UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RODRIGO VIVARELLI POGGI LEAL

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE MASSA POR ELETROSPRAY NA ANÁLISE DE BIODIESEL PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUANTIFICAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS

> RIO DE JANEIRO 2017

Rodrigo Vivarelli Poggi Leal

APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE MASSA POR ELETROSPRAY NA ANÁLISE DE BIODIESEL PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUANTIFICAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. PhD. Peter Rudolf Seidl

RIO DE JANEIRO 2017 Leal, Rodrigo Vivarelli Poggi
L435a Aplicação da espectrometria de massa por eletrospray na análise de biodiesel para predição de propriedades físicas e quantificação de ésteres metílicos / Rodrigo Vivarelli Poggi Leal. -- Rio de Janeiro, 2017.
64 f.
Orientador: Peter Rudolf Seidl.
Tese (doutorado) - Universidade Pederal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.
1. biodiesel. 2. eletrospray. 3. espectrometria de massa. 4. predição. 5. eficiência de ionização. I. Seidl, Peter Rudolf , orient. II. Título.

| | FOLHA DE APROVAÇÃO |
|---|--|
| Re | odrigo Vivarelli Poggi Leal |
| APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDA | A DE MASSA POR ELETROSPRAY NA ANÁLISE DE BIODIESEL ADES FÍSICAS E QUANTIFICAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS |
| | Tese de Doutorado apresentada ao Programa d Pós-Graduação em Tecnologia de Processo Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, d Universidade Federal do Rio de Janeiro, com requisito parcial à obtenção do título de Douto em Ciências. |
| Aprovada em: 02/06/2017 | <u> </u> |
| Pete | er Rudolf Seidl D.Sc., EQ/UFRJ |
| Luiz A | Antonio d'Avila D.Sc., EQ/UFRJ |
| Aderva | Severino Kana al Severino Luna D.Sc., IQ/UERJ |
| | taminas |
| Annibal | Duarte Pereira Netto D.Sc., IQ/UFF |
| Bruno Cari | ius Garrido D.Sc., DIMQT/INMETRO |
| | Frich |
| Suely | Pereira Freitas D.Sc, EQ/UFRJ |

Dedico ao meu filho Victor, por ser minha inspiração de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me mostrar os caminhos que me trouxeram até aqui, me dando intuição, responsabilidade e perseverança para não desistir dos meus objetivos.

A minha esposa Andreia e filho Victor, por serem meu alicerce familiar e minha motivação.

A minha mãe Vanya e pai Bruno, pelo apoio e direcionamento para sempre seguir meus caminhos de forma ética e responsável.

Ao Inmetro, por fornecer as ferramentas necessárias e estímulo para meu desenvolvimento profissional.

Ao Laboratório de Análise Orgânica, sob a gerência da Eliane Rego, onde encontrei o apoio técnico e pessoal de todos os colegas e estrutura necessária, para alcançar o desenvolvimento e conclusão da tese.

Ao orientador Prof. Peter Seidl, pelos conselhos sempre valiosos, contribuindo para o desenvolvimento e conclusão de mais um projeto de pesquisa.

Ao mentor da área de estatística, Gabriel Sarmanho, pela dedicação e apoio fundamental no tratamento dos dados, resultando na alta qualidade das análises.

RESUMO

Leal, Rodrigo Vivarelli Poggi, Aplicação da espectrometria de massa por eletrospray na análise de biodiesel para predição de propriedades físicas e quantificação de ésteres metílicos. Rio de janeiro 2017. Tese (Doutorado do Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O biodiesel é um biocombustível que pode ser obtido a partir de óleo vegetal por uma reação química denominada transesterificação, obtendo como produtos principais os ésteres alquílicos de ácidos graxos. O controle de qualidade do biodiesel estabelece metodologias e limites para determinados parâmetros químicos e físicos, sendo alguns deles diretamente relacionados à sua composição em ésteres. Nesse contexto, é importante se obter informação sobre o perfil dos ésteres no biodiesel, e a espectrometria de massas, com infusão direta da amostra na fonte de ionização por eletrospray (ESI-EM), pode fornecer esses perfis de forma direta e rápida. Portanto, o objetivo dessa tese é propor a utilização dessa técnica para, simultaneamente, quantificar as concentrações dos éster e predizer duas propriedades físicas como, a viscosidade cinemática e massa especifica, utilizando ferramentas estatísticas e quimiométricas para análise dos dados. Os parâmetros da fonte ESI tiveram que ser previamente estudados e fixados, devido à diferença do comportamento de ionização dos ésteres. Uma análise exploratória envolvendo diversas matérias primas do biodisel foi realizada para avliação das semelhanças e diferenças entre as amostras, além de verificação de outliers, e tendências a formação de agrupamentos por meio da técnica de análise de componentes principais (PCA), e assim, servirem de base para escolha e preparo das amostras utilizadas nos estudos. No estudo de predição das propriedades físicas foram criados modelos utilizando Regressão Linear por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), e Regressão Linear Múltipla Multivariada (RLMM), onde esse ultimo apresentou melhor desempenho, com R^2 = 0,9908, para viscosidade cinemática e R^2 = 0,9415 para massa específica. No estudo de quantificação dos ésteres metílicos, aplicou-se o conceito de eficiência de ionização relativa (EIR), de incerteza de medição, e comparação com métodos de referência por cromatografia gasosa, e os resultados indicaram uma concordância estatística entre os métodos analíticos na medição de todas as amostras de biodiesel utilizadas.

ABSTRACT

Leal, Rodrigo Vivarelli Poggi, Use of electrospray mass spectrometry in biodiesel analysis for prediction of physic properties, and fatty acid methyl esters quantification. Rio de janeiro 2017. Tese (Doutorado do Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Biodiesel is a biofuel that can be obtained from vegetable oil by transesterification reaction, with fatty acids methyl esters (FAME) as main products. The quality control of biodiesel establishes methodologies and limits for chemical and physical parameters, some of them are directly related to their composition in esters. In this context, it is important to know the ester profile in biodiesel, and the electrospray mass spectrometry, with direct infusion of the sample (ESI-EM), can provide these profiles directly and quickly. Therefore, the purpose of this work is use this technique to simultaneously provide information about esters profile, quantify their concentrations and predict two physical properties, such as viscosity and density, using statistical and chemometric tools to achieve this goal. The ESI parameters had to be studied and fixed in advance due to the ionization difference of the esters. An exploratory analysis involving several biodiesel raw materials was carried out to assess the similarities and differences between the samples, as well as the verification of outliers and the tendency of grouping, that was verified using principal components analysis (PCA) technique, thus a basis for the sampling used in the studies was formed. The prediction of physical properties models were created by using Partial Least Squares Regression (PLSR) and Multiple Multivariate Linear Regression (MMLR), which presented better performance, with $R^2 = 0.9908$, for viscosity and $R^2 = 0.9415$ for density. The quantitative study of FAME was used the concept of relative ionization efficiency (EIR), uncertainty in measurement, and comparison with reference methods by gas chromatography, and the results indicated a statistical agreement between the analytical methods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| Figura 1 | Transesterificação em três etapas: (i) reação do triacilglicerol; (ii) reação do diacilglicerol; (iii) reação do monoacilglicerol. | 13 |
|-----------|--|----|
| Figura 2 | Esquema geral de uma análise com espectrômetro de massa. | 15 |
| Figura 3 | Esquema da formação do <i>spray</i> na fonte ESI. | 16 |
| Figura 4 | Representação dos modelos propostos para formação de íons no ESI. | 17 |
| Figura 5 | Espectrômetro de massa Waters Xevo™ TQ. | 21 |
| Figura 6 | Espectro de massa de padrões de ésteres metílicos, com e sem adição de solução de NaCl. | 24 |
| Figura 7 | Espectros de massa: (A) Biodiesel de soja no modo ESI (+); (B) Óleo de soja no modo ESI (-); (C) Óleo de soja no modo ESI (+). | 24 |
| Figura 8 | Espectros de massa de biodiesel de babaçu nas temperaturas de dessolvatação. (A) 50 °C e (B) 300 °C | 27 |
| Figura 9 | Variação do espectro de massa de acordo com o aumento da tensão do cone de amostragem para o C16:0. | 28 |
| Figura 10 | Influência da variação do potencial de cone na detecção dos dímeros $[2M+Na]^{\dagger}$ de ésteres metílicos insaturados (vermelho) e saturados (preto). | 29 |
| Figura 11 | Influência da variação do potencial de cone na detecção do dímero [2M+Na] ⁺ de ésteres metílicos saturados. | 30 |
| Figura 12 | Influência da variação do potencial de cone na detecção do dímero [2M+Na] ⁺ a partir de ésteres metílicos insaturados. | 31 |
| Figura 13 | Influência da variação do potencial do cone na detecção do éster C18:0 e seu respectivo dímero. | 32 |
| Figura 14 | Amostras de óleos vegetais. | 34 |
| Figura 15 | Variação das intensidades médias dos ésteres metílicos em cada amostra de biodiesel. | 35 |
| Figura 16 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de algodão. | 36 |
| Figura 17 | Variabilidade das injeções nas replicatas de algodão. | 37 |
| Figura 18 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de andiroba. | 37 |
| Figura 19 | Variabilidade das injeções nas replicatas de andiroba. | 38 |

| Figura 20 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de babaçu. | 38 |
|-----------|---|----|
| Figura 21 | Variabilidade das injeções nas replicatas de babaçu. | 39 |
| Figura 22 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de canola. | 39 |
| Figura 23 | Variabilidade das injeções nas replicatas de canola. | 40 |
| Figura 24 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de de coco. | 40 |
| Figura 25 | Variabilidade das injeções nas replicatas de coco. | 41 |
| Figura 26 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de dendê. | 41 |
| Figura 27 | Variabilidade das injeções nas replicatas de dendê. | 42 |
| Figura 28 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de gergelim. | 42 |
| Figura 29 | Variabilidade das injeções nas replicatas de gergelim. | 43 |
| Figura 30 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de girassol. | 43 |
| Figura 31 | Variabilidade das injeções nas replicatas de girassol. | 44 |
| Figura 32 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de mamona. | 44 |
| Figura 33 | Variabilidade das injeções nas replicatas de mamona. | 45 |
| Figura 34 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de milho. | 45 |
| Figura 35 | Variabilidade das injeções nas replicatas de milho. | 46 |
| Figura 36 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de palmiste. | 46 |
| Figura 37 | Variabilidade das injeções nas replicatas de palmiste. | 47 |
| Figura 38 | Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de soja. | 47 |
| Figura 39 | Variabilidade das injeções nas replicatas de soja. | 48 |
| Figura 40 | Gráfico de PCA para as origens de biodiesel. | 49 |
| Figura 41 | Gráfico de PCA para as origens de biodiesel, retirada a mamona e os <i>outliers</i> . | 51 |
| Figura 42 | Gráfico de PCA para as classes dos saturados, mono-insaturados e poli-insaturados. | 52 |
| Figura 43 | Gráficos de caixa para avaliação da variabilidade das intensidades. | 57 |
| Figura 44 | Representação gráfica mista: matriz de correlação e mapa de calor. | 58 |

| Figura 45 | Valores médios RMSEP e R ² para o modelo PLSR. | 61 |
|-----------|---|----|
| Figura 46 | Gráficos de diagnósticos. | 63 |
| Figura 47 | Gráficos de valores observados versus valores preditos. | 64 |
| Figura 48 | Diagramas de Ishikawa: a) fontes de incerteza para eficiência de ionização relativa e b) fontes de incerteza para concentração. | 71 |
| Figura 49 | Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de soja. | 72 |
| Figura 50 | Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de canola. | 73 |
| Figura 51 | Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de coco. | 73 |
| Figura 52 | Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de crâmbe. | 74 |
| Figura 53 | Comparação das concentrações padronizadas e suas incertezas para ESI-EM, CG-EM e CG-FID nas quatro amostras de biodiesel. | 76 |
| Figura 54 | Gráficos de densidade usando a função Kernel gaussiana | 77 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 | Estatística descritiva para variáveis alvo (Y) e variáveis regressoras (X). | 56 |
|-----------|--|----|
| Tabela 2 | Teste de hipóteses para todos os parâmetros do modelo RLMM. | 59 |
| Tabela 3 | Teste de hipóteses para os parâmetros significativos do modelo RLMM. | 60 |
| Tabela 4 | Coeficientes de significância estimados para modelo RLMM. | 60 |
| Tabela 5 | Coeficientes estimados para o modelo PLSR com duas componentes. | 62 |
| Tabela 6 | Origem do biodiesel e seus principais ésteres metílicos. | 66 |
| Tabela 7 | Padrões de ésteres metílicos e suas respectivas EIR com as incertezas. | 72 |
| Tabela 8 | Concentrações obtidas pelos métodos ESI-EM, GC-EM e GC-DIC, com suas respectivas incertezas. | 75 |
| Tabela 9 | Concentrações padronizadas pelos métodos ESI-EM, GC-EM e GC-DIC, com suas respectivas incertezas padronizadas. | 75 |
| Tabela 10 | p-valor Kruskal-Wallis e Fligner-Killeen para cada biodiesel. | 78 |

LISTA DE SIGLAS

| ANP | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
|---------|---|
| CG-EM | Cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas (do Inglês: <i>Gas</i> Chromatography - Mass Spectrometry, GC-MS) |
| CG-DIC | Cromatógrafo à gás com detector de Ionização em chama (do Inglês: <i>Gas</i> Chromatography - Flame Ionization Detector, GC-FID) |
| ESI | Ionização por Eletrospray (do Ingês: Electrospray Ionization) |
| ESI (+) | Ionização por Eletrospray no modo positivo |
| ESI (-) | Ionização por Eletrospray no modo negativo |
| ESI-EM | Espectrometro de massas com fonte de ionização por eletrospray (do inglês: Electrospray Ionization - Mass Spectrometer, ESI-MS) |
| MCR | Modelo de carga residual |
| MDI | Modelo de dessorção de íons |
| EI | Eficiência de Ionização |
| EIR | Eficiência de Ionização Relativa |
| РСА | Análise de Componentes Principais (do Inglês: Principal Components Analysis, PCA) |
| RLMM | Regressão Linear Múltipla Multivariada (do Inglês: <i>Multiple Multivariate Linear</i> <i>Regression, MMLR</i>) |
| PLSR | Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (do Inglês: <i>Partial least squares regression, PLSR</i>) |
| ISO | Organização Internacional de Normalização (do inglês: International Organization for Standardization, ISO) |

SUMARIO

| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
|-----|---|----|
| 1.1 | ESPECTROMETRIA DE MASSA | 14 |
| 1.2 | ANÁLISE MULTIVARIADA | 17 |
| 2 | OBJETIVOS | 20 |
| 2.1 | GERAL | 20 |
| 2.2 | ESPECÍFICOS | 20 |
| 3 | INSTUMENTOS | 21 |
| 3.1 | ESPECTRÔMETRO DE MASSA COM ELETROSPRAY (ESI-EM) | 21 |
| 3.2 | VISCOSÍMETRO | 21 |
| 3.3 | CROMATÓGRAFOS À GAS (CG) | 21 |
| 4 | SÍNTESE E PREPARO DE AMOSTRAS | 22 |
| 4.1 | SÍNTESE DE BIODIESEL | 22 |
| 4.2 | PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE POR ESI-EM | 23 |
| 4.3 | PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE NO CG-EM E CG-DIC | 25 |
| 5 | FATORES DE INFLUENCIA DA FONTE ESI | 26 |
| 5.1 | TEMPERATURA DO GÁS DE DESSOLVATAÇÃO | 26 |
| 5.2 | TENSÃO DO CONE DE AMOSTRAGEM | 27 |
| 6 | PARÂMETROS INSTRUMENTAIS | 33 |
| 6.1 | PARÂMETROS ESI | 33 |
| 6.2 | PARÂMETROS CG-EM e CG-DIC | 33 |
| 7 | ANÁLISE EXPLORATÓRIA DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL | 34 |
| 8 | PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE E MASSA ESPECÍFICA DO BIODIESEL | 53 |

| 8.1 | METODOLOGIA | 53 |
|----------|--|-----|
| 8.1.1 | Regressão Linear Múltipla Multivariada | 54 |
| 8.1.2 | Regressão por Mínimos Quadrados Parciais | 54 |
| 8.2 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 57 |
| | | |
| 9 | QUANTIFICAÇÃO DE ESTERES METÍLICOS POR ESI-EM | 66 |
| 9.1 | METODOLOGIA | 66 |
| 9.1.1 | Eficiência de ionização relativa | 66 |
| 9.1.2 | Estimativa das incertezas de medição por ESI-EM | 67 |
| 9.1.3 | Padronização dos dados de concentração | 68 |
| 9.1.4 | Densidade Kernel | 69 |
| 9.1.5 | Teste de Kruskal-Wallis | 69 |
| 9.1.6 | Teste de Fligner-Killeen | 70 |
| 9.2 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 70 |
| 10 | CONCLUSÕES | 79 |
| 11 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |
| ANEXO 1 | ANÁLISE EXPLORATÓRIA – DADOS ORIGINAIS | 87 |
| ANEXO 2 | ANÁLISE EXPLORATÓRIA - SCRIPT SOFTWARE R | 92 |
| ANEXO 3 | ESTUDO DE PREDIÇÃO - VARIÁVEIS INDEPENDENTES | 96 |
| ANEXO 4 | ESTUDO DE PREDIÇÃO - VARIÁVEIS DEPENDENTES | 99 |
| ANEXO 5 | ESTUDO DE PREDIÇÃO - SCRIPT SOFTWARE R | 102 |
| ANEXO 6 | ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO - SCRIPT SOFTWARE R | 109 |
| ANEXO 7 | ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO – INCERTEZA DA EIR | 113 |
| ANEXO 8 | ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO – INCERTEZAS FINAIS | 117 |
| ANEXO 9 | ARTIGO ESTUDO DE PREDIÇÃO – ENERGY & FUELS | 124 |
| ANEXO 10 | ARTIGO ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO <i>– ANALYTICAL METHODS</i> | 125 |

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis renováveis como o biodiesel é estrategicamente importante para um país apoiar o desenvolvimento de sua economia, minimizando dependência externa, além de ganhos ambientais e sociais. Pesquisas para utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia vem crescendo devido a exigências associadas às emissões de gases, bem como incentivo ao desenvolvimento sustentável. O uso de biodiesel no Brasil é regulado por lei, sendo obrigatória sua mistura com diesel comercial.¹

A produção de biodiesel baseia-se no processo de transesterificação de mono, di e triacilgliceróis presentes nas matérias-primas de fontes renováveis, principalmente óleos vegetais, podendo também ser utilizadas outras matérias-primas, contendo ácidos graxos. Segundo o boletim mensal do biodiesel de fevereiro de 2017, fornecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)², no Brasil a distribuição das fontes do biodiesel em janeiro desse ano foi: 64,84% óleo de soja, 15,50% gordura bovina, 10,73% outros materiais graxos, 3,73% gordura de porco, 2,65% (óleo de algodão, óleo de fritura, gordura de frango e óleo de canola), 2,55% óleo de palma. A produção mundial de biodiesel varia de acordo com a realidade de cada país.

A reação de transesterificação, Figura 1, ocorre na presença de um catalisador, usualmente uma base, e de álcool, geralmente metanol como reagente.³



Figura 1. Transesterificação em três etapas: (i) reação do triacilglicerol; (ii) reação do diacilglicerol; (iii) reação do monoacilglicerol.⁴

Três reações reversíveis, partindo dos triacilgliceróis (TAG), ocorrem formando diacilgliceróis (DAG) e monoacilgliceróis (MAG) como intermediários. Portanto, o biodiesel puro é uma mistura de diferentes ésteres metílicos de ácidos graxos. A princípio, a reação é reversível, entretanto, o glicerol formado é praticamente insolúvel no biodiesel, reduzindo fortemente a extensão da reação inversa.

O biodiesel possui uma série de parâmetros químicos e físico-químicos de qualidade estabelecidos na legislação, onde são atribuídos limites e metodologias para cada um deles. Dentre os requisitos relacionados à composição química do biodiesel está a determinação do total de ésteres, cuja importância está associada à pureza da amostra, pois indica a presença de substâncias que não são os ésteres de ácidos graxos, como por exemplo, a matéria-prima não transesterificada e outros compostos insaponificáveis. Trata-se, portanto, de uma medição da qualidade do biodiesel e do processo de produção.⁵

Uma boa compreensão do perfil dos ésteres na composição do biodiesel pode inferir algumas informações sobre propriedades físicas e químicas, tais como: massa específica, viscosidade cinemática, índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio e estabilidade oxidativa. As técnicas analíticas recomendados para determinação desses perfis de ésteres, são por meio da quantificação de suas concentrações utilizando cromatógrafos à gás, seja acoplados com espectrômetro de massa (CG-EM), seja acoplado com detector de ionização em chama (CG-DIC).⁶

O desenvolvimento de métodos analíticos, associados às técnicas estatísticas, permite inferir mais precisamente informações sobre as amostras. Neste contexto, podemos considerar uma técnica com grande potencial analítico, a Espectrometria de Massa com fonte de Ionização por Eletrospray (ESI-EM). Essa técnica, utilizando infusão direta da amostra na fonte, tornou-se cada vez mais comum para identificação de perfis químicos e marcadores naturais em diversas matrizes,^{7–14} além da identificação de adulterantes e misturas de matrizes.^{15–17}.

