

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E DA OCTANAGEM DE GASOLINAS C POR ESPECTROSCOPIA DE RMN ¹H E REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA.

Fabício de Oliveira Ferreira^{1*}, Danilo Luiz Flumignan¹, José Eduardo de Oliveira¹

¹Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC), Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Rua Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, 14800-900, Araraquara-SP, Brasil.

*e-mail: olifer@iq.unesp.br

A gasolina automotiva é um dos combustíveis fósseis mais utilizados no mundo, havendo um grande interesse por parte da sociedade em relação à sua qualidade. No Brasil, a gasolina automotiva foi responsável em 2005 por 26,53% das vendas de derivados de petróleo pelas distribuidoras, totalizando-se um volume de 23.541.797 m³ comercializados. A gasolina é o combustível mais adulterado no mercado nacional, trazendo sérios riscos ao motor do veículo além de prejuízos aos cofres públicos devido à sonegação de impostos. O controle de qualidade da gasolina no Brasil é realizado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Portaria nº 309. Esta Portaria especifica as características que a gasolina deve apresentar para ser comercializada, além dos limites máximos e mínimos de algumas especificações, bem como os respectivos métodos de análise. A maior importância desse controle é garantir um produto isento de adulterantes, diminuindo assim a sonegação de impostos, os riscos à saúde da população e os danos causados aos motores. Neste trabalho, foi desenvolvido um método de análise por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio a 500 MHz (RMN ¹H), para estabelecer a composição (Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos, Etanol e Benzeno) e as octanagens (MON e IAD) em amostras de gasolinas C, utilizando o método da Regressão Linear Múltipla (RLM). Para este estudo foram analisadas 181 amostras de gasolinas C conformes, não-conformes e adulteradas em laboratório. As composições das amostras foram determinadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (CG-DIC), por um método desenvolvido em nosso laboratório, enquanto que as octanagens foram determinadas pelos métodos padrão de análise ASTM D 2700 e ASTM D 2699 em motores CFR. Para a determinação da composição e das octanagens, foram utilizados os espectros de RMN ¹H divididos em 16 regiões de integração, correspondentes aos grupos estruturais (CH₃, CH₂, CH e OH) dos compostos presentes na gasolina. Foram obtidos bons resultados para os parâmetros estudados utilizando o método de RLM.

Gasolina C, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H), Regressão Linear Múltipla (RLM).

1. INTRODUÇÃO

A gasolina automotiva é um dos combustíveis fósseis mais utilizados no mundo, havendo um grande interesse por parte da sociedade em relação à sua qualidade. No Brasil, a gasolina automotiva foi responsável em 2005 por 26,53% das vendas de derivados de petróleo pelas distribuidoras, totalizando-se um volume de 23.541.797 m³ comercializados [1]. A gasolina é o combustível mais adulterado no mercado nacional, trazendo sérios riscos ao motor do veículo além de prejuízos aos cofres públicos devido à sonegação de impostos.

Uma gasolina típica é constituída por hidrocarbonetos derivados de petróleo e pode conter aditivos, que melhoram seu rendimento. Sendo misturas de hidrocarbonetos, suas propriedades e composições dependerão da natureza do petróleo e do processo petroquímico utilizado em sua obtenção. Estas diferenças exercem influência nos parâmetros físico-químicos que determinam a qualidade da gasolina [2].

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

A Portaria nº 309, de 28 de Dezembro de 2001 da ANP [3], especifica as características que a gasolina deve apresentar para ser comercializada, além dos limites máximos e mínimos de algumas especificações, bem como os respectivos métodos de análise. Uma das especificações mais importante é a octanagem. Esta característica indica a capacidade antidetonante e está relacionada com a sua composição. Para determinação da octanagem são utilizados dois procedimentos descritos nas normas ASTM D 2700 [4] para MON (*Motor Octane Number*) e a ASTM D 2699 [5] para RON (*Research Octane Number*). A execução desses procedimentos é demorada (podendo levar até mais de 1 hora de análise por amostra), consome grande volume de amostra (1 litro), requer o uso de substâncias de referência (isooctano e n-heptano) em grandes quantidades (0,5 a 1 litro por substância). Além disso, os procedimentos aqui citados utilizam motores a combustão de alto custo (~US\$ 250.000,00) e dedicados somente a este tipo de análise. Portanto, é de grande interesse o desenvolvimento de metodologias alternativas para a obtenção da octanagem em equipamentos multifuncionais, disponíveis em diversos

laboratórios, o que conseqüentemente levaria a redução dos preços dos ensaios, além de permitir sua utilização em laboratórios não dedicados à análise de combustíveis.

