes (etanol, benzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, ciclo-hexano, n-heptano, isooctano e ciclo-hexeno) com o objetivo de simular a composição de gasolinas em termos de aromáticos, saturados, olefinas e etanol. A composição de cada componente presente nas misturas variou de até mais ou menos 30% em relação ao valor médio apresentado pelas gasolinas comerciais analisadas pelo Laboratório de Combustíveis da PUC-Rio.

O planejamento experimental utilizado para as amostras utilizadas na construção dos modelos PLS (conjunto calibração), mostrado na tabela 4, foi baseado em trabalho de FIGUEIREDO (45), com o objetivo de obter amostras mutuamente independentes. A composição de cada componente deveria variar independentemente da composição dos outros componentes, tornando a correlação entre os componentes a menor possível, de preferência próxima de zero. Nesse tipo de abordagem, é necessário que um dos componentes fique de fora do planejamento para completar a composição das amostras em 100%, e o componente escolhido para isso foi o ciclo-hexano. Essa condição se deve ao fato de que se os teores de todos os componentes para cada amostra somar 100%, as composições deixam de ser independentes.

Apesar disso, os coeficientes de correlação entre o ciclo-hexano e os demais componentes também foram calculados, apresentando valores de no máximo 0,5. Sendo assim, o teor de ciclo-hexano foi previsto não só por diferença (100% menos os teores dos outros componentes), mas também diretamente, através de uma calibração própria.

As figuras 9 a 13 ilustram mais claramente o planejamento utilizado, comparando as composições de alguns dos componentes entre si. Esses

gráficos mostram, no plano formado por dois componentes, a distribuição mais ou menos homogênea de seus teores nas amostras.

Tabela 4- Planejamento experimental das misturas de solventes (porcentagem em volume).

	ciclo hexano	n-heptano	ciclo hexeno	etanol	iso octano	tolueno	benzeno	orto xileno	meta xileno	para xileno
C01	10	17	20	29	13	3	1	3	2	2
C02	10	23	16	23	10	6	2	3	4	3
C03	6	25	22	23	12	2	0	3	3	4
C04	8	27	16	29	9	3	0	4	2	2
C05	6	21	22	29	10	2	2	2	2	4
C06	17	17	22	19	9	6	2	2	4	2
C07	24	19	16	19	9	2	1	2	4	4
C08	6	23	16	27	12	5	1	4	2	4
C09	1	17	24	27	12	6	2	4	3	4
C10	12	19	16	25	13	3	2	4	3	3
C11	7	25	22	21	13	3	1	3	3	2
C12	3	23	22	27	10	5	0	4	4	2
C13	20	21	18	21	9	2	2	3	2	2
C14	3	25	20	27	9	3	2	3	4	4
C15	5	21	22	25	12	6	1	3	2	3
C16	14	17	24	25	10	2	0	3	3	2
C17	2	24	23	28	10	5	1	2	2	3
C18	12	25	18	19	10	6	0	4	2	4
C19	12	17	18	23	13	5	1	3	4	4
C20	2	25	18	29	12	5	2	2	3	2
C21	19	17	20	23	9	2	0	4	3	3
C22	3	21	26	23	9	6	1	4	3	4
C23	8	23	26	19	13	3	0	2	2	4
C24	4	19	26	27	10	2	1	4	4	3
C25	14	19	20	19	13	5	2	4	2	2
C26	13	19	24	21	9	6	0	3	2	3
C27	8	21	18	27	13	3	0	2	4	4
C28	5	27	24	19	12	2	1	4	4	2
C29	8	27	20	21	10	6	1	2	3	2
C30	1	26	23	22	12	3	2	4	4	3
C31	1	27	20	25	12	5	0	3	4	3
C32	0	19	26	29	12	6	0	2	4	2
C33	1	26	25	24	9	4	2	3	3	3
C34	7	23	26	21	12	2	2	2	2	3
C35	16	21	16	21	13	5	0	2	3	3

Continuação da tabela 4:

	ciclo hexano	n-heptano	ciclo hexeno	etanol	iso octano	tolueno	benzeno	orto xileno	meta xileno	para xileno
C36	13	23	18	25	9	3	1	2	3	3
C37	7	20	19	24	11	5	3	5	3	3
C38	9,5	24	17	18	15	3	0,5	5	5	3
C39	3,5	24	25	22	9	7	0,5	5	1	3
C40	7,5	22	17	24	11	7	0,5	5	1	5
C41	3,5	20	27	26	9	3	0,5	5	5	1
C42	5,5	22	19	28	13	1	0,5	3	3	5
C43	0,5	20	23	24	15	3	1,5	3	5	5
C44	9,5	16	21	26	11	5	0,5	1	5	5
C45	20,5	18	19	20	9	1	1,5	3	5	3
C46	9	18	17	22	13	7	3	1	5	5
C47	7	22	21	22	15	3	3	3	3	1
C48	9	26	17	26	13	1	3	1	1	3
C49	5	16	25	26	15	3	3	5	1	1
C50	7	22	23	20	9	7	3	3	5	1