1.1 Espectrometria de massa

O princípio da espectrometria de massa parte da formação de íons em fase gasosa por diferentes fontes de ionização, os quais são separados de acordo com suas razões massa/carga (m/z) em diferentes tipos de analisadores, e então detectados proporcionalmente às suas abundâncias. Uma representação geral da técnica é mostrada na Figura 2.



Figura 2. Esquema geral de uma análise com espectrômetro de massa.

A lonização por eletrospray (ESI) é uma das fontes existentes e baseia-se na ionização do analito à pressão atmosférica e na transferência dos íons formados para o ambiente de alto vácuo onde se encontram os analisadores de massa. É considerada uma técnica de ionização suave, uma vez que os íons gerados possuem baixa energia interna¹⁸ e sua principal aplicação é com analitos termicamente lábeis e não voláteis, mantendo o íon sem sofrer fragmentação na fonte¹⁹, sendo essa condição associada ao ajuste dos parâmetros da fonte.

Portanto, nos espectros de massa pode-se observar pequena ou nenhuma fragmentação, produzindo assim íons moleculares protonados ou desprotonados, bem como adutos com diferentes íons, como por exemplo o sódio, formando [M+Na]⁺. Não existe uma forma de se determinar até que ponto um composto forma aduto de sódio em ESI, pois depende da estrutura molecular e das condições de ionização, mas observou-se que a interação entre o cátion de sódio e uma molécula neutra na fase gasosa é de natureza eletrostática.²⁰

Na fonte ESI, o *spray* é produzido pela aplicação de um forte campo elétrico a uma solução contendo o analito, que passa através de um capilar. Esse campo elétrico é obtido aplicando-se uma diferença de potencial entre o capilar e um contra-eletrodo. Existem dois modos de ionização no eletrospray, positivo ESI (+) e negativo ESI (-), cuja aplicação depende da natureza química da molécula a ser analisada. No caso do biodiesel, os ésteres metílicos são detectados utilizando o modo positivo, pois possuem tendência à protonação ou complexação com cátions, já os ácidos graxos livres, utilizando o negativo, pois possuem tendência à desprotonação.

A Figura 3 mostra um esquema de formação do *spray* no modo positivo, onde os íons positivos migram para superfície do líquido na ponta capilar, enquanto os íons negativos são conduzidos para o interior. A repulsão dos íons positivos na superfície, junto com a atração do campo elétrico sobre os mesmos, superam a tensão superficial do líquido, expandindo em um cone (cone de *Taylor*), cuja extremidade, que apresenta menor estabilidade, alonga-se num filamento que se divide em gotas individuais carregadas.²¹



Figura 3. Esquema da formação do spray na fonte ESI.²²

Dois mecanismos são propostos para a formação dos íons em fase gasosa,²³ sendo um por Malcolm Dole, que é o modelo de carga residual (MCR) e o outro proposto por Iribarne e Thomson, que é o modelo de dessorção de íons (MDI).

No MCR, a evaporação de moléculas de solventes a partir de uma gota carregada diminui de forma constante o seu tamanho, aumentando assim a sua densidade de carga superficial. A gota continua a diminuir até atingir o limite de Rayleigh onde, a repulsão Coulômbica devido às cargas se sobrepõe à tensão superficial, e a instabilidade resultante provoca o rompimento da gota inicial gerando gotas menores. O processo se repete até que resta somente uma molécula do analito, que retém parte da carga da gota para se tornar um íon à medida que as últimas moléculas de solvente evaporam.

No MDI, ocorre um aumento da densidade superficial de carga devido a evaporação do solvente, criando um campo elétrico que supera as forças de solvatação dos íons antes de

exceder a tensão superficial do solvente, resultando a ejeção do íon antes da explosão coulômbica. A Figura 4 mostra a comparação entre os dois mecanismos.



Figura 4. Representação dos modelos propostos para formação de íons no ESI.

Uma característica importante a se considerar no eletrospray é a diferença de ionização entre as moléculas, o que leva a diferentes sensibilidades com relação aos analitos, sendo considerado um fator essencial quando o foco de estudo é a quantificação. Para avaliar esse comportamento deve ser aplicado o conceito de Eficiência de Ionização (EI), onde alguns fatores de influencia podem ser atribuídos, como: desenho da fonte ESI, tensões na fonte e sistema de transporte de íons, composição do solvente, vazão volumétrica e temperatura do gás de nebulização.²⁴ Na tese, o estudo de quantificação de ésteres metílicos no biodiesel por ESI-EM foi realizado baseado no conceito de EI aplicado às intensidades absolutas dos ésteres metílicos.

1.2 Análise multivariada

Os espectros de massa das amostras de biodiesel obtidos pela técnica ESI-EM fornecem informações das intensidades (ou abundâncias) dos íons dos ésteres que os compõe. Pelo fato das amostras serem formadas por diferentes ésteres, forma-se um conjunto de informações relevantes para avaliação desses dados, se tornando variáveis no ponto de vista estatístico. Uma análise multivariada dos dados nos fornece mais informações a respeito da investigação sobre o comportamento de amostras do que a univariada, e na química, a aplicação de métodos estatísticos multivariados é denominada quimiometria.

O desenvolvimento da quimiometria está fortemente relacionado à utilização dos computadores na área de química.²⁵ A Sociedade Internacional de Quimiometria a define como a ciência relacionada às medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos. Outra definição está direcionada aos principais objetivos da quimiometria,²⁶ sendo uma disciplina que usa matemática, estatística e lógica formal para projetar ou selecionar procedimentos experimentais ideais; fornecer a máxima informação química relevante pela análise dos dados; e obter conhecimento sobre sistemas químicos.

As técnicas quimiométricas se dividem em: não supervisionadas, denominados também de métodos de análise exploratória, que são usados apenas para examinar similaridades ou diferenças entre amostras, bem como para identificar a formação de padrões no espaço multidimensional; e supervisionadas, que são usadas para prever se uma amostra desconhecida pertence a uma classe, por meio da formação de conjuntos de dados para calibração, validação e predição, nesse caso a informação está disponível sobre a que classes pertencem os objetos e é usada na construção do modelo.

Portanto, com base nos dados obtidos pela técnica ESI-EM, associados aos conceitos de quimiometria por técnicas supervisionadas, pôde-se desenvolver o estudo de predição, criando modelos e estabelecendo metodologias apropriadas voltadas para aplicação em biodiesel.

As técnicas supervisionadas utilizadas para predição foram: Regressão Linear Múltipla Multivariada (RLMM); e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR). Como se trata de um aprendizado de máquina denominado supervisionado, na qual há o conhecimento "a priori" de características das amostras, primeiramente divide-se o conjunto original de dados em dois grupos, em que o primeiro, denominado de treinamento, será usado para estimar o modelo de regressão, tendo como base as variáveis de resposta, e o segundo grupo, denominado de teste (ou validação), que será usado para avaliar o poder preditivo do modelo estimado.²⁷

Na literatura há modelos para predição de algumas propriedades do biodiesel, tais como: utilização da espectroscopia de fluorescência para predizer a viscosidade cinemática e a massa específica de misturas de biodiesel/diesel usando o PLSR;²⁸ aplicação da Rede Neural Artificial (RNA) para predição da viscosidade cinemática do biodiesel com os dados de frações mássicas de ésteres metílicos;²⁹ aplicação da análise de regressão para correlação da

composição de ésteres metílicos no biodiesel, coletados da literatura, com o número de cetano.³⁰

A modelagem com técnicas supervisionadas também podem ser utilizadas para agrupamento de amostras em classes. Alguns modelos de classificação de amostras, para reconhecimento de padrões na composição dos analitos, podem ser encontrados na literatura.^{31,32}

Para modelos discriminantes aplicados em dados de biodiesel, podemos citar: classificação via espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), utilizando k-vizinhos mais próximos (kNN), máquina de vetores suporte (SVM), análise discriminante regularizada (RDA) e a análise discriminante com mínimos quadrados parciais (PLS-DA);³³ classificação de espectros NIR de misturas de biodiesel de três diferentes fontes (amendoim, milho e canola), caracterizadas por ESI;³⁴ emprego da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H-NMR); além da análise de componentes principais (PCA) para discriminar misturas de biodiesel de seis diferentes matérias-primas de biodiesel: algodão, amendoim, rícino, pinhão e sebo;³⁵ utilização do PLS-DA para classificar amostras de biodiesel provenientes de girassol, canola, milho, soja, palma, amendoim e origem desconhecida.³⁶ Outros estudos de classificação mostram a diversidade de modelos quimiométricos que podem ser encontrados.³⁷⁻⁴¹

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver método utilizando a espectrometria de massa com ionização por eletrospray (ESI-EM), capaz de predizer propriedades físicas relacionadas à composição do biodiesel e quantificar os ésteres metílicos de ácidos graxos que os compõem.

2.2 Específicos

- ✓ Avaliar os fatores de influência da fonte ESI para análise de biodiesel por ESI-EM.
- ✓ Realizar análise exploratória de amostras de biodiesel.
- Construir modelo de correlação da composição do biodiesel com a viscosidade cinemática e com a massa específica.
- ✓ Quantificar as concentrações dos ésteres metílicos no biodiesel.

20

3 INSTUMENTOS

3.1 Espectrômetro de massa com eletrospray (ESI-EM)

O instrumento utilizado foi o Waters Xevo[™] TQ MS, Figura 5, equipado com uma fonte eletrospray (ESI), ajustada para o modo positivo ESI (+) e com analisadores quadrupolo em tandem. O modo de injeção da amostra na fonte foi por infusão direta.



Figura 5. Espectrômetro de massa Waters Xevo™ TQ.

3.2 Viscosímetro

As medições da massa específica e viscosidade cinemática do biodiesel foram realizadas a 40 °C utilizando o viscosímetro digital Anton-Paar Stabinger, modelo SVM 3000, e metodologia de acordo com a norma NBR 15983.⁴²

3.3 Cromatógrafos à gás (CG)

A quantificação da concentração dos ésteres foram realizadas em cromatógrafos a gás Agilent, modelo 6890N, acoplado a um espectrômetro de massa Agilent, modelo 5975B, equipado com um injetor *split/splitless* e em um cromatógrafo a gás Agilent, modelo 6890N, com detector de ionização em chama, equipado com um injetor *split/splitless*.

4 SÍNTESE E PREPARO DE AMOSTRAS

A primeira etapa dos estudos foi sintetizar os biodieseis a partir dos óleos vegetais, sejam refinados ou brutos. Em seguida, foram definidas as condições mais apropriadas de preparo das amostras para realização dos ensaios no ESI-MS.

4.1 Síntese de biodiesel

As sínteses foram realizadas pelo processo de transesterificação de triacilgliceróis presentes nos óleos vegetais. O agente transesterificante utilizado foi uma solução de hidróxido de potássio (0,5 mol·L⁻¹) em metanol anidro; o agente esterificante para os ácidos graxos livres foi uma solução composta de 20,0 g de cloreto de amônio, 600,0 mL de metanol anidro, e 30,0 mL de H₂SO₄ concentrado;⁴³ para evitar emulsão, foi utilizada solução aquosa saturada de NaCl; o agente de extração do biodiesel utilizado foi o hexano.

Para o estudo de predição, em que maiores quantidades foram necessárias para análise no viscosímetro, a cada 100,0 mL de óleo vegetal foram adicionados 300,0 mL de solução metanólica de KOH com agitação durante 10 min. a 60 °C. Após arrefecimento, adicionou-se 150,0 mL de agente de esterificação, com agitação por mais 10 min. a 60 °C. Em seguida a mistura resultante foi transferida para funil de separação e adicionados 150,0 mL da solução saturada de NaCl e 200,0 mL de hexano. Após a separação de fases, a parte superior com hexano foi removida e evaporada em rotaevaporador, obtendo-se assim o biodiesel.

Para a análise exploratória e estudo de quantificação, apenas as massas necessárias para análise no ESI-EM foram sintetizadas, portanto partindo-se de 300,0 mg de óleo, aos quais foram adicionados 12,0 mL do agente transesterificante, com agitação, durante 10 min a 60 °C. Após arrefecimento, foram adicionados 15,0 mL de solução de agente de esterificação, com agitação durante 10 min a 60 °C. Em seguida, foram adicionados então 12,0 mL do anti-emulsificante e 15,0 mL de hexano para a extração do biodiesel. Após a separação das fases, a fase orgânica foi removida e o hexano evaporado.

22

4.2 Preparo das amostras para análise por ESI-EM

Em todo texto da tese, os ésteres metílicos serão denotados de acordo com a representação geral Cn:dl, onde Cn é o número de átomos de carbono ligados à função ácido carboxílico no éster; dl é o número de ligações duplas presentes na cadeia de ácido carboxílico. No caso do biodiesel de mamona, que é composto predominantemente por ricinoleato de metila, a representação foi acrescentada do grupamento hidroxila, sendo assim representado C18:1:OH.

Para se gerar sinais dos ésteres com intensidades satisfatórias no modo ESI (+), foi necessária a realização de diluição em duas etapas.

Para os estudos de predição e análise exploratória, na primeira diluição foi adicionado 1,0 mL de tolueno a um volume de 10,0 a 30,0 μ L de biodiesel; na segunda, foi retirada uma alíquota de 10,0 μ L da primeira solução e adicionado 1,0 mL de solução de ácido fórmico em metanol (0,1%), usualmente utilizado para análises em modo de ionização em modo positivo ESI (+).

Para o estudo de quantificação, além das amostras de biodiesel, também foram preparados os padrões de ésteres metílicos da Sigma-Aldrich[®] (C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3; C22:0, C22:1 e C19:0) e utilizados 3,0 a 5,0 μL das amostras solubilizadas em 1,5 mL de tolueno na primeira etapa, em seguida, o volume de 1,0 a 5,0 μL destas soluções foram solubilizados em 1,5 a 4,0 mL de solução de ácido fórmico em metanol (0,1%).

Em todos os frascos foram adicionados, ao final da segunda diluição, 5,0 a 10,0 μ L de solução de NaCl (0,1 mol·L⁻¹), para induzir os ésteres a adutos de sódio [M+Na]⁺, eliminando assim as outras possíveis formas dos íons de ésteres metílicos, por exemplo, moléculas protonadas [M+H]⁺ e adutos com outros cátions. Essa condição pode ser verificada no exemplo da Figura 6, onde foi analisada uma mistura de padrões de ésteres metílicos: palmitato de metila (C16:0), linolenato de metila (C18:3) e decosenoato de metila (C22:1).



Figura 6. Espectro de massa de padrões de ésteres metílicos, com e sem adição de solução de NaCl.

Como pode ser observado, sem a adição de solução de NaCl se evidencia formação de mais de um íon do mesmo éster, o que não é de interesse para os estudos da tese, já com adição da solução de NaCl, formam-se apenas adutos de sódio.

O modo de ionização, ESI (+) ou ESI (-) pode ser selecionado de acordo com interesse sobre qual analito se deseja analisar. A Figura 7 mostra essa diferença do modo de ionização do ESI.



Figura 7. Espectros de massa: (A) Biodiesel de soja no modo ESI (+); (B) Óleo de soja no modo ESI (-); (C) Óleo de soja no modo ESI (+).

Pode-se observar em (A) o biodiesel de soja no modo positivo, em que foram detectados os ésteres metílicos, com o linoleato de metila o de maior abundância; a análise do óleo de soja no modo negativo (B), observa-se a detecção dos ácidos graxos livres, sendo o ácido linoleico o pico majoritário; e em (C), a análise do óleo de soja, também no modo positivo, evidenciou as regiões dos triacilgliceróis e diacilgliceróis, sendo o triacilglicerol em maior abundância a trilinoleína. Todos os íons estão na forma de adutos de sódio.

4.3 Preparo das amostras para análise no CG-EM e CG-DIC

Foram preparadas gravimetricamente soluções estoque dos padrões de ésteres metílicos em tolueno a uma concentração de aproximadamente 1,9 g·kg⁻¹. Preparou-se então uma curva analítica partindo da solução estoque diluída com tolueno, cobrindo cinco níveis de concentração no intervalo de (0,1-1,3 g·kg⁻¹).

Uma vez que o biodiesel tem concentrações diferentes de cada éster, cada amostra foi feita em cinco concentrações diferentes em tolueno, para assegurar que cada éster está dentro da faixa de sua respectiva curva analítica. Após o cálculo da concentração a partir da curva analítica destas soluções diluídas, o fator de diluição foi utilizado para obter a concentração final.

5 FATORES DE INFLUENCIA DA FONTE ESI

A necessidade de se verificar a influência dos parâmetros da fonte ESI com relação resultados de intensidade obtidos, tornou-se essencial para a confiabilidade dos estudos, portanto suas avaliações formaram a base para definição das melhores condições de análise a serem fixadas.

Dentre os parâmetros que mais influenciaram significativamente nos espectros gerados, portanto requerendo uma avaliação mais criteriosa, estão: temperatura do gás de dessolvatação, e tensão do cone de amostragem.

Outros parâmetros que também podem ser alterados, porém sem modificação significativa dos espectros, portanto sem necessidade de maiores detalhamentos, são: tensão do capilar, temperatura da fonte, vazão volumétrica do gás de dessolvatação.

Um parâmetro que não é da fonte ESI, porém altera significativamente o perfil do espectro, é a tensão de colisão, portanto deve ser ajustado para não ocorrer fragmentação dos íons.

5.1 Temperatura do gás de dessolvatação

A temperatura do gás de dessolvatação ou nebulização (N_2) foi avaliada por meio de sua variação, desde 50 °C até 300 °C, mostrando-se muito significativa quanto a determinação de um adequado perfil do biodiesel.

Para a avaliação desse parâmetro foi utilizado biodiesel de babaçu por possuir, além de ésteres insaturados, também uma presença bem elevada de ésteres saturados, e assim poder se verificar o comportamento de éstres com diferentes naturezas químicas. A Figura 8 mostra a variação do perfil deste biodiesel com o aumento da temperatura.

Ocorreu nitidamente a alteração das intensidades relativas dos ésteres metílicos, formando *clusters* correspondentes aos produtos de oxidação, seja pelo acréscimo de um, dois ou três átomos de oxigênio nos íons, resultando no decréscimo das intensidades dos ésteres metílicos, independente da sua natureza química, portanto todas as análises foram realizada na temperatura de 50 °C.

26



Figura 8. Espectros de massa de biodiesel de babaçu nas temperaturas de dessolvatação. (A) 50 °C e (B) 300 °C.

5.2 Tensão do cone de amostragem

A tensão do cone de amostragem é um parâmetro que também influencia diretamente as intensidades dos ésteres no biodiesel, sua variação influi tanto na quantidade de íons detectados quanto na formação de agregados de ésteres metílicos, dessa forma um estudo mais aprofundado desse parâmetro foi realizado.

O aquecimento no processo de ionização é importante para levar a uma dessolvatação eficiente,⁴⁴ em alguns casos, o arrefecimento causado pela expansão adiabática do solvente favorece o aparecimento de agregados iônicos. A formação de tais agregados na fase gasosa provoca uma diminuição da entropia e deve ser exotérmica. Existem três mecanismos principais em que os agregados perdem energia interna: colisão, evaporação, ou radiação.¹⁸ No caso de adutos de sódio, além de [M+Na]⁺ é possível a formação de multímeros, tais como, [2M+Na]⁺ e [3M+Na]⁺.

Com o propósito de assegurar maior variedade de estruturas (tamanho da cadeia, insaturação, grupo funcional), foram utilizados diferentes padrões de ésteres metílicos: C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C18:1:OH, C19:0, C22:0, C22:1.

Como o objetivo deste estudo foi de avaliar a influência da tensão do cone de amostragem em diferentes ésteres, este parâmetro foi alterado para cada amostra, e o número de pontos analisados dependeu da natureza das amostras, pelo menos em cinco pontos entre 10,0 V e 50,0 V.

Foi verificado uma clara variação no espectro de massa dos ésteres após a alteração da tensão do cone de amostragem, como mostrado no exemplo para o C16:0, também na forma de aduto de sódio, conforme a Figura 9.





O pico 293 *m/z*, corresponde ao $[M+Na]^+$ do éster metílico C16:0, e 563 *m/z* e 834 *m/z* ao seu dímero e trímero, respectivamente. Pode-se notar que, com tensão menor, a espécie predominante é o dímero, e um *cluster* de trímeros também foi detectado. Quando a tensão do cone aumenta, o pico do éster torna-se mais intenso e predominante, enquanto os agregados ficam muito baixos ou não são detectados.

Esse comportamento ocorreu em todas as amostras de ésteres analisadas e indica que, antes das amostras serem submetidas a um campo elétrico, há uma tendência natural para se formar os agregados devido às interações intermoleculares, e a aplicação de um potencial elevado de cone resulta em uma ruptura dessas interações intermoleculares.