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

- a) D 6733 ou D 6729, para determinação individual dos componentes ou por grupos (análise PONA – Parafínicos, Naftênicos, Olefínicos e Aromáticos);
- b) D 5599 ou D 4815 para oxigenados;
- c) D 3606 ou D 5580 para benzeno.

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

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

Assim sendo, neste trabalho [6], um método de regressão multivariada foi utilizado para propor modelos que permitam obter a composição (parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos, benzeno e etanol) e a octanagem (MON e IAD) em gasolina C, através dos espectros de RMN ^1H a 500 MHz. Isto torna o trabalho bastante relevante, uma vez que a gasolina hoje consumida no Brasil tem uma particularidade quando comparada às demais gasolinas comercializadas mundialmente, qual seja, alto teor de etanol (20 a 25% v/v), diferentemente dos outros países onde se adota a adição de outros componentes (éteres) à gasolina para melhorar a octanagem.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Vários trabalhos têm sido reportados na literatura para a análise de gasolina, usando a técnica de RMN ^1H [7-15]. Com a técnica de RMN ^1H tem-se obtido resultado das análises de gasolina em um curto intervalo de tempo, minutos por amostra, o que leva a possibilidade de analisar uma grande quantidade de amostra por um curto tempo. Devido as grandes quantidades de sobreposição dos sinais dos hidrogênios, apenas algumas substâncias como o benzeno e oxigenados podem ser identificados e quantificados usando o espectro de RMN ^1H unidimensional. Inicialmente foram usadas aproximações, na divisão um espectro de RMN ^1H em regiões, sendo que cada região é atribuída a um tipo de grupo estrutural (CH_3 , CH_2 e CH), para a determinação de Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos, Oxigenados e alguns parâmetros que determinam a qualidade da gasolina como MON e RON. Algumas restrições como tipo de gasolina foram observadas [10, 11], e alguns trabalhos mostraram a impossibilidade de determinar a porcentagem de olefinas [8] e outros adaptaram equações para determinar a porcentagem de naftênicos e olefínicos [10, 11, 13]. Outra maneira de determinar a composição e os parâmetros físico-químicos de qualidade da gasolina é o uso de métodos de regressão [14, 15], onde bons resultados foram obtidos.

3. METODOLOGIA

3.1 Padrões

Foi utilizado Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), fornecido pela distribuidora FLAG, para a adição nas gasolinas A de refinarias nas proporções indicadas nos certificados de ensaio para cada amostra. As proporções de etanol adicionadas foram às utilizadas por ocasião da obtenção dos valores de MON e RON pelo método do motor CFR (*Cooperative Fuel Research Committee*).

Os solventes e as misturas de padrões (padrões PIONA) utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Solventes e misturas de padrões utilizados.

Descrição	Fabricante	Número Catálogo
Clorofórmio Deuterado	Merck	1.03420.0025
<i>n</i> -Parafinas	Supelco	4-4585-U
Isoparafinas	Supelco	4-4586-U
Olefinas	Supelco	4-4589
Naftênicos	Supelco	4-4588
Aromáticos	Supelco	4-4587

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

3.2 Materiais Utilizados

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

3.3 Amostras

Foram utilizadas amostras de gasolinas A e C fornecidas pelo Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC) do Instituto de Química da Unesp e de gasolinas C fornecidas pelo Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM) da Escola de Química da UFRJ (Tabela 2).

Tabela 2. Amostras de gasolina utilizadas no trabalho, com sua origem e tipo.

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

^a Gasolina A: gasolina isenta de compostos oxigenados.

^b Gasolina C: constituída de gasolina A e AEAC.

As amostras fornecidas pelo CEMPEQC foram obtidas de:

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

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

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

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

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

3.4 Análises de MON e RON

Todas as amostras adquiridas foram caracterizadas de acordo com os métodos de análise em motores CFR para análise de MON e RON, ASTM D 2700 e D 2699, respectivamente. O IAD foi obtido em conformidade com a norma ASTM D 4814 que o define como a média aritmética entre as octanagem MON e RON.

3.5 Análise de Cromatografia Gasosa

Para as análises de cromatografia gasosa foi utilizado um método otimizado, durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado de um integrante do grupo de pesquisa do CEMPEQC [16], descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Condição cromatográfica usada na análise de gasolinas C por CG-DIC.