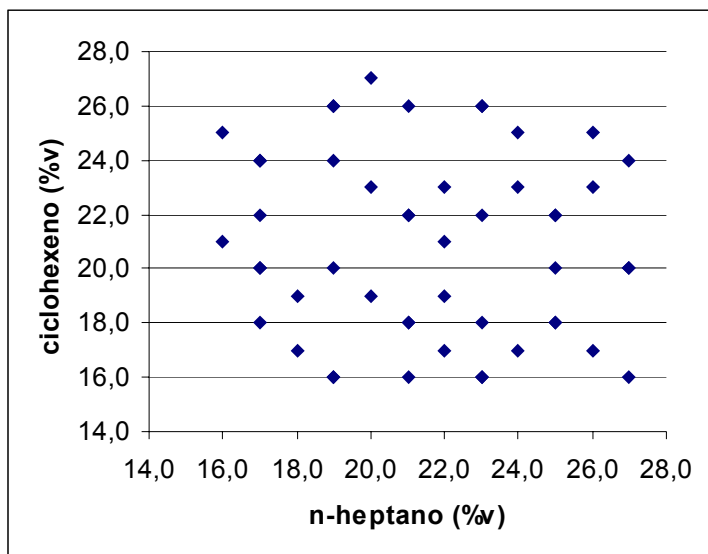


Figura 9- Planejamento experimental das misturas de solventes, ilustrando a distribuição dos teores de ciclo-hexeno e n-heptano.

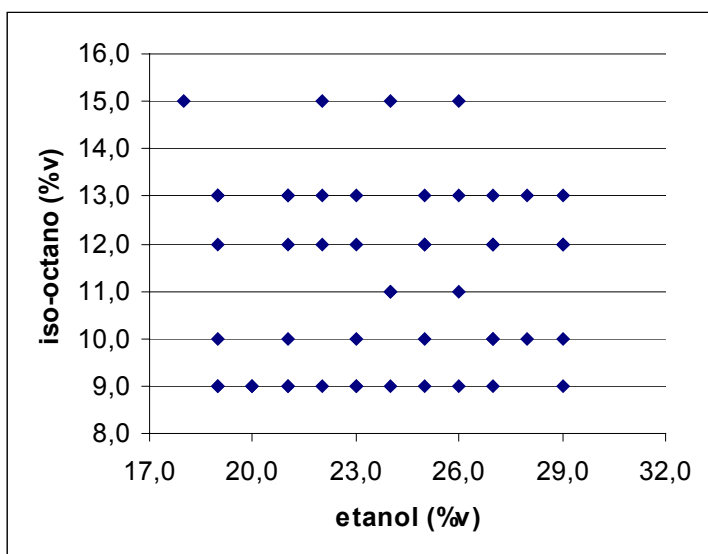


Figura 10- Planejamento experimental das misturas de solventes, ilustrando a distribuição dos teores de iso-octano e etanol.

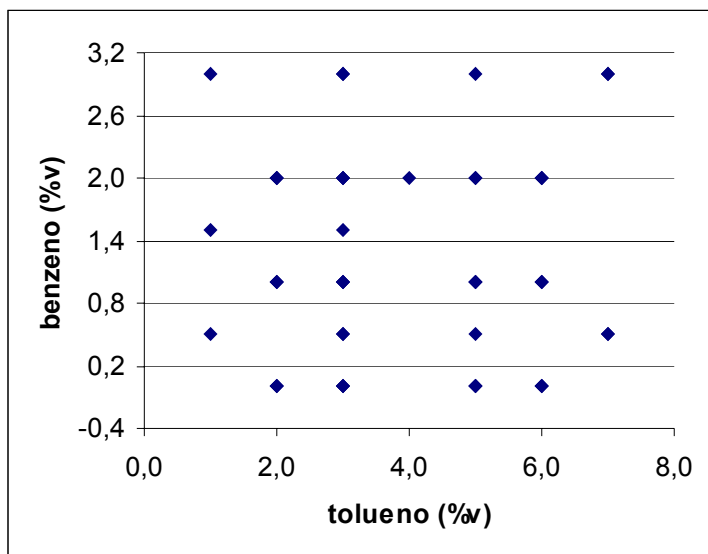


Figura 11- Planejamento experimental das misturas de solventes, ilustrando a distribuição dos teores de benzeno e tolueno.

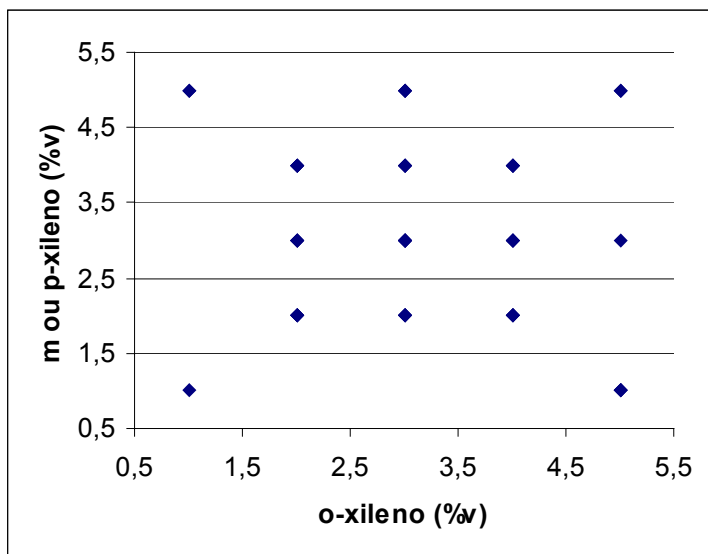


Figura 12- Planejamento experimental das misturas de solventes, ilustrando a distribuição dos teores de meta, para e orto-xileno.