A diferença entre os compostos, quanto às proporções de *clusters* formados, deve-se aos aspectos estereoquímicos. Para verificar esse comportamento, o mesmo procedimento foi realizado em ésteres que possuem cadeias de diferentes tamanhos, número de insaturações e grupos funcionais, e assim, determinar qual potencial de cone é requerido para detectar apenas os adutos de interesse (ésteres metílicos).

Para se obter uma melhor interpretação, os três gráficos a seguir mostram a correlação entre a porcentagem de dímeros e a tensão do cone. Na Figura 10, todos os ésteres estudados foram comparados.





Em geral, os ésteres saturados apresentam maior tendência para formar *clusters*, considerando a dimerização com um íon Na⁺, o que pode ser explicado pela geometria das cadeias, já que os ésteres metílicos saturados são sempre lineares, ao contrário dos ésteres insaturados, o que fornece uma maior interação entre eles. Na Figura 11, foram comparados somente os ésteres saturados.





Considerando apenas os ésteres saturados, pode-se notar que a porcentagem de dímero diminui enquanto o potencial de cone aumenta. Cadeias maiores de ácidos graxos tendem a conduzir maior formação de dímeros do que as menores, mas até certo ponto, em que esta tendência é alterada por algum fator desconhecido em tensões menores de cone.

Na Figura 12, diferentes ésteres insaturados foram comparados, incluindo ricinoleato de metila (C18:1:OH) que possui um grupo funcional hidroxila e uma ligação dupla.

Portanto, considerando-se apenas os ésteres insaturados, em geral a porcentagem de dímeros é praticamente nula considerando o potencial de cone superior a 40 V. Um caso específico é o C18:1:OH, que tem um hidroxila na cadeia, levando a uma resistência um pouco maior para romper a interação intermolecular devido à ligação hidrogênio.



Figura 12. Influência da variação do potencial de cone na detecção do dímero $[2M+Na]^+$ a partir de ésteres metílicos insaturados.

Comparando cadeias com o mesmo tamanho, variando-se apenas o número de insaturações (1, 2 e 3), na região de 10 a 35 V, o éster C18:3 possui a menor tendência para formar *clusters*, provavelmente devido à geometria diferente dos seus isômeros. Assim, essa tendência aumenta à medida que o número de ligações duplas diminui.

Quando o potencial do cone aumenta, a detecção de adutos de ésteres metílicos também aumenta, mesmo considerando perdas pela formação de dimeros, como mostrado, por exemplo, com o C18:0, na Figura 13.

Em tensões de cone mais elevadas, a energia de colisão entre os íons também aumenta, de modo que os ésteres são bem mais presentes, quando comparados aos seus respectivos dimeros, conseqüentemente não são detectados. Esse comportamento é típico nos estudos de polímeros.⁴⁵ No entanto, tal detecção atinge um nível máximo e depois começa a diminuir.





Portanto, uma condição desejada pode ser estabelecida pela conjunção de uma maior intensidade do sinal detectado do éster com a menor formação de seu dímero. Assim foi possível determinar a tensão do cone mais apropriada para cada padrão de éster metílico analisado por ESI-EM: C10:0 = 27 V, C12:0 = 35 V, C14:0 = 35 V, C16:0 = 40 V, C16:1 = 30 V, C17:0 = 40 V, C18:0 = 43 V, C18:1 = 30 V, C18:2 = 30 V, C18:3 = 30 V, C18:1:OH = 30 V, C19:0 = 45 V, C22:0 = 50 V, C22:1 = 40 V.

Importante ressaltar que esse valores observados correspondem às análises realizadas com padrões de ésteres puros separadamente, no entanto, é desconhecido se esse comportamento seria reproduzido em uma mistura entre esses padrões, ou seja, se ocorrerá influência entre eles. Contudo, observou-se que diferenças estruturais mínimas das moléculas podem afetar significativamente os resultados quando se usa fonte ESI.
6 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

6.1 PARÂMETROS ESI

Após a avaliação dos fatores de influência da fonte ESI, os parâmetros definidos foram:

- Tensão do capilar, 3000 V;
- Tensão do cone de amostragem, 30 V no estudo de predição e 53 V no estudo de quantificação;
- Vazão volumétrica do gás de dessolvação, 300 L·h⁻¹;
- Vazão volumétrica do gás do cone, 30 L·h⁻¹;
- Tensão do extrator, 7,5 V;
- Temperaturas de desolvatação e da fonte, ambas 50 °C.

Os espectros foram obtidos no intervalo de 100-500 m/z, abrangendo assim todos os ésteres metílicos encontrados no biodiesel.

6.2 PARÂMETROS CG-EM e CG-DIC

Em ambos os instrumentos, CG-EM e CG-DIC, o gás de arraste utilizado foi hélio de elevada pureza (99,99%) a um fluxo constante de 1,0 mL·min⁻¹. No CG-DIC, os outros gases utilizados foram nitrogênio (35 mL·min⁻¹), hidrogênio (35 mL·min⁻¹) e ar sintético (400 mL·min⁻¹), com purezas específicas para uso em detector de ionização em chama.

A temperatura do injetor foi ajustada em 250 °C, a razão de divisão *split* foi de 1:60 e a temperatura do forno foi de 60 °C mantida durante 7 minutos, uma rampa de 3,5 °C·min⁻¹ até 210 °C e mantida durante o tempo de 25 min. Uma coluna utilizada foi DB-23 de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e de filme 0,25 µm. O espectrômetro de massa foi operado em modo de varredura completa (40-500 *m/z*), com as temperaturas da linha de transferência, da fonte e do quadrupolo ajustadas para 240 °C, 230 °C e 150 °C, respectivamente. O forno do DIC foi mantido a 280 °C.

7 ANÁLISE EXPLORATÓRIA DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL

Com a finalidade de realizar um estudo para verificar a variabilidade natural das amostras de óleo vegetal, e conseqüentemente dos biodieseis formados, uma análise exploratória, ou descritiva foi realizada. Os resultados formaram a base para escolha das amostras para predição da viscosidade e massa específica, bem como para quantificação dos ésteres, além da verificação de possíveis *outliers* e tendências à formação de grupos.

Nesse contexto, uma amostragem adequada é de fundamental importância para que resulte em uma variabilidade considerada representativa, portanto procurou-se diversificar ao máximo as matérias-primas, tanto em relação à sua origem quanto em relação aos diferentes fabricantes.

Para escolha das origens a serem adquiridas também foram consideradas as fontes comumente utilizadas em escala industrial, bem como outras potenciais fontes.

Assim, como amostragem para o estudo foram adquiridos óleos vegetais de doze origens diferentes, sendo: 5 de algodão, 4 de andiroba, 6 de babaçu, 7 de coco, 8 de canola, 7 de palma ou dendê, 5 de palmiste, 5 de gergelim, 5 de girassol, 3 de mamona, 7 de milho, 10 de soja, totalizando 72 amostras. A Figura 14 ilustra os óleos adquiridos para o estudo.



Figura 14. Amostras de óleos vegetais.

Como o número de amostras adquiridas por classe não pôde ser considerado estatisticamente suficiente para elaboração de modelos de classificação, no máximo 10 diferentes fabricantes em uma classe, a aplicação de técnicas supervisionadas para predição de classes não foi recomendado, porém foi o suficiente para realização de uma análise exploratória dessas amostras de biodiesel, verificando assim, semelhanças e diferenças entre as diferentes origens.

Em todas etapas da tese foram utilizadas como variáveis de entrada as intensidades dos diversos ésteres metílicos que compõem os biodieseis, obtidas por ESI-EM. Dessa forma,

34

a primeira etapa da análise exploratória foi a avaliação da significância dos ésteres metílicos comumente encontrados em biodiesel de forma geral.

Os ésteres metílicos avaliados foram: C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:1:OH, C18:2, C18:3, C20:5, C21:1 e C22:1, e seus respectivos valores de intensidades relativas médias, dentro do intervalo de 100-500 *m/z*, foram adquiridos para cada biodiesel. As médias das intensidades foram extraídas dos dados originais, apresentados no Anexo 1 e os algoritmos (*script*) utilizados no software R estão disponíveis no Anexo 2.

Para essa avaliação, um gráfico foi construído com os valores das intensidades relativas médias de cada éster, mostrando a respectivas distribuições nas diferentes origens, como indicado na Figura 15.



Figura 15. Variação das intensidades médias dos ésteres metílicos em cada amostra de biodiesel.

Pôde-se verificar que alguns ésteres são mais abundantes e mais distribuídos entre as origens do que outros. Três estão muito pouco presentes nos biodieseis, C10:0, C16:1 e C22:1, porém podendo apresentarem alguma contribuição quanto à diferenciação entra as classes. Por outro lado, dois desses ésteres não foram detectados em nenhuma das amostras, C20:5 e C21:1, sendo portanto excluídos.

Para avaliação da variabilidade das amostras dentro dos grupos foram construídos gráficos de barras para cada origem de biodiesel, contendo o perfil dos ésteres em cada replicata verdadeira, o que permitiu a detecção de possíveis *outliers*, cujas presenças influenciariam erroneamente em um modelo de agrupamento de classes, conforme observado ns Figuras: 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38.

O critério para identificação dos *outliers* foi por uma amostra apresentar diferença muito aberrante do seu perfil comparado com as demais, cujas variações foram atribuídas à aleatoridade da natureza das amostras.

Para análise da variabilidade do instrumento (ESI-EM) em condições de repetibilidade, com base no cálculo do desvio-padrão das injeções, foram construídos gráficos que indicam o valor médio obtido e seus limites de dispersão em cada replicata verdadeira, Figuras 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39.



Figura 16. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de algodão.



Figura 17. Variabilidade das injeções nas replicatas de algodão.



Figura 18. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de andiroba.



Figura 19. Variabilidade das injeções nas replicatas de andiroba.



Figura 20. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de babaçu.



Figura 21. Variabilidade das injeções nas replicatas de babaçu.



Figura 22. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de canola.



Figura 23. Variabilidade das injeções nas replicatas de canola.



Figura 24. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de de coco.



Figura 25. Variabilidade das injeções nas replicatas de coco.



Figura 26. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de dendê.



Figura 27. Variabilidade das injeções nas replicatas de dendê.



Figura 28. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de gergelim.



Figura 29. Variabilidade das injeções nas replicatas de gergelim.



Figura 30. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de girassol.



Figura 31. Variabilidade das injeções nas replicatas de girassol.



Figura 32. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de mamona.



Figura 33. Variabilidade das injeções nas replicatas de mamona.



Figura 34. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de milho.



Figura 35. Variabilidade das injeções nas replicatas de milho.



Figura 36. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de palmiste.



Figura 37. Variabilidade das injeções nas replicatas de palmiste.



Figura 38. Abundância relativa dos ésteres nas replicatas de soja.



Figura 39. Variabilidade das injeções nas replicatas de soja.

Nas classes do algodão, canola, dendê, gergelim, girassol, mamona, milho, palmiste e soja, as diferenças entre os perfis de distribuição dos ésteres nas amostras foram atribuídas à variação natural entre as amostras, portanto sem nenhum comportamento aberrante verificado. Por outro lado, tanto na classe da andiroba quanto na classe do coco, uma das amostras em cada, And 6 e Coc 7 respectivamente, apresentou perfil bem diferente das demais em relação à distribuição dos ésteres, portanto foram considerados *outliers*, e assim retiradas dos estudos.

A maioria das variabilidades nas injeções, em condição de repetibilidade, mostraram valores aceitáveis de desvios-padrão, bem como homogeneidade entre as amostras. Em algumas amostras, porém, esses valores foram mais acentuados em relação as outras dentro das respectivas classes, como o C14:0 no Alg 5, o C16:0 na Can 8, e o C16:1 no Coc 4, além de alguns ésteres no Ger3. Essas variações foram atribuídas às possíveis instabilidades do

instrumento no momento dessas análises, entretanto considerou-se que apresentariam pouca ou nenhuma influência dentro do conjunto amostral.

A próxima etapa da análise exploratória foi avaliar como as amostras se agrupam de acordo com seus perfis de ésteres obtidos no ESI-EM utilizando uma técnica não supervisionada de análise de componentes principais (PCA).

Em uma primeira análise, foram verificadas as semelhanças e diferenças entre as classes (origens), considerando todas amostras, inclusive *outliers*, conforme Figura 40.



Figura 40. Gráfico de PCA para as origens de biodiesel.

A primeira componente principal (PC1) explica 62,4 % do modelo, e a segunda componente (PC2) 23,8 %, totalizando 86,2 % de significância dessas duas componentes na explicação do modelo, sendo considerado satisfatório, não havendo portanto a necessidade de uma terceira componente.

O agrupamento entre as classes das amostras pode ser delimitado por elipses de confiança, facilitando a visualização.

Ratificando as avaliações anteriores, foi evidenciado a que as amostras And 6 e Coc 7 se encontram fora de um comportamento esperado para as respectivas classes, reforçando assim suas classificações como *outliers*.

Outra informação encontrada nesse gráfico está relacionada ao peso das variáveis (*loadings*) na separação dos grupos, onde o tamanho e a direção das setas indicam a maior ou menor influência de determinada variável (éster) para a formação de cada grupo.

Em alguns casos, grupos se apresentam bem definidos pelas diferenças, como o dendê, a mamona e a canola. Por outro lado são verificadas sobreposições devido às semelhanças, como pode ser observado em um grupo formado por babaçu, coco e palmiste, e outro por gergelim, milho, girassol, soja, algodão e andiroba.

Esses grandes grupos podem prejudicar o processo de discriminação entre as amostras, uma vez que os modelos terão dificuldade em distinguir classes com padrão semelhante de composição de ésteres.

A mamona em particular é uma oleaginosa que possui quase exclusivamente o ricinoleato de metila (C18:1:OH), e pelo fato de nenhuma outra origem conter esse éster sua presença por si já caracteriza a origem do biodiesel como mamona. Inclusive, a presença desse éster no modelo de PCA influencia bastante a segunda componente (PC2) distorcendo o gráfico, sendo assim, optou-se por refazer a análise retirando, além da mamona, as amostras *outliers*, o resultado pode ser visto na Figura 41.





Uma melhora no agrupamento entre as classes pôde ser evidenciada, porém, ainda persiste a sobreposição entre algumas origens devido a forte semelhança dos perfis de ésteres. Como observado, três grandes grupos se diferenciam uns dos outros de acordo com a natureza dos ésteres majoritários que influenciam o agrupamento. O primeiro grupo indica que os ésteres saturados de cadeias menores apresentam maiores pesos (C10:0, C12:0, C14:0 e C16:0), o segundo grupo indica maior peso principalmente devido ao C18:1, e o terceiro grupo devido principalmente ao C18:2.

Portanto, esse comportamento sugeriu uma modelagem mais apropriada, e assim um novo PCA foi construído classificando as mesmas amostras de biodiesel seguindo uma metodologia que as agruparam de acordo com a natureza química dos ésteres relacionada às insaturações, ou seja, o grupo de predominância dos saturados, o de mono-insaturados e o de poli-insaturados, a Figura 42 mostra o PCA segundo esse modelo. Essa nova abordagem forneceu um aumento considerável do número de amostras por classe, tornando o modelo mais consistente estatisticamente.





O PCA indica que a primeira componente principal (PC1) explica 77,7 % do modelo e a segunda componente (PC2), 15,9 %, totalizando 93,6 % de significância dessas duas componentes, portanto considerado suficiente e satisfatório para explicação da variabilidade.

Não ocorreu sobreposição entre as elipses de confiança das três classes, portando a separação pode ser bem evidente, mesmo com um pequeno número de amostras fora desses limites.

8 PREDIÇÃO DA VISCOSIDADE E MASSA ESPECÍFICA DO BIODIESEL

8.1 Metodologia

O desempenho do ESI-EM utilizando infusão direta da amostra foi avaliado para predizer duas propriedades físicas do biodiesel, a massa específica e a viscosidade cinemática.

Essa tarefa foi realizada obtendo-se as intensidades dos ésteres metílicos relativos ao total de picos detectados na faixa de *m/z* determinada (100-500), e em seguida, usando estatísticas multivariadas para construção de modelos de predição com RLMM e PLSR. Uma vez que o modelo é estimado, as predições poderiam ser feitas para novas amostras de biodiesel.

O estudo estatístico com dados de ESI-EM teve como ponto de partida uma análise preliminar por meio de gráficos e medidas descritivas, e assim, poder observar os possíveis padrões de comportamento, ou anomalias, no conjunto de dados. Em seguida foram feitas as análises inferenciais, no qual os modelos RLMM e PLSR foram estimados e comparados pelo seu desempenho preditivo.

Com a finalidade de assegurar uma melhor distribuição dos ésteres metílicos, e portanto maior variabilidade dos valores de massa específica e viscosidade cinemática, amostras de biodiesel de diferentes origens foram sintetizados partindo de óleos vegetais, sendo analisados tanto puros como suas misturas. Portanto, um total de 38 amostras de biodiesel foi utilizado no estudo:

- Puros: Girassol, Andiroba, Gergelim, Palmiste, Soja, Soja 2, Mamona, Crambe, Coco, Canola, Canola 2, Dende, Babaçu 1, Babaçu 2.
- Misturas binárias e ternárias entre as amostras puras, totalizando 24 combinações de ésteres.

As variáveis de interesse obtidas pelo ESI-EM foram os ésteres C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:1:OH, C18:2, C18:3, e C22:1 e seus valores encontram-se no Anexo 3. Os valores da variáveis dependentes (viscosidade e massa específica) encontram-se no Anexo 4.

Quanto à estrutura dos dados, uma técnica estatística apropriada para cada situação é a análise de regressão, que deve explicar e quantificar um conjunto de variáveis de interesse (também chamadas de dependentes), denotado por Y = (Y1, ..., Yq), a partir de um conjunto de variáveis de regressão (também chamadas de independentes), denotado por X = (X1, ..., Xp), com base em uma amostra de tamanho *n*. Portanto, neste estudo, q = 2, com Y1 = massa específica (g·cm⁻³) e Y2 = viscosidade cinemática (mm²·s⁻¹) como variáveis dependentes. Da mesma forma, p = 11, com Xi sendo uma entre as 11 intensidades relativas de ésteres metílicos (%), como variáveis independentes.

8.1.1 Regressão Linear Múltipla Multivariada

Essa é uma abordagem natural quando ambos X e Y são quantitativos e multivariados, podendo ser visto como uma extensão da regressão linear múltipla (RLM),^{46,47} quando Y tem mais de uma variável simultaneamente associada com os mesmos regressores, X.

O modelo pode ser descrito pela equação matricial Y = XB + E, em que X é a matriz de variáveis independentes justapostas ao vetor coluna, cujos elementos são todos iguais a 1; B é a matriz (p + 1) . q, contendo os parâmetros do modelo desconhecido; e E é a matriz de erros aleatórios (n × q) com vetor média 0 (q . 1) e matriz de covariância Σ , geralmente desconhecida. Também supõe ser independente entre linhas (observações), enquanto os erros associados com as diferentes respostas (colunas) podem ser correlacionados.

De forma semelhante ao modelo MLR, é possível estimar o parâmetro Matriz B através do método dos mínimos quadrados ou de máxima verossimilhança, usando a equação $\beta = (XTX)^{-1}XTY$.

O modelo estimado pode ser avaliado pela análise de variância multivariada e a significância do parâmetro geralmente é realizada por um teste multivariado baseado na estatística de Pillai, este usa os autovalores de uma matriz que é uma função da matriz decomposição da soma dos quadrados e produtos de regressão cruzada, tendo distribuição desconhecida, porém valores tabelados.⁴⁸

8.1.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

PLSR é uma técnica quimiométrica⁴⁹ muito comum na literatura, sendo utilizada quando suposições básicas da RLMM são violadas, como uma forte correlação linear entre variáveis independentes (multicolinearidade), pequeno tamanho da amostra quando comparado ao número de variáveis independentes, ou ausência de valores, dentre outros.

A técnica é semelhante à regressão por componentes principais (PCR), em que variáveis de resposta Y são explicadas por algumas variáveis latentes, escores ou componentes, que são combinações lineares de variáveis independentes, X.⁵⁰

Usar componentes como regressores, reduz-se o problema à dimensões razoáveis, explicando a variabilidade. A principal diferença é que no PLSR os componentes simultaneamente minimizam a variabilidade de X e Y, maximizando a covariância entre os escores e Y. Portanto, no PLSR os componentes principais têm correlações máximas com as variáveis de resposta, utilizando-as para definir escores e *loadings*.

Em geral, o PLSR requer um maior número de componentes para alcançar o mesmo erro de predição, comparado com PCR. O caminho usual para determinar o número de componentes é através de validação cruzada (CV)⁵¹, cujo fundamento é a avaliação da capacidade preditiva do modelo através de um processo de partição seqüencial de um conjunto de dados. Em cada passo, uma parte é usada para o ajuste do modelo, e outra, para a predição, e ao final, modelos com diferentes números de componentes são comparados.