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

3.5.1 Análise de Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização de Chama (CG-DIC)

Para a análise de CG-DIC foi utilizado um cromatógrafo SHIMADZU GC-17A contendo um injetor automático modelo AOC-20i e interfaceado a uma estação de trabalho com *software GCsolutions*, sendo as condições e especificações cromatográficas descritas na Tabela 3.

3.5.2 Análise de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

Foi usado o cromatógrafo SHIMADZU modelo 17A acoplado a um espectrômetro de massas SHIMADZU modelo QP5050A contendo um injetor automático modelo AOC-20i e interfaceado a uma estação de trabalho com *software GCMSolutions*. A condição e especificação cromatográfica para a identificação das substâncias no desenvolvimento do método padrão, foram iguais às utilizadas nas análises por CG-DIC (Tabela 3), exceto pelos gases específicos do detector DIC.

3.6 Análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Foi utilizado um espectrômetro de RMN VARIAN INOVA de 500 MHz a 303.1 K, usando uma probe de 5 mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal ao Clorofórmio (CHCl₃) δ 7,26 ppm. Os espectros de RMN ¹H foram registrados com 30 µL de gasolina em 600 µL de CDCl₃, a 499,59 MHz, 45° de pulso, 5484,7 Hz de largura espectral (δ 0 a 11 ppm), 16 transientes e 0,904 s de tempo de relaxação.

3.7 Softwares Utilizados

Foi utilizado o *software GCsolution* v. 2.21 da SHIMADZU (2003) para registro do cromatograma. Para a quantificação dos componentes por cromatografia foi utilizado o *software PONA Solution Release* v. 1.0 da SHIMADZU (2002).

Para a manipulação dos espectros de RMN ¹H, foi utilizado o *software ACDLabs/SpecManager* v. 4.09 da Advanced Chemistry Development Inc. (1999) para obter as integrais dos espectros.

Foi utilizado o *software STATISTICA* v. 6.0 da StatSoft, Inc (2001) na RLM.

3.8 Tratamentos dos Dados para a RLM

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

4. RESULTADOS

4.1 Análise de CG-EM

4.1.1 Identificação das Substâncias que Compõem a Gasolina

Foram utilizadas as amostras padrões PIONA e das refinarias para a identificação das substâncias presentes na gasolina e de seus tempos de retenção, de modo a classificar seus componentes quanto à sua classe PIONA e Etanol. Sendo que os padrões PIONA foram indispensáveis para eliminar as dificuldades de identificação das substâncias isômeras. Os espectros de massa de todas as substâncias presentes nos padrões PIONA foram comparados com o da espectroteca NIST Library 98 Edition.

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

4.1.2 Análise das Amostras Alteradas

Foram analisadas, por CG-EM, as 45 amostras de gasolina adulteradas e a amostra de gasolina padrão antes das adulterações, com o objetivo de identificar seus componentes e os principais solventes adicionados a ela. Os componentes foram identificados através da comparação dos espectros de massa de cada componente eluído com o da espectroteca NIST Library 98 Edition e também pela observação e análise dos espectros de massa de algumas substâncias individualmente.

Foi possível classificar sete amostras alteradas com solventes alifáticos e quatro com solventes aromáticos, sendo que cada amostra foi alterada em 4 porcentagens diferentes do mesmo solvente.

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

4.2 Análise de CG-DIC

4.2.1 Calibração do *Software PONA Solution* para a Análise PIONA

Identificadas as substâncias e os tempos de retenção de cada substância que compõem uma amostra de gasolina por CG-EM, calibrou-se o *software PONA Solution* que relaciona, depois de calibrado, o tipo de substância com seu tempo de retenção permitindo assim obter sua área no cromatograma.

Foram identificadas, por CG-EM, 361 substâncias, que permitiram a transposição para análise via CG-DIC através do *software PONA Solution*.

4.2.2 Análise PONA

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

Para obter-se os resultados das análises usou-se os fatores de respostas da ASTM D 6733-01. Todos os resultados, PONA, etanol e benzeno são expressos em %m/m e também em %v/v para etanol e benzeno.