Apesar de o planejamento ter sido feito em termos de porcentagem em volume, as amostras foram preparadas através da pesagem de cada volume adicionado às misturas durante o seu preparo para garantir valores de melhor precisão, devido à alta volatilidade dos solventes, e para proporcionar maior praticidade ao procedimento. Para tal, foi utilizada a balança Gehaka, modelo BG440 com 3 casas decimais, e as composições das misturas foram expressas em porcentagem em massa. Os coeficientes de correlação foram recalculados, com os valores em massa, sendo inferiores a 0,3 para todos os casos, excluindo o ciclo-hexano.

As misturas foram divididas em dois subconjuntos: conjunto calibração (50 amostras) e conjunto teste (16 amostras), apresentados na tabelas 5 e 6, respectivamente, com os valores em porcentagem em massa obtidos.

A composição das amostras do conjunto teste foi estabelecida simplesmente através de sorteio realizado com as amostras do conjunto calibração e novas amostras foram preparadas.

A finalidade da utilização dessas misturas foi a realização de um estudo preliminar sobre o método posteriormente aplicado às gasolinas.

Tabela 5- Composição das misturas de solventes (%m) - amostras de calibração.

	n	iso	etanol	ciclo	tolueno	benzeno	orto	meta	para	ciclo	satu	aromá	xilenos
	heptano	octano		hexano			xileno	xileno	xileno	hexeno	rados	ticos	
C01	15,18	11,79	29,88	9,79	3,32	1,18	3,36	2,20	2,21	21,10	36,76	12,26	7,76
C02	20,45	9,02	23,63	9,88	6,83	2,29	3,40	4,48	3,38	16,66	39,35	20,37	11,25
C03	22,35	10,72	23,74	6,07	2,42	0,00	3,51	3,39	4,42	23,38	39,14	13,74	11,32
C04	24,11	8,16	30,04	8,37	3,36	0,00	4,50	2,21	2,19	17,06	40,64	12,26	8,90
C05	18,66	9,07	29,70	6,15	2,22	2,23	2,29	2,16	4,47	23,05	33,88	13,37	8,92
C06	14,91	7,97	19,30	16,71	6,76	2,27	2,23	4,47	2,20	23,17	39,59	17,94	8,91
C07	16,77	8,08	19,40	23,80	2,48	1,16	2,34	4,51	4,50	16,96	48,65	15,00	11,36
C08	20,52	10,77	27,82	5,93	5,64	1,15	4,44	2,17	4,48	17,08	37,23	17,88	11,09
C09	14,99	10,76	27,47	1,23	6,57	2,26	4,50	2,99	4,32	24,91	26,98	20,64	11,81
C10	16,96	11,85	25,67	11,79	3,39	2,30	4,48	3,37	3,32	16,86	40,61	16,86	11,16
C11	22,13	11,80	21,34	7,15	3,33	1,16	3,52	4,40	2,14	23,04	41,07	14,55	10,06
C12	20,29	8,95	27,55	3,04	5,97	0,00	4,37	4,52	2,22	23,09	32,28	17,08	11,12
C13	18,85	8,14	21,60	20,04	2,27	2,31	3,33	2,18	2,24	19,05	47,04	12,31	7,74
C14	22,08	8,08	27,58	2,98	3,34	2,32	3,42	4,49	4,47	21,25	33,14	18,04	12,38
C15	18,65	10,67	25,74	4,93	6,81	1,16	3,35	2,30	3,32	23,07	34,26	16,93	8,97
C16	14,87	8,97	25,58	14,00	2,25	0,00	3,39	3,41	2,27	25,27	37,84	11,31	9,06
C17	21,31	9,09	28,70	2,06	5,58	1,17	2,27	2,25	3,38	24,20	32,46	14,64	7,90
C18	22,38	8,94	19,64	11,85	6,82	0,00	4,53	2,30	4,49	19,06	43,17	18,14	11,32
C19	15,13	11,60	23,22	11,78	5,57	1,16	3,32	4,46	4,73	19,05	38,51	19,23	12,50
C20	22,79	10,59	29,56	2,11	5,97	2,27	2,30	3,37	2,21	18,83	35,49	16,12	7,88
C21	15,05	7,98	23,38	19,08	2,22	0,00	4,56	3,34	3,38	21,00	42,11	13,51	11,29
C22	18,52	8,13	23,34	2,95	6,52	1,11	4,45	3,39	4,42	27,17	29,60	19,89	12,26
C23	20,48	11,75	19,67	8,12	3,40	0,00	2,28	2,23	4,47	27,60	40,35	12,39	8,99
C24	16,71	8,74	27,60	4,01	2,19	1,13	4,49	4,39	3,31	27,43	29,46	15,51	12,19
C25	16,74	11,66	19,29	14,27	5,46	2,30	4,50	2,21	2,31	21,26	42,67	16,78	9,02
C26	16,88	8,07	21,43	12,95	6,65	0,00	3,38	2,22	3,28	25,15	37,90	15,52	8,87
C27	18,93	11,70	27,62	8,13	3,36	0,00	2,28	4,47	4,46	19,05	38,76	14,57	11,21
C28	24,20	10,80	19,68	5,15	2,24	1,16	4,59	4,49	2,23	25,47	40,15	14,71	11,31
C29	24,11	9,11	21,57	8,18	6,72	1,15	2,27	3,39	2,22	21,29	41,40	15,74	7,87
C30	23,39	10,73	22,54	1,01	3,38	2,26	4,58	4,48	3,31	24,31	35,14	18,01	12,37