Como não há uma solução analítica para a estimação de parâmetros PLSR, muitos algoritmos foram desenvolvidos e estão disponíveis na literatura, em todos eles os escores de X e Y também são estimados, permitindo interpretações de correlações e outras estatísticas.

Todas as análises estatísticas foram feitas no *software* estatístico R,⁵² o *script* usado nesse estudo encontra-se no Anexo 5. Os modelos de RLMM e PLSR foram construídos usando os pacotes car⁵³ e pls (kernelpls).⁵⁴ O nível de confiança de todos os testes foi de 95%.

As 38 amostras de biodiesel foram analisadas em triplicata no ESI-EM, variando as injeções das amostras, sendo assim considerada a variabilidade do instrumento, analogamente, as medidas de viscosidade cinemática e massa específica foram realizadas no viscosímetro.

Os valores das variáveis independentes partiram das intensidades absolutas de cada éster metílico e convertidas em intensidades relativas ao total das intensidades absolutas adquiridas na faixa do espectro selecionada (100-500 m/z), tornando as intensidades mais próximas dos valores reais de composição. As médias das replicatas foram utilizadas para compor as matrizes X e Y, necessárias para estimar os modelos estatísticos. As amostras foram divididas aleatoriamente em duas partes: 33 (aproximadamente 87%) no grupo de treinamento ou calibração, utilizados para a estimação dos modelos RLMM e PLSR, e o restante, 5 (aproximadamente 13%) no grupo de teste ou validação, utilizado para avaliar o poder preditivo de cada modelo estimado.

8.2 Resultados e discussões

Para determinar possíveis correlações, tendências ou comportamentos anômalos, uma análise estatística exploratória foi realizada com todas as variáveis medidas nas amostras de biodiesel. A Tabela 1, mostra estatísticas univariadas das variáveis alvo e regressoras.

| Тіро | Variáveis | Media | Mediana | Min | Max | SD | CV |
|-------------------------|---|---------|---------|--------|---------|---------|--------|
| Variaveis dependentes | Viscosidade Cinemática (mm ² /s) | 4,5436 | 3,7736 | 1,7733 | 13,0480 | 2,7296 | 0,6008 |
| (alvo) | Massa Específica (g/cm ³) | 0,8562 | 0,8535 | 0,8171 | 0,9044 | 0,0229 | 0,0267 |
| | C10:0 (%) | 0,2338 | 0,1564 | 0,0172 | 1,0980 | 0,2226 | 0,9521 |
| | C12:0 (%) | 3,0442 | 0,0000 | 0,0000 | 21,4342 | 6,0986 | 2,0033 |
| | C14:0 (%) | 2,5160 | 0,2235 | 0,0000 | 16,9574 | 4,7375 | 1,8830 |
| | C16:0 (%) | 3,0383 | 1,7778 | 0,0637 | 11,1529 | 3,2732 | 1,0773 |
| Variáveis independentes | C16:1 (%) | 0,0742 | 0,0579 | 0,0032 | 0,2069 | 0,0517 | 0,6960 |
| (Regressoras) | C18:0 (%) | 0,8843 | 0,0000 | 0,0000 | 5,3444 | 1,5946 | 1,8033 |
| (10) | C18:1 (%) | 19,6664 | 17,3906 | 0,5305 | 54,1286 | 12,7861 | 0,6502 |
| | C18:1:OH (%) | 15,5517 | 0,0000 | 0,0000 | 79,9791 | 26,3517 | 1,6945 |
| | C18:2 (%) | 28,6296 | 24,3744 | 1,2206 | 62,1665 | 19,2591 | 0,6727 |
| | C18:3 (%) | 5,1949 | 4,3932 | 0,1702 | 14,1166 | 4,0826 | 0,7859 |
| | C22:1 (%) | 3,9933 | 0,6374 | 0,0130 | 32,7713 | 7,7504 | 1,9409 |

Tabela 1. Estatística descritiva para variáveis alvo (Y) e variáveis regressoras (X).

SD = Desvio-padrão; CV = Coeficiente de variação

Pode-se observar que os maiores valores de intensidades relativas são dos ésteres C18:2 (28,63%), C18:1 (19,67%) e C18:1:OH (15,55%), e os valores de mediana do C18:2 (24,37%) e C18: 1 (17,39%) confirmam suas elevadas intensidades nas amostras, pois estão muito próximos de seus valores médios, ao contrário da mediana do ricinoleato de metila (C18:1:OH) que é zero, significando que há amostras com intensidades muito elevadas deste éster e outros com sua total ausência, e isso pode ser explicado pelo fato de apenas algumas misturas com terem sido sintetizadas.

Os valores de desvio-padrão elevados para C18:2 (19,25%), C18:1 (12,78%), C18:1:OH (26,35%) e C22:1 (7,75%), evidenciando grande variabilidade entre as amostras, podem ser explicados pela preparação intencional das amostras de mistura, em que foram distribuídos aleatoriamente diferentes ésteres, e portanto, fornece uma grande variedade de viscosidade cinemática e massa específica.

Os gráficos de caixa (*box plot*), Figura 43, ilustram o comportamento de valores empíricos de todas as variáveis.



Intensidade Relativa dos Esteres Metílicos





Os ésteres, C12:0, C14:0 e C16:0 apresentam valores próximos, justificando a semelhança dos gráficos de caixas entre eles, o que era esperado pois esses três ésteres saturados são encontrados tipicamente nas mesmas proporções em determinados tipos de amostras como, por exemplo, no biodiesel de coco.

Visualmente a massa específica tem uma distribuição aproximadamente simétrica, com pequena variação relacionada à média, conforme visto em seu coeficiente de variação (0,0267) na Tabela 1. A viscosidade cinemática é assimétrica, inclinada para a esquerda, com mediana de 3,77 mm²·s⁻¹ e uma média ligeiramente superior, 4,54 mm²·s⁻¹, o que sugere a influência de valores mais elevados, em que as quatro amostras apresentaram discrepâncias

em relação às outras, explicando o alto coeficiente de variação (0,60) quando comparado à massa específica.

Antes de ajustar os modelos de regressão foram avaliadas possíveis correlações entre todas as variáveis, dependentes e independentes. A Figura 44 mostra o coeficiente de correlação de *Pearson*, por meio de uma representação gráfica mista de uma matriz de correlação e um mapa de calor.



Figura 44. Representação gráfica mista: matriz de correlação e mapa de calor.

Existe uma forte correlação linear (0,9) entre a viscosidade cinemática e a massa específica. Esse fato é importante para justificar o uso de modelos multivariados, como RLMM, para modelagem conjunta de variáveis alvo. Em um cenário oposto, baixa correlação sugeriria a adoção de modelos univariados independentes para cada uma delas. Dentre as variáveis de regressão X, muitos pares tiveram forte correlação: C10:0 e C12:0 (0,81); C10:0 e C14:0 (0,81); C10:0 e C16:0 (0,75); C12:0 e C14:0 (perto de 1); C12:0 e C16: 0 (0,93); e entre C14:0 e C16:0 (0,93). O mapa de calor permite fácil visualização do pequeno agrupamento formado por estes quatro ésteres, bem como entre eles e o C18:0, com cores mais fortes nos pontos de interseção.

Há também correlação linear negativa com as variáveis alvo cinco ésteres (C10:0, C12:0, C14:0, C16:0 e C18:1) tiveram valores no intervalo (-0,68, -0,43). Assim, ficou evidente que a presença de multicolinearidade na matriz de variáveis regressoras, que poderia ser um problema na estimativa de RLMM, mas não afetando o modelo PLSR.

Existem valores elevados de correlação linear positiva entre C18:1:OH e as variáveis alvo, viscosidade cinemática (0,82) e massa específica (0,73), sendo a única variável regressora que possui alto índice positivo, mostrando que a presença desse éster influi fortemente esses parâmetros físicos comparados com os demais.

Uma vez que os dados de biodiesel foram descritos, os modelos RLMM e PLSR foram criados para o conjunto de treinamento a fim de descrever uma relação linear entre a viscosidade cinemática e a massa específica do biodiesel a partir das intensidades relativas dos ésteres medidos por ESI-EM.

Inicialmente, o modelo RLMM foi ajustado aos dados de treinamento, considerando todas as variáveis independentes como regressores. Os resultados do teste de hipóteses neste modelo completo são mostrados na Tabela 2, por meio de uma análise de variância multivariada (MANOVA) tipo II.

| Variável | Estatística Pillai | F valor | DF Num | DF Den | P-valor |
|------------|--------------------|---------|--------|--------|----------|
| Intercepto | 0,99527 | 2106,14 | 2 | 20 | <0.0001 |
| C10:0 | 0,11217 | 1,26 | 2 | 20 | 0,304299 |
| C12:0 | 0,39067 | 6,41 | 2 | 20 | 0,007056 |
| C14:0 | 0,40387 | 6,77 | 2 | 20 | 0,005667 |
| C16:0 | 0,07871 | 0,85 | 2 | 20 | 0,440507 |
| C16:1 | 0,03026 | 0,31 | 2 | 20 | 0,735412 |
| C18:0 | 0,12389 | 1,41 | 2 | 20 | 0,266446 |
| C18:1 | 0,22782 | 2,95 | 2 | 20 | 0,075363 |
| C18:1:OH | 0,29105 | 4,11 | 2 | 20 | 0,032075 |
| C18:2 | 0,42223 | 7,31 | 2 | 20 | 0,004145 |
| C18:3 | 0,0448 | 0,47 | 2 | 20 | 0,632301 |
| C22:1 | 0,22814 | 2,96 | 2 | 20 | 0,075059 |

Tabela 2. Teste de hipóteses para todos os parâmetros do modelo RLMM.

DF = grau de liberdade

Considerando os resultados das estatísticas de Pillai, apenas quatro ésteres (C12:0, C14:0, C18:1:OH e C18:2) foram estatisticamente significativos para explicar simultaneamente a variabilidade da viscosidade cinemática e massa específica, uma vez que os respectivos p-valores para os parâmetros do teste F são maiores que o predeterminado nível de significância (5%). Isso pode ter acontecido por causa da multicolinearidade na matriz regressora X.

Portanto, as demais variáveis devem ser eliminadas para evitar redundância. Assim, um segundo modelo foi ajustado considerando apenas as quatro variáveis significativas como regressores. Os resultados do novo modelo RLMM são mostrados na Tabela 3.

| Variável | Estatística Pillai | F valor | DF Num | DF Den | P-valor |
|------------|--------------------|---------|--------|--------|---------|
| Intercepto | 0,9997 | 45754 | 2 | 27 | <0.0001 |
| C12:0 | 0,2496 | 4 | 2 | 27 | 0,02072 |
| C14:0 | 0,2682 | 5 | 2 | 27 | 0,01478 |
| C18:1:OH | 0,8520 | 78 | 2 | 27 | <0.0001 |
| C18:2 | 0,8301 | 66 | 2 | 27 | <0.0001 |

| Tabela 3. | Teste de | hipóteses j | bara os p | arâmetros | significativos | s do mod | lelo RLMM |
|-----------|----------|-------------|-----------|-----------|----------------|----------|-----------|

DF = grau de liberdade

Ao contrário do modelo completo anterior, há indicação de que o novo modelo como um todo é estatisticamente significativo para a modelagem dos dados de biodiesel, pois todos os p-valores dos testes de Pillai para os coeficientes das variáveis preditoras são inferiores ao nível de significância.

Tendo encontrado um modelo estatisticamente significativo, puderam-se escrever equações lineares simultâneas com os parâmetros estimados descritos na Tabela 8.

Tabela 4. Coeficientes de significância estimados para modelo RLMM.

| Variável | Variável al | vo |
|------------|---|---------------------------------------|
| regressora | Viscosidade cinemática (mm ² /s) | Massa específica (g/cm ³) |
| Intercepto | 3,0437 | 0,8197 |
| C12:0 | 43,8564 | -0,3220 |
| C14:0 | -66,4515 | 0,3897 |
| C18:1:OH | 7,7990 | 0,0903 |
| C18:2 | 1,7350 | 0,0774 |

Analisando os coeficientes estimados, pode ser atribuído ao éster C12:0 uma maior contribuição para estimar a viscosidade cinemática do biodiesel no conjunto de treinamento, enquanto C14:0 tem a maior contribuição para a estimativa da massa específica. Embora o éster C18:1:OH tenha apresentado a maior correlação linear de *Pearson* na análise exploratória, o modelo RLMM não inclui todas as variáveis regressoras, o que era natural não apresentar o mesmo padrão.

Por meio das respectivas equações lineares, Equações 1 e 2, podemos inserir os valores de intensidade relativa de cada éster metílico, obtidos por ESI-EM, e assim obter os valores preditos de viscosidade e massa específica.

Viscosidade = 3,04 + 43,85. C12: 0 - 66,45. C14: 0 + 7,79. C18: 1: OH + 1,73. C18: 2(1)

Massa específica =
$$0,82 - 0,32$$
. C12: $0 + 0,39$. C14: $0 + 0,09$. C18: 1: OH + 0,08. C18: 2 (2)

Antes do segundo modelo proposto, por PLSR, ter sido ajustado, o número de componentes foi selecionado por *multifold-cross-validation*. Os valores de RMSEP e R² indicam o número de componentes significativos para serem usados nos modelos de PLSR, conforme observado na Figura 45.



Número de Componentes Figura 45. Valores médios RMSEP e R² para o modelo PLSR.

Para ambas as variáveis resposta, o número de componentes igual a dois foi o que apresentou menor valor de RMSEP (1,47 para a viscosidade cinemática e 0,0098 para massa específica), analogamente com os mesmos dois componentes, os coeficientes de determinação (R²) para ambas as variáveis alvo foram altos (63,97% e 80,68%).

Nesta técnica, o conjunto de treinamento é dividido em k subconjuntos de tamanho aproximadamente igual (onde, k = 10), e em cada k passo do processo, subconjuntos k - 1são usados para ajustar o modelo PLSR, e o conjunto restante é usado para prever novos valores e calcular predições estatísticas, tais como, o erro médio quadrático médio (RMSE) e o coeficiente de determinação (R²).

Como resultado, os coeficientes estimados do modelo PLSR com dois componentes são mostrados na Tabela 5.

| Variável | Componer | nte 1 | Componente 2 | | | |
|------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|--|--|
| regressora | Viscosidade cinemática | Massa específica | Viscosidade cinemática | Massa específica | | |
| C10_0 | -0,0390 | -0,0003 | -0,0826 | -0,0012 | | |
| C12_0 | -1,0369 | -0,0085 | -2,2931 | -0,0340 | | |
| C14_0 | -0,8131 | -0,0067 | -1,8025 | -0,0267 | | |
| C16_0 | -0,5877 | -0,0048 | -1,1922 | -0,0171 | | |
| C16_1 | -0,0060 | 0,0000 | -0,0045 | 0,0000 | | |
| C18_0 | -0,0541 | -0,0004 | -0,2136 | -0,0037 | | |
| C18_1 | -2,5566 | -0,0210 | -3,5685 | -0,0415 | | |
| C18_1_OH | 6,5530 | 0,0538 | 7,0506 | 0,0639 | | |
| C18_2 | -0,9920 | -0,0081 | 1,8413 | 0,0493 | | |
| C18_3 | -0,2528 | -0,0021 | 0,2780 | 0,0087 | | |
| C22_1 | -0,2288 | -0,0019 | -0,5678 | -0,0088 | | |

| | Tabela 5. | Coeficientes | estimados | para o | modelo P | LSR | com | duas | com | ponente |
|--|-----------|--------------|-----------|--------|----------|-----|-----|------|-----|---------|
|--|-----------|--------------|-----------|--------|----------|-----|-----|------|-----|---------|

Como todas as intensidades relativas dos ésteres são expressas na mesma unidade é possível comparar o grau de influência das mesmas pelo valor absoluto estimado dos coeficientes em cada um dos componentes, como foi feito no modelo RLMM.

A predição da viscosidade cinemática parece ser mais influenciada pelo segundo componente, uma vez que alguns coeficientes dos ésteres têm valores absolutos significativamente mais elevados, quando comparados aos da primeira componente, o que não é muito notado no caso da massa específica.

Os sinais e magnitude dos coeficientes estimados pelo modelo PLSR corrobora a prévia análise descritiva dos coeficientes de correlação. Embora o C18:1:OH possua o maior valor, outros também tem correlações consideráveis, assim sendo, faz sentido suas contribuições para a estimação das variáveis alvo.

Outra forma de visualizar a influência de cada componente no modelo PLSR é por pela observação dos gráficos de diagnóstico, conforme Figura 46.



Gráfico de Loading



Figura 46. Gráficos de diagnósticos.

A variância explicada relativa à X foi 62 % para a primeira e 27 % para a segunda componente, totalizando satisfatoriamente uma variância explicada acumulada (89 %) após a redução de tamanho por ajuste PLSR.

Um fato interessante observado no gráfico de *loadings* é a forte influência dos ésteres C18:1:OH e C18:2, tanto no primeiro quanto no segundo componente. Já o gráfico de correlação confirma a análise dos coeficientes (Tabela 5), na qual há forte influência de vários conjuntos de ésteres na explicação da variabilidade das variáveis alvo, porém com diferentes magnitudes.

Para comparar o potencial preditivo dos modelos estimados foram aplicados o conjunto de validação, e as estimativas das viscosidades cinemáticas e massas específicas comparadas aos valores conhecidos (obtidos pelo viscosímetro) por meio de estatísticas de

desempenho. Novamente, o RMSE e R^2 foram utilizados, embora a relação entre desempenho e desvio (RPD) tenha sido descartado, um critério comumente usado na literatura PLSR⁵⁵, mas redundante com R^2 .

Os resultados de predição por meio dos gráficos de valores observados *versus* valores preditos, para os modelos RLMM e PLSR, são mostrados na Figura 47, em que quanto mais próximos os pontos da diagonal principal, melhor a qualidade da estimativa.



Figura 47. Gráficos de valores observados versus valores preditos.

Em geral, os valores estão bem próximos da diagonal para os dois modelos ajustados, atestando a qualidade dos modelos estimados para o conjunto de treinamento (círculos vazios), mesmo considerando o pequeno número de amostras estudadas. Porém valores mais dispersos foram evidenciados em viscosidades com valores acima de 6,0 mm²·s⁻¹.

Nota-se também que, em ambos os gráficos, as amostras do grupo de validação (círculos preenchidos) estão muito próximas da linha pontilhada que simboliza o alvo, ou seja, o valor verdadeiro da viscosidade cinemática e da massa específica, o que mostra uma predição razoável para este grupo.

Vale ressaltar a semelhança de ambos os modelos, RLMM e PLSR, com relação aos valores preditos para os conjuntos de treinamento e validação, e portanto para as estatísticas de desempenho. Mesmo o RMSE e R², para o modelo RLMM serem ligeiramente melhores do que no modelo PLSR, os valores são muito próximos e razoáveis, atestando a qualidade da predição em ambos os casos.

Também pode ser observado que a predição da viscosidade cinemática mostrou melhor desempenho ($R^2_{PLSR} = 0,9232 \text{ e } R^2_{RLMM} = 0,9908$) comparado com a massa específica ($R^2_{PLSR} = 0,8721 \text{ e } R^2_{RLMM} = 0,9415$).

No entanto é importante notar que, apesar da similaridade dos resultados, o modelo RLMM pode apresentar pior desempenho, por exemplo, no caso de novas amostras com altas intensidades relativas de ésteres (variáveis de entrada) que não se encontram entre os quatro selecionados como estatisticamente significativos, o que certamente levaria a erros de estimativa das variáveis alvo. Por outro lado, o modelo PLSR não sofre necessariamente esse problema, porque os componentes são combinações lineares e, portanto, possuem contribuições de todos os ésteres na estimativa da viscosidade cinemática e massa específica.

9 QUANTIFICAÇÃO DE ESTERES METÍLICOS POR ESI-EM

9.1 Metodologia

Essa metodologia tem a finalidade de ser utilizada como suporte para avaliar o potencial da técnica ESI-EM, utilizando infusão direta da amostra, para quantificar ésteres metílicos no biodiesel, podendo então ser utilizada também para quantificar o total de ésteres.

Os resultados obtidos pelo referido método proposto foram comparados com dois métodos de referência utilizando cromatográficos à gás (CG-EM e CG-DIC). As concentrações foram obtidas em termos de fração mássica (g·Kg⁻¹).

Foi necessário conhecer a eficiência de ionização (IE) de cada éster metílico, para calcular suas concentrações nas amostras de biodiesel, pois suas intensidades absolutas, obtidas no ESI-EM estão diretamente correlacionadas. Após calculadas as concentrações, foram estimadas as incertezas das medições para garantir a confiabilidade dos resultados.

As amostras de biodiesel para esse estudo foram escolhidas de modo a haver diversificação de suas composições de ésteres metílicos, portanto foram escolhidas a soja, a canola, o crambe e o coco. A Tabela 6 mostra a origem do biodiesel e seus respectivos ésteres metílicos principais, dispostos em ordem de decrescente de concentração.