4.3 Análise de RMN ¹H

O método de análise proposto por RMN ¹H utilizando a RLM é baseado em análise das localizações dos sinais dos grupos estruturais (OH, CH, CH₂ e CH₃) para cada função (Parafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos e Etanol). As atribuições foram baseadas em pesquisas na espectroteca Aldrich Library of ¹H FT-NMR Spectra Volume I e II [17], artigos publicados [8, 10, 13] e nos espectros dos padrões PIONA e do etanol.

4.3.1 Atribuição dos Deslocamentos Químicos para as classes PIONA e Etanol

Os deslocamentos químicos dos hidrogênios de todos os grupos estruturais referentes as classes de Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos, Aromáticos e do Etanol são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Atribuição dos deslocamentos químicos para as classes PIONA e etanol.

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

4.3.2 Atribuição dos Deslocamentos Químicos (δ) nos Grupos Estruturais no Espectro de RMN ¹H de Gasolina

Os espectros de RMN ¹H das amostras foram divididos (Figura 1) em 16 regiões (Região de Integração – Tabela 4), sendo estas atribuídas aos grupos estruturais da classe PIONA e etanol.



Figura 1. Espetro de RMN ^1H (δ) a 500 MHz em CDCl_3 de uma típica gasolina C, com as regiões de integração (A a O) usadas na correlação.
* Sinal do CHCl_3 e * Sinal do Benzeno (Região de Integração **P**).

4.4 Previsão da Composição e de Octanagem por RLM

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

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

Os coeficientes de correlação múltiplo (R) e o erro padrão estimado (SEE) da composição e da octanagem, entre o valor real (CG-DIC) e o valor do método proposto (com e sem os possíveis *outliers*), estão indicadas na Tabelas 5.

Tabela 5. Coeficientes de correlação entre os métodos CG-DIC e RMN ^1H para a composição, e motor CFR e RMN ^1H para a octanagem usando RLM.

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

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

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

Pode-se observar, pela Tabela 5, bons resultados para todos os parâmetros analisados. Sendo os resultados das parafinas e naftênicos os que apresentaram maior SEE, isso é devido à alta sobreposição dos sinais de seus grupos estruturais, no espectro de RMN ^1H , com outras classes nas regiões estabelecidas para a integração. Pode-se observar esta sobreposição, através da Tabela 4.

Os resultados gráficos de correlação entre os valores reais (por CG-DIC para composição e motor CFR para octanagem) e preditos (por RMN ^1H) sem os possíveis *outliers* são mostrados nas Figuras 2 a 9.

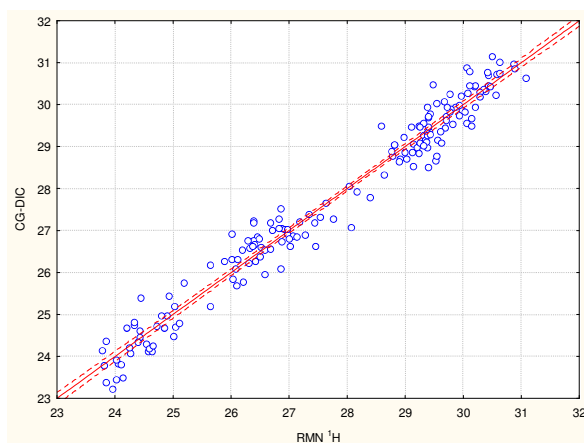


Figura 2. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m de Parafinas.

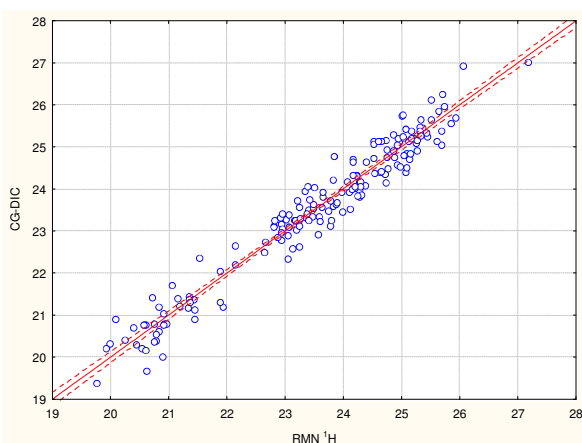


Figura 3. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m de Olefinas.