Continuação da tabela 5:

	n	iso	etanol	ciclo	tolueno	benzeno	orto	meta	para	ciclo	satu	aromá	xilenos
	heptano	octano		hexano			xileno	xileno	xileno	hexeno	rados	ticos	
C31	24,10	10,92	25,94	1,01	5,70	0,00	3,42	4,44	3,19	21,30	36,03	16,74	11,05
C32	16,90	10,75	29,37	0,00	6,86	0,00	2,28	4,43	2,10	27,32	27,65	15,67	8,81
C33	22,93	8,04	24,78	0,95	4,60	2,23	3,45	3,35	3,15	26,51	31,92	16,78	9,95
C34	20,64	10,84	21,69	6,98	2,28	2,24	2,23	2,25	3,21	27,63	38,47	12,21	7,70
C35	18,50	11,64	21,53	15,81	5,63	0,00	2,28	3,27	3,16	18,18	45,95	14,34	8,71
C36	21,43	8,00	25,59	12,82	3,39	1,11	2,26	3,43	3,16	18,82	42,24	13,35	8,85
C37	17,50	9,79	24,96	7,04	5,53	3,33	5,64	3,21	3,24	19,76	34,32	20,96	12,10
C38	21,13	13,34	18,63	9,68	4,08	0,56	5,95	5,45	3,26	17,93	44,14	19,30	14,66
C39	20,86	7,92	22,63	3,74	7,87	0,55	5,65	1,17	3,34	26,27	32,52	18,59	10,16
C40	19,35	9,68	24,77	7,60	7,86	0,56	5,94	1,05	5,40	17,79	36,63	20,81	12,39
C41	17,51	8,08	26,87	3,48	3,35	0,58	5,11	5,93	1,11	27,99	29,06	16,08	12,15
C42	19,36	11,66	29,17	5,93	1,16	0,60	3,41	3,29	5,49	19,94	36,95	13,94	12,19
C43	17,58	13,28	25,03	0,59	3,37	1,64	3,33	5,51	5,51	24,16	31,45	19,36	14,35
C44	14,07	9,69	26,73	9,51	5,58	0,62	1,28	5,27	5,43	21,83	33,27	18,17	11,98
C45	15,39	7,86	20,55	21,91	1,19	1,63	3,32	5,42	3,22	19,52	45,15	14,78	11,96
C46	15,81	11,59	22,75	8,84	7,62	3,31	1,30	5,58	5,45	17,74	36,25	23,27	12,34
C47	19,51	13,40	23,01	7,36	3,41	3,57	3,30	3,36	1,14	21,96	40,26	14,78	7,79
C48	23,06	11,87	27,37	9,30	1,18	3,44	0,98	1,21	3,35	18,25	44,22	10,15	5,54
C49	14,07	13,40	26,99	4,95	3,26	3,31	5,49	1,02	1,14	26,37	32,42	14,22	7,65
C50	19,87	7,96	20,49	7,08	7,58	3,37	3,22	5,51	1,11	23,82	34,91	20,79	9,84

Tabela 6- Composição das misturas de solventes (%m) - amostras teste.

	n	iso	etanol	ciclo	tolueno	benzeno	orto	meta	para	ciclo	satu	aromá	xilenos
	heptano	octano		hexano			xileno	xileno	xileno	hexeno	rados	ticos	
T01	19,50	9,91	22,57	10,00	4,52	1,16	3,42	3,33	3,30	22,28	39,41	15,73	10,05
T02	19,50	9,93	22,63	10,08	4,55	1,08	3,34	3,35	3,37	22,18	39,51	15,69	10,06
T03	19,40	9,87	22,47	10,12	4,59	1,11	3,38	3,37	3,35	22,33	39,40	15,80	10,10
T04	19,61	9,84	22,58	10,05	4,54	1,08	3,39	3,35	3,35	22,22	39,50	15,70	10,08
T05	19,45	9,97	22,45	10,11	4,58	1,20	3,37	3,39	3,31	22,18	39,53	15,85	10,07
T06	20,42	8,93	23,63	10,05	6,85	2,13	3,36	4,48	3,33	16,83	39,40	20,15	11,18
T07	22,64	11,77	21,86	6,85	3,16	1,01	3,49	3,35	2,26	23,61	41,26	13,27	9,11
T08	20,27	8,94	27,68	2,95	5,62	0,00	4,56	4,49	2,24	23,24	32,16	16,92	11,29
T09	18,60	10,78	25,38	4,85	6,82	1,19	3,43	2,29	3,36	23,30	34,23	17,10	9,09
T10	21,09	9,10	28,75	1,93	5,68	1,16	2,36	2,26	3,36	24,30	32,12	14,83	7,98
T11	15,03	7,95	24,03	18,33	2,29	0,00	4,55	3,38	3,35	21,11	41,30	13,57	11,28
T12	20,52	11,76	19,71	7,95	3,39	0,00	2,50	2,17	4,55	27,44	40,23	12,62	9,23
T13	16,63	8,86	27,54	3,94	2,30	1,18	4,25	4,46	3,26	27,57	29,43	15,45	11,97
T14	24,01	9,04	22,08	7,53	6,99	1,17	2,31	3,33	2,19	21,37	40,57	15,98	7,82
T15	23,16	10,77	22,61	1,09	3,37	2,31	4,63	4,49	3,38	24,21	35,01	18,17	12,50
T16	24,00	10,89	25,84	0,86	5,73	0,00	3,50	4,56	3,37	21,25	35,75	17,17	11,44

6.1.2. Gasolinas

As gasolinas utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Laboratório de Combustíveis instalado na PUC-Rio a serviço da ANP, que monitora a qualidade de combustíveis (gasolina, diesel e álcool combustível) vendidos em postos do Espírito Santo.