Os cálculos estatísticos usando a densidade Kernel, o teste de Kruskal-Wallis, e o teste de Fligner-Killeen foram aplicados para comparação entre as técnicas, e foram realizados utilizando o *software* R, segundo *script* constante no Anexo 6.

| Biodiesel | Ésteres metílicos |
|-----------|---|
| Côco | (C12:0) > (C14:0) > (C16:0) > (C18:1) > (C18:0) > (C18:2) |
| Soja | (C18:2) > (C18:1) > (C16:0) > (C18:3) > (C18:0) |
| Canola | (C18:1) > (C18:2) > (C18:3) > (C16:0) > (C18:0) |
| Crambe | (C22:1) > (C18:1) > (C18:2) > (C18:3) > (C16:0) > (C22:0) > (C18:0) |

Tabela 6. Origem do biodiesel e seus principais ésteres metílicos.

9.1.1 Eficiência de ionização relativa

Uma abordagem para quantificar as concentrações com ESI-EM foi desenvolvida usando o conceito de Eficiência de Ionização (EI). Por meio do seu logaritimo (log EI), é

66

possível criar uma escala quantitativa de eficiência experimental de compostos orgânicos sob condições de ionização predefinidas.

Com o objetivo de uniformizar os estudos da EI, e tornar os resultados mais comparáveis foi introduzido o conceito de Eficiência de Ionização Relativa (EIR),⁵⁶ cujo princípio foi a base deste estudo. A EIR de um analito B_1 , em relação a outro analito B_2 é definida conforme a Equação 3:

$$EIR\left(\frac{B_{1}}{B_{2}}\right) = \frac{EI(B_{1})}{EI(B_{2})} = \frac{I_{1}C_{2}}{I_{2}C_{1}}$$
 (3)

Onde: *EI* são as eficiências de ionização de cada analito, *I* são as intensidades absolutas dos adutos, no caso do estudo $[B_1+Na]^+ e [B_2+Na]^+$, *C* é a concentração das moléculas neutras de $B_1 e B_2$.

Para realização dos estudos de EIR foram adquiridos padrões de ésteres metílicos, com cadeias de tamanho e número de insaturações diferentes, de modo a melhor representar as diversas composições de biodieseis. Foram determinadas as eficiências dos ésteres: C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3; C22:0, C22:1 relativas ao padrão interno C19:0, cuja escolha foi devido a sua ausência nas amostras de biodiesel.

9.1.2 Estimativa das incertezas de medição por ESI-EM

Todo resultado de medição de uma grandeza tem que estar associado a alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de tal forma que, quem vier a utilizá-lo possa avaliar sua confiabilidade e assim permitir a sua comparação entre os próprios resultados ou em relação aos valores de referência.

As regras para se avaliar e expressar a incerteza de medição, que se aplicam vários níveis de exatidão e em diversos campos, estão descritas no Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, publicado pela Organização Internacional de Normalização (ISO). Conhecido como ISO GUM, proveniente do seu nome na língua inglesa, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, cuja versão brasileira foi elaborada pelo Inmetro e ABNT.⁵⁷

Para um melhor entendimento da aplicação dos conceitos do Guia ISO GUM nas medições em química foi publicado o Guia EURACHEM / CITAC: Determinando a incerteza

nas medições analíticas,⁵⁸ sendo este guia utilizado para a estimativa das incertezas nas medições por infusão direta no ESI-EM. A metodologia para estimativa das incertezas pelas técnicas cromatográficas já é bem conhecida, portanto não foi considerado necessário seu detalhamento.

Os tipos de incerteza são: tipo A - obtida experimentalmente através das repetições; tipo B – provenientes de certificados ou outra especificação, com distribuições de probabilidade (normal, retangular, ou triangular).

A primeira etapa foi a especificação do mensurando e a identificação das fontes de incerteza. Em Química Analítica tem que se ter o cuidado ao negligenciar as fontes de incerteza, de um lado, ou contá-las mais de uma vez, de outro. Para ajudar a evitar esses equívocos, recomenda-se a confecção de um diagrama de causa e efeito, ou diagrama de Ishikawa. Foram identificadas inicialmente as fontes de incerteza das EIR, a partir do padrão de cada éster metílico, e posteriormente, as componentes das concentrações de ésteres nas amostras de biodiesel. Em ambas as etapas foram utilizados o éster C19:0 como padrão interno.

A etapa seguinte foi a quantificação dos componentes de incerteza, que consistiu em medir ou estimar a dimensão do componente de incerteza associado a cada fonte potencial de incerteza identificada, convertendo-as em incertezas padrão, ou seja, em desvio padrão.

A etapa final consistiu em calcular as incertezas, combinada e expandida, sendo uma associação de todas as contribuições de incerteza padronizadas individuais quantificadas na etapa anterior, fornecendo a incerteza total. O fator de abrangência apropriado deve ser aplicado para se obter a incerteza expandida, no caso do estudo K = 2 para 95% de confiança. Os valores obtidos para cada grandeza e suas respectivas incertezas-padrão foram combinadas e dispostos na planilha de cálculo do Excel, seguindo o método *Kragten*.⁵⁹

9.1.3 Padronização dos dados de concentração

A finalidade da padronização do conjunto de dados original é expressar cada observação em termos de variações inerentes ao sistema, que mantém informação de dados estatísticos. Nesse estudo, a padronização se fez necessária para poder haver equivalência entre os dados dos métodos avaliados, pois os dados originais estão em ordem de grandeza diferentes de concentração, e assim poder serem comparadas as técnicas analíticas.
A padronização é realizada para que o novo conjunto de dados tenha média zero e variância unitária. Isto é obtido por $(x_i - \bar{x})/s$, onde: x_i é i-gésima observação, \bar{x} é média e s é o desvio padrão do conjunto de dados original.

9.1.4 Densidade Kernel

A densidade Kernel é um método não paramétrico de estimação de função de densidade de probabilidade a partir de uma amostra empírica dos dados, onde inferências sobre a população são feitas. O estimador probabilístico não utiliza média e desvio padrão como parâmetro e não segue uma distribuição normal ou não tem elementos suficientes para afirmar que seja normal.

Seja $x = (x_1, \dots, x_n)$ uma amostra independente e identicamente distribuída de uma distribuição com função de densidade f que pretende ajustar sua forma. A densidade Kernel da distribuição dos dados é estimada pela Equação 4:

$$\hat{f}(y_j) = (1/nh) \sum_{i=1}^n K((y_j - x_i)/h)$$
 (4)

Onde: $K(\cdot)$ é uma função univariada que define a forma da densidade chamada função Kernel $j = 1, \dots, m \in h$ é largura de banda.

9.1.5 Teste de Kruskal-Wallis

Esse é um teste não paramétrico utilizado para comparar três ou mais populações. Ele é usado para testar a hipótese nula (H₀) de que todas as populações têm funções de distribuição iguais contra a hipótese alternativa (H₁) de que ao menos duas das populações possuem funções de distribuição diferentes.

A estatística de análise unidirecional da variância por escalas é dada pela Equação 5:

$$K = \frac{\frac{12}{N(N+1)} \cdot \left(\sum_{i=1}^{k} \frac{R_i^2}{n_i}\right) - 3 \cdot (N-1)}{1 - \frac{\sum_{i=1}^{k} \left(d_i^3 - d_i\right)}{(N^3 - N)}}$$
(5)

Onde: $N = n_1 + \dots + n_k$, R_i é a soma da i-gésima amostra e d_i é o número de valores associados dentro da i-gésima amostra que estão ligados a um valor particular. A hipótese nula é rejeitada se $K > \chi^2_{k-1}$ (quantil da distribuição de qui-quadrado com k - 1 graus de liberdade).

Os passos para realização do teste:

- Estabelece as hipóteses H₀ e H₁
- Ordenar de forma crescente de magnitude os valores deste novo conjunto de dados e associar a cada valor seu posto correspondente, tendo cada posto o mesmo sinal do valor que este representa.
- Calcular o valor da estatística K e fixar o nível de significância α.
- Encontrar os valores críticos referentes ao nível de significância fixado. Neste caso, calcular os valores Q_α de modo que P[K > Q_α] = α (sob H_o).
- Se H_{obs} > Q_α rejeitamos a hipótese nula de que as amostras provém de populações igualmente distribuídas.
- Calcular o p-valor.

9.1.6 Teste de Fligner-Killeen

Também é um teste não paramétrico que verifica a homogeneidade da variância quando os dados não são normalmente distribuídos, ou quando o problema de *outliers* não pode ser resolvido.

A estatística de teste é dada por $FK = \sum_{i=1}^{k} n_i \cdot (\bar{a}_{i\cdot} - \bar{a}_{\cdot\cdot})^2 / s^2$, onde $\bar{a}_{i\cdot}$ é a média da i-ésima amostra, $\bar{a}_{\cdot\cdot}$ é a média global e s^2 é o desvio padrão global (todos estes relacionados à a_{ij}). Por fim, $a_{ij} = \Phi(1/2 + R_{ij}/2 \cdot (N+1))$.

Onde: $\Phi(\cdot) \Phi$ é a função de distribuição cumulativa da distribuição normal padrão, R_{ij} é a classificação de $Z_{ij} = |y_{ij} - \tilde{y}_{i\cdot}|$ e $\tilde{y}_{i\cdot}$ é a mediana da i-ésima amostra. A hipótese nula é rejeitada se $FK > \chi^2_{k-1}$ (quantil da distribuição qui-quadrado com k - 1 grau de liberdade).

9.2 Resultados e discussões

Durante as etapas de quantificação, que incluem o preparo das amostras e analise no ESI-EM, foram identificadas as fontes de incerteza e agrupadas em duas etapas, sendo uma para determinação das eficiências de ionização relativas dos padrões de ésteres metílicos e a outra para as concentrações dos ésteres nos biodieseis, a Figura 48 mostra o diagrama Ishikawa. Portanto, as incertezas das EIR_e foram incluídas como uma das fontes de incerteza na segunda etapa



Figura 48. Diagramas de Ishikawa: a) fontes de incerteza para eficiência de ionização relativa e b) fontes de incerteza para concentração.

Onde: EIR_e = Eficiência de ionização relativa dos padrões de éster; I_e = Intensidade dos padrões de éster; C_{C19} = Concentração do padrão interno (C19:0); I_{C19} = Intensidade do padrão interno; C_e = Concentração dos padrões de éster; C_{eb} = Concentração do éster no biodiesel; I_{eb} = Intensidade do éster no biodiesel; C_{C19b} = Concentração do padrão interno (C19:0) no biodiesel; I_{C19b} = Intensidade do padrão interno no biodiesel; m = massa.

Os cálculos das incertezas para as eficiências de ionização relativas (EIR), de cada padrão de éster metílico estão dispostos no Anexo 7. Na Tabela 7, estão os resultados obtidos das EIR_e dos éster metílicos, associados às respectivas incertezas combinadas.

| Padrão de ester metílico | EIR | Incerteza (u) |
|--------------------------|----------|---------------|
| C10:0 | 0,104671 | 0,011615 |
| C12:0 | 0,133359 | 0,025612 |
| C14:0 | 0,326723 | 0,049760 |
| C16:0 | 0,593342 | 0,078573 |
| C16:1 | 1,163773 | 0,119817 |
| C18:0 | 0,951683 | 0,106162 |
| C18:1 | 1,794973 | 0,150520 |
| C18:2 | 2,141440 | 0,159719 |
| C18:3 | 1,742521 | 0,135137 |
| C22:0 | 1,678297 | 0,143763 |
| C22:1 | 3,325704 | 0,247401 |

 Tabela 7. Padrões de ésteres metílicos e suas respectivas EIR com as incertezas.

Os cálculos das incertezas finais das concentrações dos ésteres metílicos nos biodieseis de soja, canola, coco e crambe, estão descritos no Anexo 8, tanto as incertezas combinadas quanto expandidas para cada medição. Com base no referido anexo, pôde-se avaliar a influência de cada fonte de incerteza, utilizando o termo u(y,xi), e construido gráficos para avaliar o peso de cada uma nas quatro amostras e biodiesel (soja, canola, coco e crambe), conforme Figuras 49, 50, 51, 51,.



Figura 49. Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de soja.

_



Figura 50. Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de canola.



Fontes de Incerteza Côco

Figura 51. Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de côco.



Figura 52. Influência das fontes de incerteza para o biodiesel de crâmbe.

Pode ser observado que, em praticamente todos os casos, a fonte de incerteza com maior contribuição foi a EIRe, o que seria esperado, pois provém de combinações de outras fontes de incerteza em uma etapa anterior. Já a menor contribuição foi do I_{C19b} indicando uma boa repetibilidade das medições das intensidades do padrão interno (C19:0) nas amostras de biodiesel.

Uma contribuição bem maior do EIRe no biodiesel de crambe está associado a presença do éster C22:1, que apresentou a maior incerteza combinada (0,247104) dentre todos os padrões analisados.

Já no biodiesel de coco, houve uma forte contribuição do l_{eb}, fazendo com que se equiparasse em alguns casos com a EIRe como mais significativa, esse fato é observado principalmente com os ésteres de cadeia saturada, que nesse biodiesel se encontram em alta concentração, indicando que esses tipos de ésteres apresentam piores repetibilidades das intensidades medidas no ESI-EM. Calculadas as concentrações dos ésteres nos biodieseis pelo método ESI-EM e suas respectivas incertezas expandidas, o primeiro conjunto de dados foi construído, conforme Tabela 8, e foram incluídas também as concentrações obtidas pelos métodos de referência, CG-DIC e CG-EM.

| Tabela | 8. | Concentrações | obtidas | pelos | métodos | ESI-EM, | GC-EM | е | GC-DIC, | com | suas |
|---------|------|---------------|---------|-------|---------|---------|-------|---|---------|-----|------|
| respect | ivas | s incertezas. | | | | | | | | | |

| Biodiocal | Mátodo | | | | | | | Éster me | etílico - Co | ncentraç | ão (g∙Kg ⁻¹ |) | | | | | | | |
|------------|---------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|----------|--------------|----------|------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|-------|
| Diotalesei | Mictouo | C12:0 | ±υ | C14:0 | ±υ | C16:0 | ±υ | C18:0 | ±υ | C18:1 | ±υ | C18:2 | ±υ | C18:3 | ±υ | C22:0 | ±υ | C22:1 | ±υ |
| | ESI-EM | | | | | 0,0350 | 0,0084 | 0,00318 | 0,00064 | 0,112 | 0,020 | 0,258 | 0,043 | 0,0410 | 0,0072 | | | | |
| Soja | CG-EM | | | | | 103,81 | 8,57 | 29,68 | 1,05 | 218,79 | 17,47 | 519,27 | 40,59 | 63,55 | 1,61 | | | | |
| C | CG-DIC | | | | | 96,45 | 6,49 | 29,01 | 1,02 | 204,78 | 13,77 | 484,68 | 32,62 | 59,36 | 3,06 | | | | |
| | ESI-EM | | | | | 0,0107 | 0,0026 | 0,00163 | 0,00037 | 0,108 | 0,017 | 0,126 | 0,018 | 0,0300 | 0,0044 | 0,00369 | 0,00060 | 0,204 | 0,029 |
| Crambe | CG-EM | | | | | 30,02 | 2,27 | 14,47 | 0,31 | 171,15 | 12,92 | 164,47 | 11,61 | 33,40 | 0,68 | 15,42 | 0,31 | 391,45 | 27,30 |
| Crambe | CG-DIC | | | | | 19,75 | 1,47 | 11,60 | 0,47 | 164,00 | 11,84 | 156,11 | 11,33 | 31,88 | 1,17 | 14,96 | 0,31 | 358,76 | 26,73 |
| | ESI-EM | | | 0,0035 | 0,0011 | 0,0223 | 0,0055 | 0,00350 | 0,00082 | 0,242 | 0,042 | 0,155 | 0,024 | 0,0466 | 0,0075 | | | | |
| Canola | CG-EM | | | 0,630 | 0,033 | 59,03 | 4,87 | 27,74 | 1,42 | 427,73 | 33,02 | 252,67 | 19,64 | 64,50 | 1,56 | | | | |
| | CG-DIC | | | 0,352 | 0,010 | 54,74 | 4,35 | 27,53 | 1,26 | 415,26 | 32,82 | 248,06 | 19,52 | 60,83 | 1,92 | | | | |
| | ESI-EM | 0,173 | 0,084 | 0,068 | 0,027 | 0,0269 | 0,0088 | 0,0127 | 0,0036 | 0,0282 | 0,0071 | 0,0069 | 0,0014 | | | | | | |
| Coco | CG-EM | 430,89 | 31,87 | 173,73 | 12,84 | 74,60 | 5,53 | 22,75 | 0,86 | 59,51 | 4,97 | 16,33 | 0,22 | | | | | | |
| | CG-DIC | 445,84 | 33,09 | 178,19 | 13,25 | 71,95 | 5,42 | 21,59 | 0,92 | 56,73 | 4,27 | 16,10 | 0,48 | | | | | | |

Porém, devido às diferenças de ordem de concentração entre os métodos, o artifício da padronização dos resultados foi aplicado aos dados originais, para então torná-los comparáveis. Portanto, um segundo conjunto de dados padronizados foi construído, conforme Tabela 9. A padronização das incertezas foram calculadas utilizando o método Delta.

Tabela 9. Concentrações padronizadas pelos métodos ESI-EM, GC-EM e GC-DIC, com suas respectivas incertezas padronizadas.

| Rindiacal | Mátodo - | | | | | | | Éster met | ílico - Coi | ncentraçã | o padroi | nizada (z) | | | | | | | |
|-----------|----------|-------|------|----------|---------|---------|--------|-----------|-------------|-----------|----------|------------|---------|---------|--------|---------|--------|-------|-------|
| bioulesei | Wietodo | C12:0 | ± uz | C14:0 | ± uz | C16:0 | ± uz | C18:0 | ± uz | C18:1 | ± uz | C18:2 | ± uz | C18:3 | ± uz | C22:0 | ± uz | C22:1 | ± uz |
| | ESI-EM | | | | | -0,537 | 0,041 | -0,8488 | 0,0031 | 0,219 | 0,096 | 1,65 | 0,21 | -0,479 | 0,035 | | | | |
| Soja | CG-EM | | | | | -0,418 | 0,022 | -0,7908 | 0,0026 | 0,160 | 0,044 | 1,67 | 0,10 | -0,6206 | 0,0040 | | | | |
| | CG-DIC | | | | | -0,423 | 0,017 | -0,7862 | 0,0027 | 0,161 | 0,037 | 1,670 | 0,088 | -0,6226 | 0,0083 | | | | |
| | ESI-EM | | | | | -0,747 | 0,016 | -0,8632 | 0,0024 | 0,49 | 0,11 | 0,73 | 0,12 | -0,501 | 0,028 | -0,8369 | 0,0038 | 1,72 | 0,18 |
| Crambe | CG-EM | | | | | -0,6272 | 0,0082 | -0,7391 | 0,0011 | 0,388 | 0,046 | 0,340 | 0,042 | -0,6029 | 0,0025 | -0,7323 | 0,0011 | 1,973 | 0,098 |
| Crambe (| CG-DIC | | | | | -0,6852 | 0,0057 | -0,7484 | 0,0018 | 0,433 | 0,046 | 0,372 | 0,044 | -0,5912 | 0,0045 | -0,7223 | 0,0012 | 1,94 | 0,10 |
| | ESI-EM | | | -0,7685 | 0,0056 | -0,577 | 0,028 | -0,7689 | 0,0042 | 1,66 | 0,21 | 0,78 | 0,12 | -0,329 | 0,038 | | | | |
| Canola | CG-EM | | | -0,82595 | 0,00009 | -0,477 | 0,015 | -0,6638 | 0,0043 | 1,729 | 0,099 | 0,682 | 0,059 | -0,4439 | 0,0047 | | | | |
| | CG-DIC | | | -0,82243 | 0,00003 | -0,489 | 0,013 | -0,6558 | 0,0039 | 1,72 | 0,10 | 0,697 | 0,060 | -0,4515 | 0,0059 | | | | |
| | ESI-EM | 1,92 | 0,67 | 0,239 | 0,213 | -0,409 | 0,070 | -0,635 | 0,029 | -0,388 | 0,056 | -0,728 | 0,011 | | | | | | |
| Сосо | CG-EM | 1,91 | 0,10 | 0,279 | 0,041 | -0,348 | 0,017 | -0,6762 | 0,0027 | -0,444 | 0,016 | -0,71688 | 0,00070 | | | | | | |
| | CG-DIC | 1,91 | 0,10 | 0,282 | 0,040 | -0,363 | 0,016 | -0,6690 | 0,0028 | -0,456 | 0,013 | -0,7024 | 0,0015 | | | | | | |

Utilizando os valores padronizados, uma primeira avaliação comparativa da eficiência da técnica ESI-EM para quantificação dos ésteres metílicos no biodiesel pôde ser feita. Para cada biodiesel foi reunido em um único gráfico os valores padronizados das concentrações dos ésteres com suas respectivas incertezas obtidos com os três métodos. conforme Figura 53.