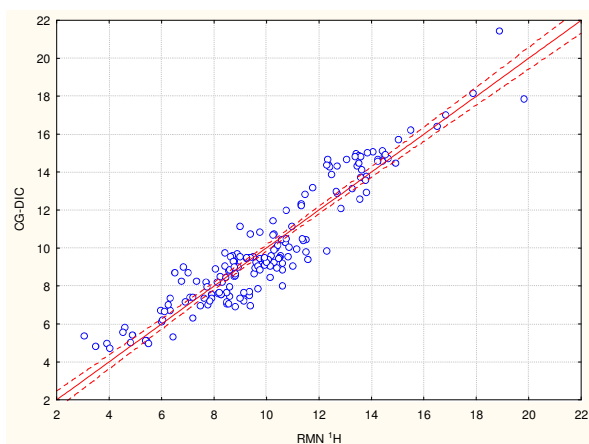


Figura 4. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m Naftênicos.

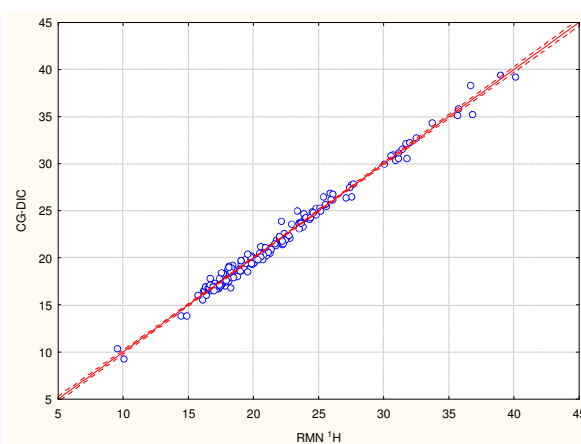


Figura 5. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m Aromáticos.

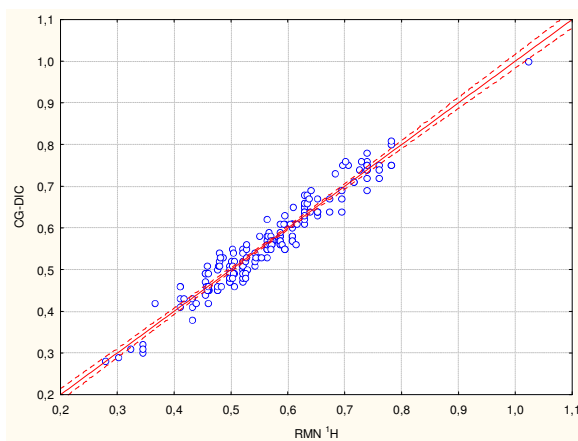


Figura 6. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m de Benzeno.

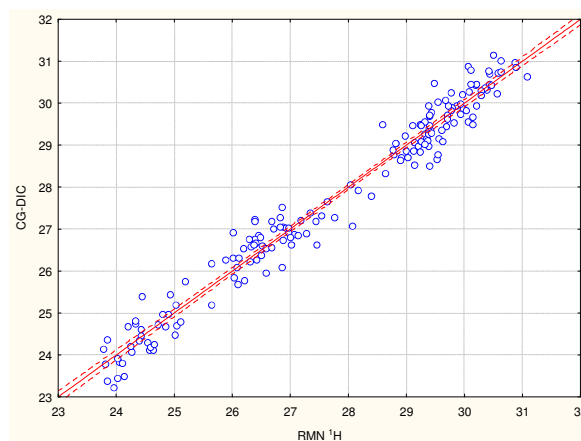


Figura 7. Correlação entre os valores reais (CG-DIC) e preditos (RMN ^1H) para %m/m de Etanol.

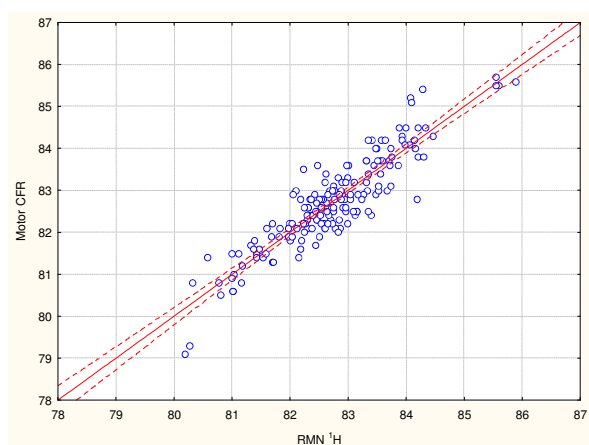


Figura 8. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e preditos (RMN ^1H) para o parâmetro MON.