Foram coletadas 126 amostras de gasolinas entre os meses de fevereiro e outubro de 2002, com periodicidade semanal, quinzenal ou mensal, de acordo com a disponibilidade do laboratório e/ou do equipamento de infravermelho utilizado. No Laboratório de Combustíveis, essas gasolinas tiveram algumas de suas propriedades determinadas por métodos-padrão de referência: temperaturas de destilação, método ASTM D86; teor de álcool, método NBR 13992 e densidade, método ASTM 1298; e outras determinadas pelo IROX, equipamento portátil baseado em infravermelho próximo: MON, RON e teores de benzeno, aromáticos, saturados, olefinas e etanol. A tabela 7 apresenta os valores das propriedades determinadas por métodos-padrão de referência e a tabela 8 apresenta os valores das propriedades determinadas pelo IROX.

Dos 126 espectros coletados, 110 foram aproveitados e divididos em dois subconjuntos, conjunto calibração (77 amostras) e conjunto teste (33 amostras), selecionados aleatoriamente. Os mesmos conjuntos foram utilizados para todas as propriedades.

Vale aqui mencionar que para o desenvolvimento de uma nova metodologia de análise, neste caso baseada em FTIR, é necessário que as propriedades a serem testadas sejam determinadas por métodos-padrão de referência, o que não aconteceu para MON, RON e os teores de benzeno, aromáticos, saturados e olefinas. Infelizmente, como não tivemos acesso ao motor CFR ou a gasolinas de referência, essas propriedades não puderam de fato ser testadas e apenas um estudo de correlação com os valores obtidos pelo IROX foi feito.

Tabela 7- Propriedades das gasolinas determinadas no Laboratório de Combustíveis da PUC-Rio através de métodos-padrão de referência.

	densidade relativa (20/4°C)	PEI (°C)	PE 10% (°C)	PE 50% (°C)	PE 90% (°C)	PEF (°C)	etanol %v/v
g001	0,7545	44,4	56,1	73,9	174,8	211,0	24
g002	0,7544	44,7	56,9	74,1	173,6	208,4	23
g003	0,7542	45,3	56,1	73,8	173,4	208,9	23
g004	0,7549	45,6	56,6	74,0	173,0	208,6	23
g005	0,7604	45,9	56,2	73,2	177,4	212,6	23
g006	0,7549	47,8	57,4	73,9	174,7	209,2	24
g007	0,7547	44,6	56,8	74,0	173,7	206,0	23
g008	0,7556	45,2	57,8	74,2	175,3	208,8	24
g009	0,7561	44,4	57,9	74,4	175,5	209,7	23
g010	0,7539	44,2	56,6	73,9	174,4	210,2	23
g011	0,7560	45,2	57,5	73,5	175,2	211,2	23
g012	0,7598	45,1	56,7	73,6	178,8	213,1	23
g013	0,7562	44,9	57,8	73,7	174,8	210,4	24
g014	0,7560	46,3	57,2	73,2	174,4	212,8	23
g015	0,7561	45,2	57,1	73,4	174,6	210,9	23
g016	0,7551	47,0	56,9	73,4	171,5	211,7	23
g017	0,7554	43,7	57,2	73,4	174,7	209,8	23
g018	0,7557	45,6	57,5	73,5	173,5	214,3	23
g019	0,7548	44,7	57,3	73,9	175,8	212,1	23
g020	0,7508	41,8	52,5	73,4	172,7	208,0	23
g021	0,7562	44,4	57,0	73,2	172,2	208,7	24
g022	0,7582	41,9	53,4	72,4	170,5	207,2	23
g023	0,7505	41,9	54,5	73,2	171,1	208,8	23
g024	0,7576	45,9	56,8	72,8	173,6	214,8	23
g025	0,7566	45,3	56,8	73,9	177,1	218,0	23
g026	0,7503	42,6	55,7	73,7	173,7	211,4	23
g027	0,7585	44,6	57,4	72,8	175,4	212,9	23
g028	0,7588	45,4	57,1	72,8	173,6	213,4	23
g029	0,7573	45,4	57,9	73,1	173,8	212,6	23
g030	0,7553	44,6	56,3	72,8	170,0	212,1	23
g031	0,7570	44,9	58,9	74,2	158,8	193,7	23
g032	0,7602	46,1	57,5	73,0	177,8	214,6	23
g033	0,7538	43,3	55,9	73,7	176,4	219,4	23
g034	0,7598	44,5	59,6	74,2	155,1	193,9	23
g035	0,7579	43,2	58,2	74,1	160,7	199,1	23
g036	0,7583	45,4	57,3	73,1	174,7	214,8	23
g037	0,7576	44,7	56,5	72,9	176,1	213,6	23

Continuação da tabela 7:

	densidade relativa (20/4°C)	PEI (°C)	PE 10% (°C)	PE 50% (°C)	PE 90% (°C)	PEF (°C)	etanol %v/v
g038	0,7589	44,4	58,2	73,5	175,0	216,7	24
g039	0,7579	42,1	56,9	73,1	174,3	213,1	23
g040	0,7604	43,8	57,6	73,0	175,8	219,7	23
g041	0,7595	43,9	57,1	73,0	175,0	215,1	23
g042	0,7540	43,1	56,9	73,1	166,3	186,3	23
g043	0,7547	43,1	56,8	73,3	167,0	207,5	23
g044	0,7547	43,1	56,8	73,3	167,0	207,5	23
g045	0,7547	43,1	56,8	73,3	167,0	207,5	23
g046	0,7600	52,1	55,8	72,6	172,0	214,4	23
g047	0,7607	45,8	57,7	73,2	181,2	219,9	26
g048	0,7570	47,1	57,6	72,7	174,6	215,0	25
g049	0,7512	44,8	55,8	73,4	173,9	209,3	23
g050	0,7593	33,5	57,1	72,9	175,0	212,1	23
g051	0,7560	43,7	56,6	72,9	171,5	211,0	24
g052	0,7512	43,2	55,3	73,5	172,1	207,3	24
g053	0,7570	44,0	57,8	73,5	175,8	214,3	24
g054	0,7491	42,6	56,1	72,6	162,1	203,0	24
g055	0,7570	46,3	57,5	73,1	173,9	213,4	24
g056	0,7442	42,8	54,3	71,9	164,8	203,8	24
g057	0,7573	45,6	57,4	72,7	172,5	214,1	24
g058	0,7569	45,7	57,2	72,8	173,7	215,2	24
g059	0,7575	47,4	57,8	73,0	173,9	212,5	24
g060	0,7561	46,5	57,7	73,0	173,7	211,8	25
g061	0,7493	42,3	55,6	72,5	169,1	202,9	24
g062	0,7493	42,3	55,6	72,5	169,1	202,9	24
g063	0,7568	45,0	57,1	72,8	174,9	214,6	25
g064	0,7568	45,0	57,1	72,8	174,9	214,6	25
g065	0,7527	41,4	56,8	73,7	169,2	208,4	25
g066	0,7586	44,0	57,3	73,0	175,3	215,3	24
g067	0,7571	44,8	57,6	73,0	176,0	218,0	24
g068	0,7606	41,6	56,8	73,2	177,8	212,9	25
g069	0,7505	41,1	55,5	72,8	165,5	204,0	25
g070	0,7578	45,1	57,3	73,0	176,1	216,4	24
g071	0,7430	41,5	53,9	71,7	161,5	200,6	24
g072	0,7570	43,8	57,5	73,1	172,6	209,4	25
g073	0,7435	41,1	54,2	72,0	164,8	202,3	23
g074	0,7585	45,6	57,4	73,1	176,6	214,3	24

Continuação da tabela 7:

	densidade relativa (20/4°C)	PEI (°C)	PE 10% (°C)	PE 50% (°C)	PE 90% (°C)	PEF (°C)	etanol %v/v
g075	0,7514	42,2	55,3	73,2	172,6	211,8	24
g076	0,7593	47,3	57,6	73,3	180,3	226,1	24
g077	0,7429	44,0	54,2	71,9	162,9	202,8	24
g078	0,7621	45,1	57,8	73,5	179,7	224,9	25
g079	0,7593	44,4	57,7	73,3	178,4	219,3	24
g080	0,7430	42,5	54,4	71,7	162,5	202,0	24
g081	0,7591	45,0	56,8	72,8	177,5	219,4	24
g082	0,7596	41,0	53,7	72,6	165,9	204,7	25
g083	0,7607	45,4	57,2	73,2	176,6	211,8	24
g084	0,7593	46,7	57,0	72,9	178,0	214,4	24
g085	0,7613	44,7	56,7	73,2	178,2	212,3	24
g086	0,7596	44,1	56,7	73,2	177,3	212,1	24
g087	0,7588	46,7	57,2	72,7	176,6	216,0	25
g088	0,7575	44,7	56,9	72,8	171,8	212,4	25
g089	0,7595	46,1	57,2	73,0	177,5	213,7	24
g090	0,7598	44,6	57,0	73,0	178,5	214,9	25
g091	0,7579	44,3	57,8	73,3	175,9	215,4	25
g092	0,7582	45,6	58,2	73,5	176,4	215,9	25
g093	0,7573	44,4	57,4	73,1	174,5	214,8	25
g094	0,7624	45,3	58,0	74,2	174,1	225,9	31
g095	0,7578	44,7	57,4	73,3	176,3	215,4	25
g096	0,7576	44,0	57,4	73,2	176,1	216,1	25
g097	0,7516	40,5	55,1	72,8	169,1	201,8	24
g098	0,7588	44,8	57,1	73,1	176,5	214,2	24
g099	0,7581	44,7	57,5	73,3	175,7	214,4	24
g100	0,7574	43,6	56,9	73,2	174,9	212,7	25
g101	0,7581	43,8	57,5	73,3	174,1	213,7	24
g102	0,7580	46,3	58,2	73,3	177,9	218,7	25
g103	0,7478	42,2	53,8	72,2	160,7	200,3	24
g104	0,7576	45,6	58,2	73,2	175,1	217,5	24
g105	0,7531	43,5	57,3	72,9	169,1	209,4	25
g106	0,7566	47,2	58,3	73,4	175,3	216,3	24
g107	0,7567	44,8	58,1	73,2	174,4	215,8	24
g108	0,7567	46,6	57,9	73,0	175,4	216,5	24
g109	0,7574	46,5	58,0	72,9	175,3	214,8	25
g110	0,7376	44,5	53,4	70,1	156,0	195,5	25

Tabela 8- Propriedades das gasolinas determinadas no Laboratório de combustíveis da PUC-Rio através do equipamento IROX.