Figura 53. Comparação das concentrações padronizadas e suas incertezas para ESI-EM, CG-EM e CG-FID nas quatro amostras de biodiesel.

Como observado na maioria dos casos, os valores de incerteza estão sobrepostos entre o método ESI-EM e pelo menos um dos dois métodos de referência, mostrando equivalência entre eles, como pode ser evidenciado no biodiesel de coco.

Nos outros três biodieseis houve algumas exceções, como na soja (C18:0) e C18:3), na canola (C14:0, C18:0 e C18:3), e no crambe (C18:0, C18:2, C18:3 e C22:0), mas apesar das incertezas padronizadas não estarem se sobrepondo, seus valores estão muito próximos. O estearato de metila (C18:0), bem como, o linolenato de metila (C18:3) foram os ésteres que menos apresentaram equivalência.

Uma tendência também foi observada, em que, quanto menor a intensidade do éster, menores suas incertezas, portanto, a sobreposição entre os limites não foram observados.

Como outra forma de avaliação da equivalência entre os métodos, foram construídos gráficos de densidade usando a função Kernel gaussiana $K(u) = (1/\sqrt{2\pi})exp\{-(1/2)u^2\}$ e intervalos de confiança percentil *bootstrap* 95% ^{60,61}, conforme Figura 54. A largura de banda escolhida foi $h = (4s^5/3n)^{0.2}$ (regra de *Silverman*), onde *s* é desvio padrão e *n* o número de observações.⁶²



Figura 54. Gráficos de densidade usando a função Kernel gaussiana.

A interseção entre as áreas hachuradas indica que não há diferença entre os métodos, portanto que eles são equivalentes. Contudo, somente no biodiesel de crambe há uma pequena região em que o ESI-MS subestima, ou superestima, os valores de concentração.

Os testes de Kruskal-Wallis e Fligner-Killeen foram aplicados para testar a homogeneidade das variâncias, e indicaram que não há diferença entre os métodos analíticos e suas variâncias ao nível de 5%, conforme observado na Tabela 10. Um p-valor superior a 0,95 indica que não há evidência da hipótese nula poder ser rejeitada. Por mais uma vez o biodiesel de crambe apresentou um desempenho um pouco pior frente aos demais, devido ao valor de 0,85 no tesete de Fligner-Killen.

Table 10. p-valor Kruskal-Wallis e Fligner-Killeen para cada biodiesel.

| Teste | | p- | valor | |
|-----------------|--------|------|--------|------|
| | Canola | Côco | Crambe | Soja |
| Kruskal-Wallis | 1 | 0,99 | 0,96 | 0,99 |
| Fligner-Killeen | 0,95 | 0,99 | 0,85 | 0,94 |

Após as avaliações comparativas, usando abordagens estatísticas e de incerteza com dados padronizados, podemos considerar o grande potencial da técnica proposta para quantificação dos ésteres em biodiesel por ESI-EM.

Para uma confirmação desse potencial, uma abordagem mais aprofundada com os dados diretos de concentração (não padronizados) deve ser feita, além de um estudo de validação do método.

10 CONCLUSÕES

A avaliação dos fatores de influencia da fonte ESI nas intensidades dos ésteres mostrou que os parâmetros, tensão do cone de amostragem, com influência na formação de aglomerados (dímeros e trímeros), e temperatura de dessolvatação, quanto à formação de produtos de oxidação, foram os que apresentaram maiores alterações nos perfis de esteres. Portanto, um ajuste correto desses parâmetros evita a perda do sinal desejado referente aos ésteres metílicos.

A análise exploratória das amostras de biodiesel mostrou que dentro de um grupo, ou seja, sua origem, existe uma variação natural de abundâncias dos ésteres entre diferentes replicatas verdadeiras. Em dois casos dentre as amostras adiquiridas, os perfis foram muito diferentes, portanto considerados *outliers*, e um dos motivos desses valores aberrantes pode ser atribuído a adulteração da óleo vegetal usado como matéria prima. A análise exploratória com PCA indicou semelhanças e diferenças entre as classes (origens) devido aos agrupamentos formados.

Um número maior de amostras em cada classe tornaria estatisticamente viável a realização de um estudo de classificação, utilizando uma abordagem de aprendizado supervisionado, criando um modelo para identificação da origem em amostras de biodiesel desconhecidas.

O estudo de predição contribuiu para mais uma opção analítica na determinação da viscosidade e massa específica, demonstrando a capacidade do ESI-EM em predizer simultaneamente essas propriedades. Outras propriedades físicas e químicas do biodiesel, também poderiam ser correlacionadas com as intensidades dos ésteres metílicos determinadas por essa técnica, utilizando a metodologia semelhante para modelagem.

Em geral, ambos os modelos propostos, RLMM e PLSR, mostraram-se robustos na estimativa da viscosidade cinemática e massa específica do biodiesel. O desempenho do estudo preditivo foi bastante semelhante em termos de RMSE e R² para ambas as técnicas. Entretanto, enquanto o modelo RLMM levou em conta apenas quatro variáveis regressoras, devido à fortes redundâncias de variáveis correlacionadas, o modelo PLSR continha informação de todos os ésteres, tornando-se um modelo mais versátil, principalmente no caso de novas amostras de biodiesel com elevadas concentrações dos ésteres que não se encontram entre os quatro do modelo RLMM.

O estudo de quantificação apresentou também um alto potencial da técnica ESI-MS para quantificação das concentrações dos ésteres metílicos em biodiesel, partindo da aplicação do conceito de eficiência de ionização relativa (EIR), da estimativa das incertezas das medições, até a comparação com dois métodos de referência CG-EM e CG-DIC.

Como os cálculos das concentrações estão correlacionados com os valores de EIR, os mesmos só poderão ser utilizados em cálculos futuros se as análises dos biodieseis forem realizadas mantendo-se estritamente os valores dos parâmetros da fonte ESI pois, quaisquer alterações invalidariam os valores obtidos de acordo com a metodologia.

A estimativa das incertezas para o ESI-MS indicou o valor EIR como a maior contribuição, sendo então uma etapa que necessita de melhor atenção quanto às suas semições para minimizar a incerteza dessa fonte.

O recurso da padronização das concetrações foi a condição adotada para tornar os resultados compoaráveis, portanto analisando em conjunto os três métodos (ESI-EM, CG-DIC e CG-EM), na maioria dos ésteres metílicos evidenciou-se equivalência entre eles, verificada pela proximidade dos valores de concentração e pela sobreposição dos limites de incerteza.

Os resultados também indicaram uma concordância estatística entre os métodos analíticos na medição de todas as amostras de biodiesel utilizadas, portanto, a espectrometria de massa, com infusão direta da amostra de biodiesel na fonte de ionização por eletrospray (ESI-EM), confirmou seu potencial para, com apenas uma única análise, ser capaz de diferenciar origens de biodiesel, predizer propriedades físicas e quantificar ésteres metílicos.

A metodologia utiliza apenas um volume da ordem de microlitros de biodiesel para análise e leva menos de um minuto para gerar resultados, dessa forma, apresenta vantagens quanto a quantidade de amostras utilizadas, comparado com viscosímetros e densímetros, na determinação da viscosidade e massa específica, e quanto ao tempo de análise para quantificação dos ésteres, comparado aos métodos por cromatografia à gás. Podendo assim, tornar-se uma técnica reconhecida por organismos normalizadores, e sua utilização como metodologia alternativa para alguns parâmetros de qualidade do biodiesel.

Como proposta futura, algumas considerações podem ser adotadas: o uso de um espectrômetro de massa de alta resolução melhoram a detecção dos ésteres; no estudo de predição, quanto maior o número de pontos amostrais, mais ajustada fica a regressão, portanto podendo ser ampliado com maiores combinações de biodieseis com diferentes

perfis de ésteres; o método de preparo das amostras utilizado no estudo de quantificação pode ser ajustado para apresentar concentrações na mesma ordem de grandeza, e assim serem comparados diretamente sem necessidade de padronização; um estudo de validação do método ESI-EM para quantificação deve ser realizado para avaliar também outros parâmetros não contemplados nessa tese, tais como: seletividade, faixa de trabalho, linearidade, limite de detecção e de quantificação, dentre outros; e por fim, deve ser realizado um estudo de reprodutibilidade.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. Lei nº 13.263 de 23 de março de 2016, Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.
- 2. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim mensal do biodisel (Fevereiro). 2017. disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp
- 3. KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**, AOCS Press: Champaign, USA, 2005.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica . Química Nova, 30, 2007, p. 667–676.
- 5. MUNARI, B. F.; CAVAGNINO, D. Determination of total FAME and linolenic acid methyl ester in pure biodiesel (B100) by GC in Compliance with EN 14103., **Biofuel Industry News**, 2009, p. 32-33.
- 6. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.Resolução nº 45, DUO 26 de maiode 2014.
- 7. WU, Z.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Characterization of vegetable oils: detailed compositional fingerprints derived from electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry., J. Agric. Food Chem., 52, 2004, p. 5322–5328.
- CROTTI, A. E. M.; VESSECCHI, R.; LOPES, J. L. C.; LOPES, N. P. Espectrometria de massas com ionização por 'Electrospray': Processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular., Quimica Nova, 29, 2006, p. 287– 292.
- CRUZ, G. F.; FONSECA, M. G.; CABRAL, E. C.; CÉLIA, R.; SILVA, F. Composição graxa e estabilidade oxidativa de oleaginosas (*Virola surinamensis e Carapa guianensis*) nativas de ecossistemas naturais da região Norte do Brasil., **3th Congresso da RBTB**, 2009.
- 10. CRUZ, G. F.; FONSECA, M. G.; CABRAL, E. C.; CUNHA, V. S. Natural Markers in Vegetable Oils for Quality Control by ESI-MS Database Fingerprinting. **Sociedade Brasileira de Espectrometria de Massas – BrMASS**, 2009.
- FONSECA, M. G.; CRUZ, G. F.; CABRAL, E. C.; CUNHA, V. S. Source Vegetable Oil Selection for Biofuel Production by ESI-MS : Ucuuba (*Virola surinamensis*) characterization., Sociedade Brasileira de Espectrometria de Massas – BrMASS, 2009.
- 12. SILVA, S. R. C.; GONÇALVES, L. V.; LEAL, R. V. P.; FILGUEIRAS, P. R.; POPPI, R. J.; CUNHA, V. S.; DARODA, R. J. Use of Chemometrics for identify Biodiesel from different

82

origins by ESI Q-Tof MS. Sociedade Brasileira de Espectrometria de Massas – BrMASS, 2011.

- CATHARINO, R. R.; MILAGRE, H. M. S.; SARAIVA, S. A.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U.; EBERLIN, M.N. Biodiesel typification and quality control by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting., Energy and Fuels, 21, 2007, p. 3698–3701.
- CABRAL, E.; CRUZ, G. F.; SIMAS, R. C.; SANVIDO, G. B.; GONÇALVES, L. V.; LEAL, R. V. P.; SILVA, R. C. F.; SILVA, J. C. T.; BARATA. L. E. S.; CUNHA, V. S.; FRANÇA, L. F.; DARODA, R. J.; SÁ, G. F.; EBERLIN, M. N. Typification and quality control of the Andiroba (*Carapa guianensis*) oil via mass spectrometry fingerprinting. Analytical Methods, 5, 2013, p. 1385-1391.
- 15. ALVES, J. O. SENA, M. M.; AUGUSTI, R. Multivariate calibration applied to ESI mass spectrometry data: a tool to quantify adulteration in extra virgin olive oil with inexpensive edible oils, **Analytical Methods**, 6(18), 2014, p. 7502-7509.
- ABDELNUR, P. V.; CATHARINO, R. R.; COELHO, M.; SARAIVA, S. A.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U.; EBERLIN, M.N.; SCHWAB. N.; SOUZA, V. Blends of soybean biodiesel with petrodiesel: direct quantitation via mass spectrometry. J. Braz. Chem. Soc., 24, 2013, p. 946–952.
- GARRETT, R.; VAZ, B. G.; HOVELL, A. M. C.; EBERLIN, M. N.; REZENDE, C. M. Arabica and Robusta coffees: Identification of major polar compounds and quantification of blends by direct-infusion electrospray ionization-mass spectrometry., J. Agric. Food Chem., 60, 2012, p. 4253–4258.
- 18. HOFFMAN. E.; STROOBANT, V. Mass Spectrometry: Principles and Applications, 3th ed., Wiley, Chichester, UK, 2007.
- 19. WATSON, J. T.; SPARKMAN, O. D. Introduction to Mass Spectrometry, 4th ed., Wiley: Chichester, UK, 2007.
- 20. GUO, B.C.; CONKLIN, B.J.; CASTLEMAN, A.W. Thermochemical Properties of Ion Complexes Na+(M)n in the Gas Phase, **J. Am. Chem. Soc.**, 111, 1989, p. 6506–6510.
- 21. KEBARLE, P. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry, **J. Mass Spectrom.**, 35, 2000, p. 804–817.
- 22. CECH, N. B.; ENKE, C. G. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. **Mass Spectrom. Rev.** 20, 2002, p. 362–387.
- FENN, J. B.; ROSELL, J.; NOHMI, T.; SHEN, S.; BANKS, F. J. Biochemical and Biotechnological Applications of Electrospray Ionization Mass Spectrometry, 1th ed., A. Peter Snyder, USA, 1995.
- LEITO, I.; HERODES, K.; HUOPOLAINEN, M.; VIRRO, K.; KÜNNAPAS, A.; KRUVE, A.; TANNER, R. Towards the electrospray ionization mass spectrometry ionization efficiency scale of organic compounds, **Rapid Commun. Mass Spectrom**., 22, 2008, p. 379.

- 25. OTTO, M. Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry, 2th ed., Wiley: Chichester, UK, 2007.
- VANDEGINSTE, B.G.M.; MASSART, D.L.; BUYDENS, L.M.C.; JONG, S.; LEWI, P.J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B, 1th ed., Elsevier Science, UK, 1998.
- 27. HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R.; FRIEDMAN, J. **The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction**, 2th ed., Springer, 2009.
- MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; PEPE, I. M.; SANTOS, T. A.; SILVA, H. R. G.; COSTA N. P. R. Prediction of properties of biodiesel-diesel blends using spectrofluorimetry and multivariate calibration. Central European Journal of Chemistry, 10(4), 2012, p.1328-1337.
- 29. MENG, X.; WANG, T., W.; JIA, M. Neural network prediction of biodiesel kinematic viscosity at 313 K, **Fuel**, 121, 2014, p. 133-140.
- 30. TONG, D.; HU, C.; JIANG, K.; LI, Y. Cetane number prediction of biodiesel from the composition of the fatty acid methyl esters, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 88(3), 2011, p. 415-423.
- 31. SILVA, F. L. N.; SCHMIDT, E. M.; MESSIAS, C. L.; EBERLIN, M. N.; SAWAYA, A. C. H. F. Quantitation of organic acids in wine and grapes by direct infusion electrospray ionization mass spectrometry, **Anal. Methods**, 7, 2015, p. 53–62.
- 32. EIDE, I.; ZAHLSEN, K. Chemical Fingerprinting of Biodiesel Using Electrospray Mass Spectrometry and Chemometrics: Characterization, Discrimination, Identification, and Quantification in Petrodiesel. **Energy & Fuels**, 21 (6), 2007, p. 3702–3708.
- 33. BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. **Anal. Chim. Acta**, 689, 2011, p. 190–197.
- 34. ROCHA, W. F. C.; VAZ, B. G.; SARMANHO, G. F.; LEAL, L. H. C.; NOGUEIRA, R.; SILVA, V. F.; BORGES, C.N. Chemometric techniques applied for classification and quantification of binary biodiesel/diesel blends, **Analytical Letters**, 45, 2012, p. 2398–2411.
- 35. FLORES, I. S.; GODINHO, M. S.; OLIVEIRA, A. E.; ALCANTARA, G. B.; MONTEIRO, M. R.; MENEZES, S. M. C.; LIÃO, L. M. Discrimination of biodiesel blends with 1H-NMR spectroscopy and principal components analysis, **Fuel**, 99, 2012, p. 40–44.
- MUSTAFA, Z.; MILINA, R.; SIMEONOVA, P. A.; TSAKOVSKI, S. L.; SIMEONOV, V. D. Prediction of class membership of biodiesels using chemometrics, J Env. Sci Heal. A Tox Hazard Subst Env. Eng, 2015, p. 72–80.
- COSTA, G. B; FERNANDES, D. D. S.; ALMEIDA, V. E.; ARAÚJO, T. S. P.; MELO, J. P.; DINIZ,
 P. H. G. D.; VÉRAS, G. Digital image-based classification of biodiesel, Talanta, 139, 2015, p. 50–55.
- 38. VERAS, G.; GOMES, A. A; SILVA, A. C.; BRITO, A. L. B.; ALMEIDA, P. B. A.; MEDEIROS, E. P. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques,

Talanta, 83, 2010, p. 565–568.

- 39. FREITAS, S. V. D.; OLIVEIRA, M. B.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Measurement and prediction of biodiesel surface tensions, **Energy and Fuels**, 26, 2012, p. 3048-3053.
- 40. DANTAS, H. V.; LIMA, M. B. Classificação quimiométrica de vinagres usando espectros UV-Vis, **1º Congresso de Química do Brasil**, 2010.
- SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA, **Rev. Bras. Ciências Farm.**, 40, 2004, p. 387–396.
- 42. _____. NBR 15983: Produtos de petróleo Determinação da viscosidade dinâmica e massa específica de líquidos através de viscosímetro Stabinger (e o cálculo de viscosidade cinemática), *Rio de janeiro*, 2012.
- 43. HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. Lab. Pract. 22, 1973, p. 475–473.
- 44. LIPPENS, J.L.; MANGRUM, J.B.; MCINTYRE, W.; REDICK, B.; FABRIS, D. A simple heatedcapillary modification improves the analysis of non-covalent complexes by Z-spray electrospray ionization. **Rapid Commun. Mass Spectrom.**, 1, 2016, p. 773–783.
- 45. C. B. JASIECZEK, A. BUZY, D. M. HADDLETON, K. R. J. Electrospray ionization mass spectrometry of poly(styrene), **Rapid Commun. Mass Spectrom.**,10, 1996, p. 509–514.
- 46. MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. Introduction to Linear Regression Analysis. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- 47. KUTNER, M.; NACHTSHEIM, C.; NETER, J.; LI, W. **Applied Linear Statistical Models**, 5th ed., Irwin, U.S.A, 1996.
- 48. RENCHER, A. C. Methods of Multivariate Analysis. 2th ed., Wiley-Interscience, 2002.
- 49. WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 58, 2001, p. 109–130.
- 50. NAES, T.; MARTENS, H. Principal component regression in NIR analysis: viewpoints, background details and selection of componentes. **Journal of Chemometrics**, 2(2), 1988, p. 155-167.
- 51. FRANK, I. E.; FRIEDMAN, J. H. A Statistical View of Some Chemometrics Regression Tool, **Technometrics**, 35(2), 1993, p. 109-135.
- 52. R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. **R Foundation** for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2017.
- 53. FOX, J.; WEISBERG, S. An R Companion to Applied Regression, 2th ed., Thousand Oaks CA: Sage, 2011.

- 54. MEVIK, B.-H.; WEHRENS, R. The pls Package: Principal Component and Partial Least Squares Regression in R., Journal of Statistical Software, 18(2), 2007, p. 1-24.
- 55. MINASNY, B. AND MCBRATNEY, A. Why you don't need to use RPD?, **Pedometron**, 33, 2013, p. 14-15.
- 56. LEITO, I.; OSS, M.; KRUVE, A.; HERODES, K. Electrospray Ionization Efficiency Scale of Organic Compounds, **Anal. Chem**., 82, 2010, p. 2865.
- 57. INMETRO. Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement ISO GUM), 2008
- 58. ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS A. Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3th ed., 2012.
- 59. KRAGTEN, J. Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, **Analyst**, 119, 1994, p. 2149–2260.
- 60. FIORIO, C. V. Confidence intervals for kernel density estimation, **The Stata Journal**, 2004, 4, p. 168–179.
- 61. HALL, G. J.; KENNY, J. E. Estuarine water classification using EEM spectroscopy and PARAFAC–SIMCA, **Anal. Chim. Acta**, 581, 2007, p. 118–124.
- 63. SILVERMAN, B. W. Density Estimation for Statistics and Data Analysis, **Monographs on Statistics and Applied Probability**, London: Chapman and Hall, 1986.