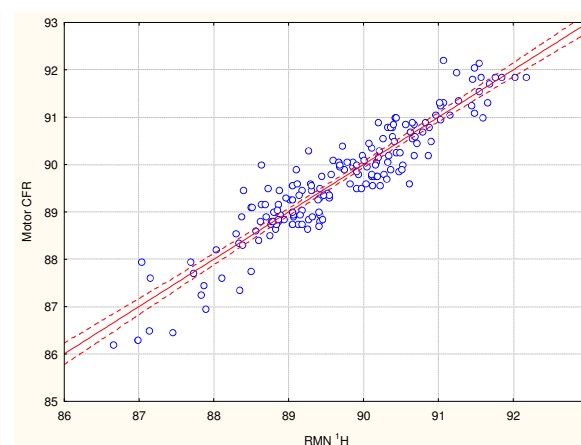


Figura 9. Correlação entre os valores reais (Motor CFR) e preditos (RMN ^1H) para o parâmetro IAD.

5. CONCLUSÃO

A espectroscopia de RMN ^1H aliada ao método de RLM se mostrou adequada para a análise de misturas complexas como as gasolinas brasileiras contendo etanol.

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

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

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

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

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CPT/ANP e a UFRJ pelo fornecimento das amostras, a CNPq e a Fundunesp por terem confiado no desenvolvimento deste projeto e por seu financiamento.

7. REFERÊNCIAS

- 1 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário estatístico de 2005**. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp>. Acesso em: 15 out. 2006.
- 2 PERRONE, R. C. **Introdução à refinação de petróleo**. Rio de Janeiro: CENAP PETROBRÁS, 1965.
- 3 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Portaria n. 309, de 27 de dezembro de 2001. **Diário Oficial da União**, 28 dez. de 2001.
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2700-99**: standard test method for motor octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, 1999. 60 p.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2699-99**: standard test method for research octane number of spark-ignition engine fuel. West Conshohocken, 1999. 49 p.
- 6 FERREIRA, F. de O. **Determinação da Composição e da Octanagem de Gasolinas C por Espectroscopia de RMN ^1H e Métodos Quimiométricos**. 152 f. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Araraquara, 2006.
- 7 KALSI, W. R.; SARPAL, A. S.; JAIN, S. K.; SRIVASTAVA, S. P. Determination of oxygenates in gasolines by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Energ. Fuel**, v. 9, p. 574-579, 1995.
- 8 MEUSINGER, R. Gasoline analysis by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Fuel**, v. 75, n. 10, p. 1235-1243, 1996.
- 9 MEUSINGER, R. Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasoline using ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Anal. Chim. Acta**, v. 391, p. 277-288, 1999.
- 10 KAPUR, G. S.; SINGH, A. P.; SARPAL, A. S. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by ^1H NMR spectroscopy. Part I. **Fuel**, v. 79, p. 1023-1029, 2000.
- 11 SARPAL, A. S.; KAPUR, G. S.; MUKHERJEE, S.; TIWARI, A. K. PONA analyses craked gasoline by ^1H NMR spectroscopy. Part II. **Fuel**, v. 80, p. 521-528, 2001.
- 12 SINGH, A. P.; MUKHERJI, S.; TEWARI, A. K.; KALSI, W. R.; SARPAL, A. S. Determination of benzene total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniques. **Fuel**, v. 82, p. 23-33, 2003.
- 13 BURRI, J.; CROCKETT, R.; HANY, R.; RENTSCH, D. Gasoline composition determined by ^1H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 83, p. 187-193, 2004.
- 14 MEUSINGER, R.; MOROS, R. Determination of quantitative structure-octane rating relationships of hydrocarbons by genetic algorithms. **Chemom. and Intell. Lab. Syst.**, v. 46, p. 67-78, 1999.
- 15 MEUSINGER, R. Structure determination and property prediction of gasoline by use of nuclear magnetic resonance spectroscopy and chemometrics. **Oil Gas Eur. Mag.**, v. 27, n. 4, p. 35-38, 2001.
- 16 FLUMIGNAN, D. L. **Caracterização química de gasolinas C brasileiras através de cromatografia gasosa e métodos quimiométricos**. 140 f. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Araraquara, 2006.
- 17 POUCHERT, C. J. **The aldrich library of NMR**. 2nd ed. Milwaukee: Aldrich Chemical, 1983. 2 v.