	etanol %v/v	benzeno %v/v	aromáticos %v/v	olefinas %v/v	saturados %v/v	MON	RON
g001	22,00	0,20	12,4	22,3	43,3	81,9	94,1
g002	22,50	0,23	13,1	20,2	44,2	82,7	95,2
g003	22,70	0,20	13,9	20,1	43,3	82,3	94,7
g004	22,80	0,25	13,8	16,6	46,8	82,3	93,5
g005	22,90	0,35	16,2	21,3	39,6	83,7	96,8
g006	22,80	0,21	12,7	22,2	42,3	82,5	95,2
g007	23,30	0,19	13,2	20,0	43,5	82,3	94,8
g008	23,20	0,21	13,2	20,8	42,8	82,5	95,1
g009	23,60	0,23	14,3	22,2	39,9	82,6	95,3
g010	23,00	0,21	12,9	19,0	45,1	82,8	96,2
g011	23,20	0,25	14,0	19,4	43,4	82,7	95,1
g012	23,20	0,29	15,3	23,1	38,4	83,3	96,2
g013	23,30	0,28	13,7	20,0	43,0	82,9	95,6
g014	22,80	0,31	14,1	17,5	45,6	82,5	95,7
g015	22,70	0,31	14,3	18,4	44,6	83,3	95,7
g016	22,50	0,26	13,2	19,0	45,3	82,8	95,1
g017	22,90	0,27	13,6	19,9	43,6	82,8	95,2
g018	22,70	0,34	14,3	21,6	41,4	82,4	94,8
g019	23,10	0,25	13,5	20,9	42,5	82,8	95,4
g020	22,00	0,20	11,4	19,6	47,0	82,2	94,1
g021	22,80	0,28	13,7	18,8	44,7	82,5	95,3
g022	22,60	0,37	15,4	19,1	42,9	83,6	96,1
g023	23,00	0,20	12,7	19,9	44,4	82,4	94,4
g024	23,00	0,33	15,5	17,3	44,2	83,5	95,9
g025	22,70	0,28	14,1	20,3	42,9	82,9	95,5
g026	22,70	0,27	11,9	21,3	44,1	82,6	95,6
g027	23,60	0,37	16,4	21,9	38,1	83,5	96,3
g028	23,20	0,37	16,3	20,9	39,6	83,4	96,0
g029	23,30	0,30	15,5	22,6	38,6	83,1	95,6
g030	21,70	0,29	13,9	16,6	47,8	83,0	94,9
g031	22,60	0,50	19,9	14,3	43,2	81,8	93,5
g032	22,30	0,40	15,7	21,4	40,6	83,6	96,2
g033	21,90	0,27	13,4	16,8	47,9	82,5	94,5
g034	24,40	0,49	20,5	8,9	46,2	81,7	93,4
g035	23,20	0,35	20,2	12,6	44,0	81,4	93,0
g036	22,60	0,37	16,1	21,3	40,0	83,5	96,1
g037	22,50	0,38	15,8	19,5	42,2	83,7	96,4

Continuação da tabela 8:

	etanol %v/v	benzeno %v/v	aromáticos %v/v	olefinas %v/v	saturados %v/v	MON	RON
g038	22,70	0,38	15,6	18,4	43,3	83,8	96,3
g039	23,00	0,38	16,1	24,3	36,6	83,5	96,3
g040	22,80	0,33	16,2	19,6	41,4	83,4	95,9
g041	22,70	0,37	16,0	21,1	40,2	83,7	96,5
g042	22,90	0,39	16,5	17,3	43,3	82,6	94,9
g043	23,20	0,32	17,6	19,7	39,5	81,7	93,9
g044	23,20	0,32	17,6	19,7	39,5	81,7	93,9
g045	23,20	0,32	17,6	19,7	39,5	81,7	93,9
g046	23,90	0,36	14,4	22,8	39,0	81,7	95,4
g047	24,40	0,34	15,8	22,5	37,4	81,6	95,4
g048	24,70	0,33	13,2	21,5	40,6	82,0	95,7
g049	24,70	0,24	10,8	19,6	44,9	82,0	95,5
g050	24,90	0,36	15,4	22,8	37,0	81,6	95,4
g051	23,20	0,31	13,0	23,2	40,6	81,8	95,7
g052	23,40	0,24	11,6	19,3	45,7	81,8	95,6
g053	23,00	0,31	13,2	23,6	40,2	81,8	95,7
g054	23,10	0,36	13,6	21,0	42,5	81,6	94,2
g055	23,40	0,33	13,6	26,4	36,6	81,6	95,5
g056	23,60	0,27	11,3	22,4	42,7	81,6	95,4
g057	23,40	0,32	14,5	22,4	39,7	81,6	95,2
g058	22,80	0,36	13,9	22,6	40,7	82,4	95,9
g059	23,60	0,30	13,8	24,7	37,9	81,6	95,5
g060	23,20	0,34	13,8	21,9	41,1	81,8	95,6
g061	23,20	0,28	11,4	22,3	43,1	82,8	96,2
g062	23,20	0,28	11,4	22,3	43,1	82,8	96,2
g063	23,30	0,30	15,3	23,6	37,8	82,2	95,1
g064	23,30	0,30	15,3	23,6	37,8	82,2	95,1
g065	23,30	0,29	14,8	18,6	42,9	82,0	94,3
g066	23,00	0,35	14,3	23,1	39,6	82,2	96,1
g067	23,40	0,31	14,7	23,4	38,5	82,2	95,2
g068	23,30	0,31	15,9	24,7	36,1	83,1	96,5
g069	23,50	0,30	14,3	17,7	44,5	82,1	94,6
g070	23,40	0,36	14,0	22,5	40,1	82,5	96,0
g071	23,00	0,28	10,6	21,5	44,9	82,2	95,0
g072	22,90	0,33	13,6	21,5	42,0	82,1	95,8
g073	23,20	0,29	11,4	20,2	45,2	82,2	95,5
g074	22,80	0,31	14,3	22,6	40,3	81,8	95,7