ANEXO 1 – ANÁLISE EXPLORATÓRIA – DADOS ORIGINAIS (Arquivo usado no Software R: dados_classificacao_todos_Final.txt)

| ORIGEM | CODIGO | C10:0 | C12:0 | C14:0 | C16:0 | C16:1 | C18:0 | C18:1 | C18:1:OH | C18:2 | C18:3 | C20:5 | C21:1 | C22:1 |
|----------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ALGODÃO | Alg1a | 6,68E-04 | 1,10E-04 | 2,21E-03 | 3,51E-02 | 2,48E-03 | 0,00E+00 | 1,15E-01 | 0,00E+00 | 5,15E-01 | 2,36E-03 | 3,25E-04 | 1,75E-03 | 2,40E-03 |
| ALGODÃO | Alg1b | 6,77E-04 | 1,11E-04 | 2,29E-03 | 3,51E-02 | 2,51E-03 | 0,00E+00 | 1,16E-01 | 0,00E+00 | 5,12E-01 | 2,23E-03 | 3,03E-04 | 1,67E-03 | 2,40E-03 |
| ALGODÃO | Alg1c | 6,44E-04 | 1,03E-04 | 2,26E-03 | 3,49E-02 | 2,42E-03 | 0,00E+00 | 1,14E-01 | 0,00E+00 | 5,17E-01 | 2,30E-03 | 2,80E-04 | 1,66E-03 | 2,36E-03 |
| ALGODÃO | Alg3a | 6,47E-04 | 0,00E+00 | 5,92E-04 | 1,06E-02 | 4,34E-04 | 0,00E+00 | 1,30E-01 | 0,00E+00 | 6,47E-01 | 1,21E-01 | 0,00E+00 | 1,47E-04 | 6,78E-03 |
| ALGODÃO | Alg3b | 6,12E-04 | 0,00E+00 | 6,12E-04 | 1,11E-02 | 4,45E-04 | 0,00E+00 | 1,33E-01 | 0,00E+00 | 6,42E-01 | 1,22E-01 | 0,00E+00 | 1,44E-04 | 6,42E-03 |
| ALGODÃO | Alg3c | 6,39E-04 | 0,00E+00 | 6,29E-04 | 1,16E-02 | 4,67E-04 | 0,00E+00 | 1,34E-01 | 0,00E+00 | 6,39E-01 | 1,23E-01 | 0,00E+00 | 1,18E-04 | 6,53E-03 |
| ALGODÃO | Alg4a | 1,05E-03 | 0,00E+00 | 1,20E-03 | 3,13E-02 | 1,98E-03 | 0,00E+00 | 1,13E-01 | 0,00E+00 | 6,90E-01 | 2,48E-02 | 0,00E+00 | 2,87E-04 | 6,68E-03 |
| ALGODÃO | Alg4b | 1,10E-03 | 0,00E+00 | 1,21E-03 | 3,07E-02 | 1,99E-03 | 0,00E+00 | 1,12E-01 | 0,00E+00 | 6,91E-01 | 2,51E-02 | 0,00E+00 | 3,24E-04 | 6,35E-03 |
| ALGODÃO | Alg4c | 1,11E-03 | 0,00E+00 | 1,21E-03 | 3,02E-02 | 1,78E-03 | 0,00E+00 | 1,11E-01 | 0,00E+00 | 6,86E-01 | 2,54E-02 | 0,00E+00 | 3,75E-04 | 6,29E-03 |
| ALGODÃO | Alg5a | 4,07E-04 | 0,00E+00 | 3,91E-03 | 1,26E-02 | 4,26E-03 | 0,00E+00 | 1,41E-01 | 0,00E+00 | 5,31E-01 | 8,20E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,71E-03 |
| ALGODÃO | Alg5b | 4,05E-04 | 0,00E+00 | 4,36E-03 | 1,33E-02 | 4,42E-03 | 0,00E+00 | 1,39E-01 | 0,00E+00 | 5,24E-01 | 8,09E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,58E-03 |
| ALGODÃO | Alg5c | 4,12E-04 | 0,00E+00 | 4,46E-03 | 1,36E-02 | 4,40E-03 | 0,00E+00 | 1,39E-01 | 0,00E+00 | 5,21E-01 | 8,07E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,62E-03 |
| ANDIROBA | And2a | 8,58E-04 | 0,00E+00 | 9,85E-04 | 1,92E-02 | 1,54E-03 | 0,00E+00 | 2,14E-01 | 0,00E+00 | 5,82E-01 | 8,79E-02 | 0,00E+00 | 1,71E-04 | 5,21E-03 |
| ANDIROBA | And2b | 8,68E-04 | 0,00E+00 | 1,01E-03 | 1,99E-02 | 1,59E-03 | 0,00E+00 | 2,13E-01 | 0,00E+00 | 5,82E-01 | 8,74E-02 | 0,00E+00 | 2,01E-04 | 5,08E-03 |
| ANDIROBA | And2c | 8,74E-04 | 2,30E-05 | 9,85E-04 | 1,99E-02 | 1,48E-03 | 0,00E+00 | 2,15E-01 | 0,00E+00 | 5,83E-01 | 8,74E-02 | 0,00E+00 | 1,61E-04 | 5,03E-03 |
| ANDIROBA | And3a | 8,09E-04 | 0,00E+00 | 7,44E-04 | 1,40E-02 | 1,04E-03 | 0,00E+00 | 1,70E-01 | 0,00E+00 | 6,12E-01 | 1,02E-01 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,29E-03 |
| ANDIROBA | And3b | 7,89E-04 | 0,00E+00 | 7,94E-04 | 1,51E-02 | 1,04E-03 | 0,00E+00 | 1,72E-01 | 0,00E+00 | 6,09E-01 | 1,02E-01 | 6,40E-05 | 2,19E-04 | 2,26E-03 |
| ANDIROBA | And3c | 7,22E-04 | 0,00E+00 | 8,78E-04 | 1,61E-02 | 1,16E-03 | 0,00E+00 | 1,77E-01 | 0,00E+00 | 5,98E-01 | 1,04E-01 | 0,00E+00 | 1,63E-04 | 2,36E-03 |
| ANDIROBA | And4a | 3,76E-04 | 0,00E+00 | 8,89E-04 | 1,34E-02 | 7,16E-04 | 0,00E+00 | 1,52E-01 | 0,00E+00 | 6,43E-01 | 1,06E-01 | 0,00E+00 | 2,25E-04 | 4,23E-03 |
| ANDIROBA | And4b | 3,84E-04 | 0,00E+00 | 8,97E-04 | 1,43E-02 | 7,46E-04 | 0,00E+00 | 1,56E-01 | 0,00E+00 | 6,35E-01 | 1,08E-01 | 0,00E+00 | 2,20E-04 | 4,07E-03 |
| ANDIROBA | And4c | 3,87E-04 | 0,00E+00 | 8,96E-04 | 1,49E-02 | 7,54E-04 | 0,00E+00 | 1,58E-01 | 0,00E+00 | 6,26E-01 | 1,09E-01 | 0,00E+00 | 1,94E-04 | 3,94E-03 |
| ANDIROBA | And6a | 5,74E-04 | 4,70E-04 | 1,34E-03 | 7,73E-02 | 1,11E-02 | 0,00E+00 | 5,43E-01 | 0,00E+00 | 2,52E-01 | 1,02E-02 | 0,00E+00 | 2,99E-04 | 4,16E-03 |
| ANDIROBA | And6b | 5,88E-04 | 4,97E-04 | 1,39E-03 | 7,89E-02 | 1,12E-02 | 0,00E+00 | 5,39E-01 | 0,00E+00 | 2,55E-01 | 1,03E-02 | 0,00E+00 | 3,16E-04 | 4,20E-03 |
| ANDIROBA | And6c | 5,60E-04 | 4,39E-04 | 1,36E-03 | 7,62E-02 | 1,11E-02 | 0,00E+00 | 5,43E-01 | 0,00E+00 | 2,55E-01 | 1,03E-02 | 0,00E+00 | 2,87E-04 | 4,31E-03 |
| BABAÇU | Bab1a | 5,31E-03 | 1,78E-01 | 1,20E-01 | 9,91E-02 | 5,01E-04 | 4,43E-02 | 3,62E-01 | 0,00E+00 | 8,32E-02 | 3,05E-03 | 0,00E+00 | 1,72E-04 | 1,84E-03 |
| BABAÇU | Bab1b | 4,79E-03 | 1,59E-01 | 1,13E-01 | 9,76E-02 | 5,37E-04 | 4,53E-02 | 3,76E-01 | 0,00E+00 | 8,75E-02 | 3,39E-03 | 0,00E+00 | 1,78E-04 | 2,05E-03 |
| BABAÇU | Bab1c | 3,92E-03 | 1,27E-01 | 9,26E-02 | 8,19E-02 | 4,22E-04 | 3,96E-02 | 3,28E-01 | 0,00E+00 | 7,81E-02 | 3,00E-03 | 0,00E+00 | 2,22E-04 | 1,90E-03 |
| BABAÇU | Bab2a | 5,57E-03 | 1,69E-01 | 9,78E-02 | 8,19E-02 | 8,52E-04 | 5,14E-02 | 2,58E-01 | 0,00E+00 | 8,57E-02 | 3,56E-03 | 3,42E-04 | 1,29E-03 | 8,39E-04 |
| BABAÇU | Bab2b | 6,83E-03 | 1,91E-01 | 1,02E-01 | 8,21E-02 | 8,67E-04 | 5,02E-02 | 2,48E-01 | 0,00E+00 | 8,00E-02 | 3,46E-03 | 2,38E-04 | 1,22E-03 | 7,11E-04 |
| BABAÇU | Bab2c | 7,27E-03 | 2,00E-01 | 1,04E-01 | 8,08E-02 | 8,60E-04 | 4,88E-02 | 2,43E-01 | 0,00E+00 | 7,79E-02 | 3,46E-03 | 2,15E-04 | 1,26E-03 | 7,13E-04 |
| BABAÇU | Bab3a | 1,10E-02 | 2,08E-01 | 1,58E-01 | 1,06E-01 | 0,00E+00 | 4,71E-02 | 1,11E-01 | 0,00E+00 | 2,36E-02 | 2,95E-03 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,56E-03 |
| BABAÇU | Bab3b | 1,52E-02 | 2,80E-01 | 1,92E-01 | 1,21E-01 | 3,44E-04 | 5,49E-02 | 1,26E-01 | 0,00E+00 | 2,68E-02 | 3,82E-03 | 0,00E+00 | 1,76E-04 | 0,00E+00 |
| BABAÇU | Bab3c | 1,43E-02 | 2,58E-01 | 1,86E-01 | 1,22E-01 | 3,37E-04 | 5,71E-02 | 1,32E-01 | 0,00E+00 | 2,85E-02 | 4,16E-03 | 0,00E+00 | 1,70E-04 | 0,00E+00 |
| BABAÇU | Bab4a | 4,39E-03 | 1,33E-01 | 1,15E-01 | 1,00E-01 | 3,37E-04 | 5,16E-02 | 3,15E-01 | 0,00E+00 | 1,04E-01 | 9,03E-03 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,66E-03 |
| BABAÇU | Bab4b | 5,62E-03 | 1,72E-01 | 1,35E-01 | 1,06E-01 | 4,65E-04 | 5,01E-02 | 2,97E-01 | 0,00E+00 | 9,21E-02 | 7,25E-03 | 0,00E+00 | 2,88E-04 | 2,78E-03 |
| BABAÇU | Bab4c | 6,59E-03 | 1,95E-01 | 1,43E-01 | 1,07E-01 | 4,32E-04 | 4,84E-02 | 2,85E-01 | 0,00E+00 | 8,57E-02 | 6,78E-03 | 0,00E+00 | 2,06E-04 | 2,45E-03 |
| BABAÇU | Bab5a | 6,39E-03 | 1,60E-01 | 1,19E-01 | 9,51E-02 | 6,46E-04 | 4,76E-02 | 2,75E-01 | 0,00E+00 | 1,09E-01 | 8,68E-03 | 0,00E+00 | 3,47E-04 | 3,06E-03 |
| BABAÇU | Bab5b | 8,40E-03 | 2,03E-01 | 1,34E-01 | 9,58E-02 | 5,74E-04 | 4,52E-02 | 2,53E-01 | 0,00E+00 | 9,72E-02 | 7,51E-03 | 0,00E+00 | 2,61E-04 | 2,58E-03 |
| BABAÇU | Bab5c | 8,11E-03 | 1,99E-01 | 1,32E-01 | 9,63E-02 | 5,92E-04 | 4,56E-02 | 2,56E-01 | 0,00E+00 | 9,85E-02 | 7,66E-03 | 0,00E+00 | 2,46E-04 | 2,51E-03 |
| BABAÇU | Bab6a | 9,31E-03 | 2,25E-01 | 1,29E-01 | 8,61E-02 | 5,96E-04 | 4,13E-02 | 3,02E-01 | 0,00E+00 | 6,37E-02 | 3,66E-03 | 0,00E+00 | 2,59E-04 | 2,72E-03 |
| BABAÇU | Bab6b | 1,06E-02 | 2,42E-01 | 1,32E-01 | 8,46E-02 | 5,34E-04 | 3,98E-02 | 2,90E-01 | 0,00E+00 | 5,99E-02 | 3,44E-03 | 0,00E+00 | 2,38E-04 | 2,58E-03 |
| BABAÇU | Bab6c | 1,14E-02 | 2,49E-01 | 1,34E-01 | 8,39E-02 | 5,96E-04 | 3,89E-02 | 2,84E-01 | 0,00E+00 | 5,98E-02 | 3,28E-03 | 0,00E+00 | 2,10E-04 | 2,43E-03 |
| CÔCO | Coc1a | 1,23E-02 | 2,65E-01 | 2,04E-01 | 1,26E-01 | 5,13E-04 | 5,17E-02 | 1,83E-01 | 0,00E+00 | 5,78E-02 | 2,14E-03 | 0,00E+00 | 1,00E-04 | 1,76E-03 |

| CÔCO | Coc1b | 1,33E-02 | 2,79E-01 | 2,09E-01 | 1,24E-01 | 5,02E-04 | 4,90E-02 | 1,76E-01 | 0,00E+00 | 5,44E-02 | 2,00E-03 | 0,00E+00 | 9,90E-05 | 1,63E-03 |
|--------|--------|------------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| côco | Coc1c | 1,38E-02 | 2,86E-01 | 2,10E-01 | 1,23E-01 | 4,95E-04 | 4,84E-02 | 1,73E-01 | 0,00E+00 | 5,33E-02 | 1,96E-03 | 0,00E+00 | 8,60E-05 | 1,51E-03 |
| côco | Coc2a | 3,15E-03 | 2,11E-01 | 1,98E-01 | 1,14E-01 | 5,00E-04 | 4,60E-02 | 1,54E-01 | 0,00E+00 | 2,16E-02 | 7,56E-04 | 3,96E-04 | 5,82E-04 | 1,64E-04 |
| CÔCO | Coc2b | 3,16E-03 | 2,21E-01 | 2,02E-01 | 1,13E-01 | 5,20E-04 | 4,48E-02 | 1,51E-01 | 0,00E+00 | 2,10E-02 | 8,34E-04 | 3,24E-04 | 5,62E-04 | 1,85E-04 |
| côco | Coc2c | 3,18E-03 | 2,14E-01 | 2,00E-01 | 1,13E-01 | 5,47E-04 | 4,60E-02 | 1,54E-01 | 0,00E+00 | 2,14E-02 | 7,80E-04 | 3,68E-04 | 5,47E-04 | 1,70E-04 |
| côco | Coc3a | 9,62E-03 | 2,07E-01 | 1,60E-01 | 9,47E-02 | 3,62E-04 | 4,87E-02 | 1,30E-01 | 0,00E+00 | 2,86E-02 | 5,43E-03 | 4,95E-04 | 1,28E-03 | 9,26E-04 |
| côco | Coc3b | 1,19E-02 | 2,43E-01 | 1,70E-01 | 9,31E-02 | 3,41E-04 | 4,52E-02 | 1,23E-01 | 0,00E+00 | 2,60E-02 | 4,60E-03 | 3,86E-04 | 1,16E-03 | 7,83E-04 |
| côco | Coc3c | 1,33E-02 | 2,56E-01 | 1,72E-01 | 9,26E-02 | 3,59E-04 | 4,42E-02 | 1,19E-01 | 0,00E+00 | 2,46E-02 | 4,60E-03 | 3,35E-04 | 1,13E-03 | 7,39E-04 |
| côco | Coc4a | 6,02E-03 | 1,67E-01 | 1,12E-01 | 9,30E-02 | 4,44E-04 | 4,19E-02 | 3,42E-01 | 0,00E+00 | 8,05E-02 | 4,11E-03 | 0,00E+00 | 1,71E-04 | 2,93E-03 |
| côco | Coc4b | 7,11E-03 | 1,72E-01 | 1,11E-01 | 8,34E-02 | 3,15E-03 | 3,88E-02 | 3,13E-01 | 0,00E+00 | 8,17E-02 | 2,76E-03 | 2,86E-04 | 4,04E-04 | 2,67E-03 |
| côco | Coc4c | 7,15E-03 | 2,06E-01 | 1,25E-01 | 9,47E-02 | 4,78E-04 | 3,94E-02 | 3,19E-01 | 0,00E+00 | 7,19E-02 | 3,51E-03 | 0,00E+00 | 1,51E-04 | 2,37E-03 |
| côco | Coc5a | 1,19E-02 | 2,14E-01 | 1,33E-01 | 1,00E-01 | 1,83E-03 | 5,40E-02 | 2,93E-01 | 0,00E+00 | 6,14E-02 | 1,28E-03 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 7,78E-04 |
| côco | Coc5b | 1,45E-02 | 2,38E-01 | 1,37E-01 | 9,93E-02 | 1,71E-03 | 5,09E-02 | 2,74E-01 | 0,00E+00 | 5,63E-02 | 1,51E-03 | 0,00E+00 | 1,05E-04 | 6,51E-04 |
| CÔCO | Coc5c | 1,55E-02 | 2,49E-01 | 1,39E-01 | 9,78E-02 | 1,73E-03 | 4,95E-02 | 2,67E-01 | 0,00E+00 | 5,50E-02 | 1,56E-03 | 0,00E+00 | 1,02E-04 | 6,16E-04 |
| côco | Сосба | 1,15E-02 | 2,15E-01 | 1,33E-01 | 1,02E-01 | 1,84E-03 | 5,56E-02 | 3,05E-01 | 0,00E+00 | 6,54E-02 | 1,39E-03 | 0,00E+00 | 7,30E-05 | 1,47E-03 |
| CÔCO | Coc6b | 1,42E-02 | 2,40E-01 | 1,38E-01 | 9,95E-02 | 1,83E-03 | 5,16E-02 | 2,84E-01 | 0,00E+00 | 5,90E-02 | 1,54E-03 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,27E-03 |
| CÔCO | Сосбс | 1,51E-02 | 2,46E-01 | 1,38E-01 | 9,84E-02 | 1,79E-03 | 5,09E-02 | 2,81E-01 | 0,00E+00 | 5,79E-02 | 1,53E-03 | 0,00E+00 | 6,20E-05 | 1,17E-03 |
| CÔCO | Coc7a | 7,79E-03 | 4,51E-03 | 1,20E-02 | 2,28E-02 | 9,98E-04 | 2,88E-03 | 1,96E-01 | 0,00E+00 | 1,53E-01 | 1,25E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,96E-02 |
| CÔCO | Coc7b | 8,01E-03 | 4,14E-03 | 1,14E-02 | 2,19E-02 | 1,12E-03 | 2,96E-03 | 1,96E-01 | 0,00E+00 | 1,55E-01 | 1,25E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 4,04E-02 |
| côco | Coc7c | 7.92E-03 | 4.56E-03 | 1.21E-02 | 2.33E-02 | 1.15E-03 | 3.06E-03 | 2.00E-01 | 0.00E+00 | 1.54E-01 | 1.25E-02 | 0.00E+00 | 1.87E-04 | 4.00E-02 |
| CANOLA | Canla | 1 105 02 | 0.005+00 | 4 205 02 | 4 005 02 | 2 5 75 02 | 0.005+00 | 4 265 01 | 0.005+00 | 2.065.01 | 1.005.01 | 0.005+00 | 1 205 02 | 2 285 02 |
| | Can1b | 1,195-03 | 0.005+00 | 4,59E-05 | 4,502-03 | 2,572-05 | 0,002+00 | 4,502-01 | 0,002+00 | 2,000-01 | 1,002-01 | 0,000+00 | 1,302-03 | 2,361-03 |
| CANOLA | Canlo | 1 245 02 | 0.005+00 | 2 715 02 | 4,000-00 | 2,332-03 | 0.005+00 | 4,332-01 | 0,002+00 | 2,000-01 | 1,072-01 | 0.005+00 | 1,302-03 | 2,442-03 |
| | Can2a | 5.046-04 | 0.005+00 | 3.245-03 | 4,542-05 | 1 745-03 | 0.005+00 | 3 085-01 | 0.005+00 | 2,05L-01 | 1,000-01 | 0.005+00 | 1,352-03 | 2,52L-05 |
| CANOLA | Can2b | 5,042-04 | 0,000+00 | 2,005,02 | 4,392-03 | 1,740-03 | 0,000+00 | 2.095.01 | 0,002+00 | 2 205 01 | 1,090-01 | 0,000+00 | 1,740-04 | 2 065 02 |
| | Can2c | 5 5 2 5-04 | 0.005+00 | 2 925-03 | 4,312-03 | 1,732-03 | 0.005+00 | 3.005-01 | 0.005+00 | 3,292-01 | 1,050-01 | 0.005+00 | 1,782-04 | 2,502-05 |
| CANOLA | Can2a | 7 205 04 | 0.005+00 | 0.775.04 | 6 225 02 | 1,702-03 | 0.005+00 | 2 225 01 | 0,002+00 | 4 245 01 | 1,000-01 | 0.005+00 | 2.605.04 | 2,512-05 |
| CANOLA | Can2b | 7,232-04 | 0.005+00 | 1.015.02 | 6 555 02 | 1,222-03 | 0.005+00 | 2 245 01 | 0,002+00 | 4,342-01 | 1,332-01 | 0.005+00 | 1 705 04 | 2 745 02 |
| | Can3c | 7,072-04 | 0.005+00 | 1,010-03 | 6 93E-03 | 1,335-03 | 0,002+00 | 3,34E-01 | 0,002+00 | 4,140-01 | 1,54E-01 | 0,000+00 | 1,702-04 | 3,742-03 |
| CANOLA | Canda | 1 425 02 | 0.005+00 | 6 115 02 | 7 125 02 | 2.045.02 | 0.005+00 | 2 755 01 | 0,002+00 | 2 915 01 | 1,342-01 | 0.005+00 | 4 725 04 | 2 405 02 |
| CANOLA | Can 4b | 1,455-03 | 0,000+00 | 6 275 02 | 7,122-03 | 2,040-03 | 0,000+00 | 2,005,01 | 0,002+00 | 2,010-01 | 1,720-01 | 0,000+00 | 2,005,04 | 3,450-03 |
| | Can4o | 1,45E-05 | 0,000+00 | 6 425 02 | 7,522-05 | 2,035-03 | 0,000+00 | 3,90E-01 | 0,000+00 | 2,775-01 | 1,072-01 | 0,000+00 | 3,085-04 | 3,00E-03 |
| | ConFo | 1,40E-US | 4 10E 04 | 7 425 02 | 6 205 02 | 2,020-03 | 0,000+00 | 3,00E-UI | 0,000+00 | 2,700-01 | 1 275 01 | 0,000+00 | 1 /65 02 | 2,002-03 |
| | Conth | 3,24E-U3 | 4,100-04 | 7,43E-U3 | 0,295-03 | 2,405-03 | 0,000+00 | 3,0UE-UI | 0,000+00 | 2,310-01 | 1,275.04 | 0,000+00 | 1,400-03 | 2,325-03 |
| | CanEc | 3,3/E-U3 | 4,725-04 | 2 07E 02 | 0,10E-03 | 2,435-03 | | 3,03E-UI | | 2,335-01 | 1,27E-UI | | 1 2/5 02 | 2,135-03 |
| | Canfo | 5,41E-03 | 4,04E-04 | 1 1/1 02 | 3 725 02 | 1 885 00 | 0.000-00 | A 46E 01 | 0,000+00 | 3 055 01 | 1/185 01 | 0,000-00 | 1 805.04 | 2,00E-03 |
| | Canth | 7 2/15 0/ | 0.000-00 | 1 165 02 | 3 605 03 | 1 705 00 | 0.000-00 | 4,40E-01 | 0,000+00 | 3,032-01 | 1/185 01 | 0,000-00 | 2.015.04 | 4,300-03 |
| | Canfo | 7 155 01 | 0,000+00 | 1.075.02 | 3,000-03 | 1 755 00 | 0,000+00 | 4,47E-UI | 0,000+00 | 3,030-01 | 1,40E-UI | 0,000+00 | 2,010-04 | 4 675 00 |
| | Can7o | 5 2/E 0/ | 0,000+00 | 1,07E-03 | J,+JE-U3 | 1 415 02 | 0.000+00 | 3 625 01 | 0,000+00 | 3,010-01 | 1 425 01 | 1 215 04 | 2,27E-04 | 7 125 02 |
| | Call/d | 5 075 04 | 0,000+00 | 0,070-04 | 4,120-03 | 1,410-02 | 0,000+00 | 3,020-01 | 0,000+00 | 3,20E-UI | 1,420-01 | 1,510-04 | 3,00E-U4 | 6 8 2 5 0 2 |
| | Can/b | 5,U/E-U4 | 0,000 +00 | 9,435-04 | 4,595-03 | 1,491-03 | 0.005.00 | 3,05E-U1 | 0.005.00 | 3,28E-U1 | 1,415-01 | 1,105-04 | 9,38E-04 | 0,82E-U3 |
| CANOLA | Can/c | 5,49E-04 | 0,00E+00 | 8,82E-04 | 4,30E-03 | 1,25E-03 | 0,00E+00 | 3,03E-U1 | U,UUE+UU | 3,29E-01 | 1,41E-01 | 1,60E-04 | 9,27E-04 | 7,16E-03 |
| CANULA | Can8a | 1,12E-03 | U,UUE+00 | 1,25E-03 | /,/1E-03 | 1,78E-03 | U,UUE+00 | 3,19E-01 | U,UUE+00 | 3,/5E-01 | 1,28E-01 | 9,00E-05 | 7,85E-04 | 4,79E-03 |
| CANOLA | Can8b | 1,13E-03 | 0,00E+00 | 1,33E-03 | 9,16E-03 | 1,90E-03 | 0,00E+00 | 3,24E-01 | 0,00E+00 | 3,70E-01 | 1,25E-01 | 0,00E+00 | 7,76E-04 | 4,63E-03 |
| CANOLA | Can8c | 1,16E-03 | 0,00E+00 | 1,47E-03 | 1,02E-02 | 1,99E-03 | 0,00E+00 | 3,27E-01 | 0,00E+00 | 3,66E-01 | 1,23E-01 | 0,00E+00 | 7,27E-04 | 4,58E-03 |
| DENDÊ | Den2a | 1,22E-03 | 5,24E-04 | 6,48E-03 | 1,03E-01 | 3,06E-03 | 0,00E+00 | 4,49E-01 | 0,00E+00 | 2,67E-01 | 1,92E-02 | 5,90E-05 | 4,42E-04 | 9,98E-04 |
| DENDÊ | Den2b | 1,28E-03 | 5,80E-04 | 6,65E-03 | 1,09E-01 | 3,18E-03 | 0,00E+00 | 4,35E-01 | 0,00E+00 | 2,71E-01 | 1,95E-02 | 3,50E-05 | 4,25E-04 | 1,20E-03 |
| DENDÊ | Den2c | 1,37E-03 | 6,33E-04 | 6,98E-03 | 1,14E-01 | 3,38E-03 | 0,00E+00 | 4,25E-01 | 0,00E+00 | 2,77E-01 | 1,96E-02 | 0,00E+00 | 4,51E-04 | 1,23E-03 |