Continuação da tabela 8:

	etanol	benzeno	aromáticos	olefinas	saturados	MON	RON
	%v/v	%v/v	%v/v	%v/v	%v/v		
g075	23,20	0,24	12,8	20,4	43,6	81,8	95,7
g076	23,00	0,31	15,1	24,6	37,3	82,3	95,3
g077	23,10	0,29	11,8	17,7	47,4	82,4	95,7
g078	23,20	0,35	15,8	23,5	37,5	81,9	96,1
g079	23,10	0,31	15,1	22,2	39,6	81,6	95,4
g080	23,50	0,29	11,0	22,0	43,5	82,2	95,7
g081	23,20	0,33	14,3	24,7	37,8	81,7	95,4
g082	23,10	0,25	13,0	22,5	41,4	81,5	93,9
g083	23,10	0,32	14,9	22,8	39,2	81,6	95,2
g084	23,40	0,31	14,9	25,8	35,9	82,4	95,7
g085	22,90	0,35	15,3	20,8	41,0	82,2	96,2
g086	23,00	0,37	14,9	25,8	36,3	81,9	95,5
g087	23,20	0,34	14,1	23,9	38,8	81,9	95,8
g088	23,30	0,30	14,1	23,1	39,5	81,7	95,4
g089	22,90	0,30	14,3	22,5	40,3	81,9	95,7
g090	23,10	0,32	14,8	24,3	37,8	81,6	95,5
g091	24,80	0,32	13,9	20,9	40,4	82,3	95,9
g092	25,20	0,33	15,1	23,1	36,6	82,9	96,5
g093	25,10	0,33	14,8	20,8	39,3	82,1	95,4
g094	30,00	0,30	13,4	21,9	34,7	82,8	97,0
g095	25,40	0,32	14,9	23,1	36,6	83,0	96,6
g096	24,90	0,34	14,4	21,2	39,5	82,5	96,1
g097	24,80	0,37	14,6	25,0	35,6	82,7	96,7
g098	25,00	0,32	13,9	21,1	40,0	82,4	95,9
g099	25,30	0,29	15,3	19,8	39,6	81,6	95,4
g100	25,30	0,28	15,4	24,1	35,2	82,7	96,1
g101	25,50	0,28	13,0	27,5	34,0	81,6	95,5
g102	25,20	0,29	14,3	27,8	32,7	82,0	95,7
g103	25,60	0,45	14,3	21,2	38,9	82,1	96,0
g104	25,50	0,27	14,4	24,2	35,9	82,2	95,7
g105	25,70	0,31	13,8	25,3	35,2	82,1	95,4
g106	25,70	0,31	13,3	25,8	35,2	81,9	95,5
g107	25,30	0,29	13,1	23,1	38,5	81,8	95,7
g108	25,30	0,28	13,8	23,1	37,8	81,6	95,5
g109	25,50	0,33	13,6	25,3	35,6	81,9	95,7
g110	25,40	0,28	9,5	24,7	40,4	81,8	94,7

6.2. Análise no Infravermelho

A aquisição dos espectros de todas as amostras, gasolinas e misturas, foi realizada com um espectrômetro de infravermelho Perkin Elmer 2000 FT-IR, com a técnica de reflexão total atenuada (ATR), empregando um acessório do tipo célula túnel com um cristal de seleneto de zinco. A célula foi lavada com acetona entre uma análise e outra.

Os espectros foram obtidos nas seguintes condições: um "background" com a célula limpa antes de cada espectro, 120 leituras por espectro, resolução de 4cm^{-1} e região de aquisição de 4000 a 600cm^{-1} . Os dados foram então transformados no formato csv ("comma separated values") para serem transferidos para o programa UNSCRAMBLER 6.11 (CAMO S/A), com o qual foram processados.

As misturas de solventes tiveram seus espectros coletados no mesmo dia em que foram preparadas. Já as gasolinas, após as análises no Laboratório de combustíveis, foram mantidas em geladeira e tiveram seus espectros obtidos, obedecendo a um prazo máximo de dez dias.

Somando os tempos de "background", enchimento da célula, coleta do espectro e limpeza da célula, cada espectro demorou, em média, 12 minutos para ser obtido.

6.3. Calibração PLS

Diversos modelos de regressão PLS foram gerados a partir dos espectros (variáveis X) *versus* os valores das propriedades (variáveis Y), tanto para as misturas de solventes quanto para as gasolinas, variando-se diferentes parâmetros referentes ao método.

Cada modelo obtido a partir do conjunto calibração foi avaliado por validação cruzada. O modelo que apresentou um valor de erro de predição (RMSEP, do inglês "*root mean square error of prediction*") mínimo, de acordo com a variação do número de componentes principais, assim como seus dois vizinhos, foram selecionados e aplicados para escolher um modelo final. Além disso, como o objetivo é comparar a capacidade dos diferentes modelos em prever novas amostras, os resultados encontrados para um conjunto

independente de amostras (conjunto teste) serviram de base para a avaliação dos diferentes modelos obtidos.

Os parâmetros testados para o melhor ajuste do modelo, além da seleção de variáveis espectrais, incluem os seguintes pré-tratamentos:

1. centralização em torno da média;
2. padronização;
3. “smooth” (remoção de ruído);
4. normalização, dividindo-se cada espectro por seu valor máximo;
5. primeira e segunda derivadas;
6. combinações dos tratamentos acima.