| DENDÊ | Den3a | 9,60E-04 | 2,73E-04 | 5,38E-03 | 1,05E-01 | 2,65E-03 | 0,00E+00 | 4,85E-01 | 0,00E+00 | 2,59E-01 | 1,87E-02 | 0,00E+00 | 1,93E-04 | 2,09E-03 |
|----------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| DENDÊ | Den3b | 1,01E-03 | 2,89E-04 | 5,82E-03 | 1,06E-01 | 2,68E-03 | 0,00E+00 | 4,83E-01 | 0,00E+00 | 2,57E-01 | 1,77E-02 | 0,00E+00 | 1,53E-04 | 2,04E-03 |
| DENDÊ | Den3c | 9,78E-04 | 3,52E-04 | 6,06E-03 | 1,08E-01 | 2,71E-03 | 0,00E+00 | 4,81E-01 | 0,00E+00 | 2,55E-01 | 1,78E-02 | 0,00E+00 | 1,65E-04 | 2,02E-03 |
| DENDÊ | Den4a | 1,71E-03 | 2,76E-04 | 3,34E-03 | 1,37E-01 | 1,82E-03 | 0,00E+00 | 5,43E-01 | 0,00E+00 | 1,88E-01 | 8,20E-03 | 0,00E+00 | 2,10E-04 | 2,71E-03 |
| DENDÊ | Den4b | 1,66E-03 | 4,14E-04 | 3,66E-03 | 1,44E-01 | 1,94E-03 | 0,00E+00 | 5,35E-01 | 0,00E+00 | 1,82E-01 | 7,98E-03 | 0,00E+00 | 2,08E-04 | 2,47E-03 |
| DENDÊ | Den4c | 1,64E-03 | 4,34E-04 | 3,72E-03 | 1,46E-01 | 1,99E-03 | 0,00E+00 | 5,33E-01 | 0,00E+00 | 1,81E-01 | 7,89E-03 | 0,00E+00 | 2,09E-04 | 2,44E-03 |
| DENDÊ | Den5a | 7,40E-04 | 8,50E-05 | 1,89E-03 | 7,16E-02 | 2,26E-03 | 0,00E+00 | 5,94E-01 | 0,00E+00 | 2,39E-01 | 1,10E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,52E-03 |
| DENDÊ | Den5b | 7,26E-04 | 7,50E-05 | 1,82E-03 | 7,05E-02 | 2,24E-03 | 0,00E+00 | 5,99E-01 | 0,00E+00 | 2,36E-01 | 1,08E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,48E-03 |
| DENDÊ | Den5c | 6,44E-04 | 9,50E-05 | 1,97E-03 | 7,61E-02 | 2,51E-03 | 0,00E+00 | 5,93E-01 | 0,00E+00 | 2,42E-01 | 1,11E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,27E-03 |
| DENDÊ | Den6a | 7,76E-04 | 9,00E-05 | 1,90E-03 | 7,14E-02 | 2,39E-03 | 0,00E+00 | 5,39E-01 | 0,00E+00 | 2,78E-01 | 1,25E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,70E-03 |
| DENDÊ | Den6b | 8,66E-04 | 1,39E-04 | 1,89E-03 | 7,53E-02 | 2,59E-03 | 0,00E+00 | 5,21E-01 | 0,00E+00 | 2,91E-01 | 1,27E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,66E-03 |
| DENDÊ | Den6c | 8,78E-04 | 1,76E-04 | 2,08E-03 | 7,94E-02 | 2,63E-03 | 0,00E+00 | 5,05E-01 | 0,00E+00 | 2,97E-01 | 1,31E-02 | 0,00E+00 | 1,82E-04 | 2,56E-03 |
| DENDÊ | Den7a | 3,06E-03 | 7,30E-04 | 6,91E-03 | 1,03E-01 | 1,80E-03 | 0,00E+00 | 4,87E-01 | 0,00E+00 | 2,02E-01 | 9,52E-03 | 0,00E+00 | 4,89E-04 | 4,47E-03 |
| DENDÊ | Den7b | 3,01E-03 | 5,96E-04 | 6,69E-03 | 9,66E-02 | 1,77E-03 | 0,00E+00 | 4,94E-01 | 0,00E+00 | 2,06E-01 | 9,65E-03 | 0,00E+00 | 4,64E-04 | 4,49E-03 |
| DENDÊ | Den7c | 3,01E-03 | 6,17E-04 | 6,56E-03 | 9,30E-02 | 1,77E-03 | 0,00E+00 | 4,95E-01 | 0,00E+00 | 2,09E-01 | 9,82E-03 | 0,00E+00 | 4,59E-04 | 4,47E-03 |
| DENDÊ | Den8a | 1,35E-03 | 7,28E-04 | 4,60E-03 | 1,25E-01 | 2,65E-03 | 0,00E+00 | 4,60E-01 | 0,00E+00 | 2,43E-01 | 1,32E-02 | 0,00E+00 | 6,67E-04 | 3,01E-03 |
| DENDÊ | Den8b | 1,32E-03 | 7,35E-04 | 4,64E-03 | 1,25E-01 | 2,60E-03 | 0,00E+00 | 4,60E-01 | 0,00E+00 | 2,40E-01 | 1,37E-02 | 0,00E+00 | 6,37E-04 | 2,92E-03 |
| DENDÊ | Den8c | 1,25E-03 | 6,51E-04 | 4,46E-03 | 1,23E-01 | 2,59E-03 | 0,00E+00 | 4,61E-01 | 0,00E+00 | 2,48E-01 | 1,29E-02 | 0,00E+00 | 6,48E-04 | 3,10E-03 |
| GERGELIM | Ger2a | 1,71E-03 | 0,00E+00 | 2,16E-03 | 1,44E-02 | 6,37E-04 | 0,00E+00 | 1,74E-01 | 0,00E+00 | 5,83E-01 | 8,35E-02 | 0,00E+00 | 1,81E-04 | 5,19E-03 |
| GERGELIM | Ger2b | 1,77E-03 | 0,00E+00 | 2,40E-03 | 1,54E-02 | 6,30E-04 | 0,00E+00 | 1,81E-01 | 0,00E+00 | 5,65E-01 | 8,63E-02 | 0,00E+00 | 2,41E-04 | 5,22E-03 |
| GERGELIM | Ger2c | 1,84E-03 | 1,20E-04 | 2,58E-03 | 1,64E-02 | 6,73E-04 | 0,00E+00 | 1,83E-01 | 0,00E+00 | 5,54E-01 | 8,50E-02 | 0,00E+00 | 2,44E-04 | 4,86E-03 |
| GERGELIM | Ger3a | 6,29E-04 | 6,40E-05 | 1,01E-03 | 9,76E-03 | 6,99E-04 | 0,00E+00 | 2,55E-01 | 0,00E+00 | 6,29E-01 | 2,83E-02 | 0,00E+00 | 7,60E-05 | 6,06E-03 |
| GERGELIM | Ger3b | 6,74E-04 | 7,30E-05 | 1,05E-03 | 1,00E-02 | 7,25E-04 | 0,00E+00 | 2,56E-01 | 0,00E+00 | 6,29E-01 | 2,84E-02 | 0,00E+00 | 9,40E-05 | 5,90E-03 |
| GERGELIM | Ger3c | 2,55E-03 | 2,08E-04 | 9,12E-04 | 1,05E-02 | 1,97E-03 | 0,00E+00 | 2,38E-01 | 0,00E+00 | 5,95E-01 | 3,27E-02 | 0,00E+00 | 1,74E-03 | 5,90E-03 |
| GERGELIM | Ger4a | 1,25E-03 | 0,00E+00 | 1,62E-03 | 1,08E-02 | 9,94E-04 | 0,00E+00 | 1,94E-01 | 0,00E+00 | 5,90E-01 | 9,49E-02 | 0,00E+00 | 1,41E-04 | 5,00E-03 |
| GERGELIM | Ger4b | 1,26E-03 | 0,00E+00 | 1,83E-03 | 1,14E-02 | 1,07E-03 | 0,00E+00 | 1,96E-01 | 0,00E+00 | 5,87E-01 | 9,56E-02 | 0,00E+00 | 1,16E-04 | 5,06E-03 |
| GERGELIM | Ger4c | 1,37E-03 | 0,00E+00 | 1,91E-03 | 1,19E-02 | 1,08E-03 | 0,00E+00 | 1,97E-01 | 0,00E+00 | 5,83E-01 | 9,59E-02 | 0,00E+00 | 1,55E-04 | 4,91E-03 |
| GERGELIM | Ger5a | 9,25E-04 | 0,00E+00 | 9,30E-04 | 9,45E-03 | 7,16E-04 | 0,00E+00 | 2,50E-01 | 0,00E+00 | 6,41E-01 | 8,25E-03 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 7,31E-03 |
| GERGELIM | Ger5b | 8,70E-04 | 0,00E+00 | 9,20E-04 | 9,84E-03 | 7,82E-04 | 0,00E+00 | 2,51E-01 | 0,00E+00 | 6,39E-01 | 8,41E-03 | 0,00E+00 | 3,29E-04 | 6,69E-03 |
| GERGELIM | Ger5c | 9,10E-04 | 0,00E+00 | 9,94E-04 | 1,06E-02 | 8,16E-04 | 0,00E+00 | 2,50E-01 | 0,00E+00 | 6,38E-01 | 8,26E-03 | 0,00E+00 | 2,11E-04 | 6,08E-03 |
| GERGELIM | Ger6a | 9,90E-04 | 0,00E+00 | 9,05E-04 | 1,03E-02 | 3,85E-04 | 0,00E+00 | 1,54E-01 | 0,00E+00 | 6,18E-01 | 9,70E-02 | 0,00E+00 | 3,80E-04 | 4,69E-03 |
| GERGELIM | Ger6b | 1,04E-03 | 0,00E+00 | 9,41E-04 | 1,06E-02 | 3,44E-04 | 0,00E+00 | 1,54E-01 | 0,00E+00 | 6,19E-01 | 9,71E-02 | 0,00E+00 | 3,84E-04 | 4,59E-03 |
| GERGELIM | Ger6c | 9,56E-04 | 0,00E+00 | 1,01E-03 | 1,14E-02 | 3,74E-04 | 0,00E+00 | 1,55E-01 | 0,00E+00 | 6,17E-01 | 9,62E-02 | 0,00E+00 | 3,69E-04 | 4,35E-03 |
| GIRASSOL | Gir1a | 5,52E-03 | 3,26E-03 | 4,61E-03 | 4,20E-03 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,76E-01 | 0,00E+00 | 4,99E-01 | 1,14E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 7,27E-03 |
| GIRASSOL | Gir1b | 5,50E-03 | 3,13E-03 | 4,55E-03 | 4,41E-03 | 1,12E-04 | 0,00E+00 | 1,78E-01 | 0,00E+00 | 4,96E-01 | 1,13E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 7,39E-03 |
| GIRASSOL | Gir1c | 5,52E-03 | 2,97E-03 | 4,76E-03 | 4,28E-03 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,78E-01 | 0,00E+00 | 4,98E-01 | 1,13E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 7,30E-03 |
| GIRASSOL | Gir2a | 1,66E-03 | 0,00E+00 | 1,66E-03 | 3,29E-03 | 6,36E-04 | 0,00E+00 | 2,34E-01 | 0,00E+00 | 6,36E-01 | 6,89E-03 | 0,00E+00 | 7,10E-05 | 6,59E-03 |
| GIRASSOL | Gir2b | 1,75E-03 | 0,00E+00 | 1,65E-03 | 3,36E-03 | 5,90E-04 | 0,00E+00 | 2,35E-01 | 0,00E+00 | 6,37E-01 | 6,72E-03 | 0,00E+00 | 7,50E-05 | 6,43E-03 |
| GIRASSOL | Gir2c | 1,81E-03 | 0,00E+00 | 1,72E-03 | 3,17E-03 | 6,24E-04 | 0,00E+00 | 2,36E-01 | 0,00E+00 | 6,36E-01 | 7,04E-03 | 0,00E+00 | 7,20E-05 | 6,36E-03 |
| GIRASSOL | Gir3a | 7,94E-04 | 0,00E+00 | 1,84E-03 | 3,61E-03 | 4,79E-04 | 0,00E+00 | 2,11E-01 | 0,00E+00 | 6,71E-01 | 2,61E-02 | 0,00E+00 | 7,60E-05 | 3,86E-03 |
| GIRASSOL | Gir3b | 7,41E-04 | 0,00E+00 | 2,06E-03 | 3,81E-03 | 5,03E-04 | 0,00E+00 | 2,11E-01 | 0,00E+00 | 6,69E-01 | 2,61E-02 | 0,00E+00 | 8,60E-05 | 4,03E-03 |
| GIRASSOL | Gir3c | 7,40E-04 | 0,00E+00 | 2,10E-03 | 3,91E-03 | 4,67E-04 | 0,00E+00 | 2,12E-01 | 0,00E+00 | 6,70E-01 | 2,57E-02 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 4,12E-03 |
| GIRASSOL | Gir4a | 5,25E-04 | 0,00E+00 | 1,27E-03 | 1,19E-02 | 4,61E-04 | 0,00E+00 | 1,38E-01 | 0,00E+00 | 6,47E-01 | 1,13E-01 | 0,00E+00 | 1,54E-04 | 4,15E-03 |
| GIRASSOL | Gir4b | 6,24E-04 | 0,00E+00 | 1,14E-03 | 1,15E-02 | 5,11E-04 | 0,00E+00 | 1,38E-01 | 0,00E+00 | 6,49E-01 | 1,13E-01 | 0,00E+00 | 1,37E-04 | 4,10E-03 |
| GIRASSOL | Gir4c | 5,55E-04 | 0,00E+00 | 1,11E-03 | 1,15E-02 | 4,77E-04 | 0,00E+00 | 1,39E-01 | 0,00E+00 | 6,50E-01 | 1,13E-01 | 0,00E+00 | 1,58E-04 | 4,08E-03 |
| GIRASSOL | Gir5a | 6,89E-04 | 0,00E+00 | 6,27E-04 | 9,76E-03 | 4,11E-04 | 0,00E+00 | 1,44E-01 | 0,00E+00 | 6,48E-01 | 1,12E-01 | 0,00E+00 | 2,77E-04 | 6,68E-03 |
| GIRASSOL | Gir5b | 6,55E-04 | 0,00E+00 | 6,94E-04 | 1,04E-02 | 4,49E-04 | 0,00E+00 | 1,49E-01 | 0,00E+00 | 6,40E-01 | 1,14E-01 | 0,00E+00 | 2,11E-04 | 6,06E-03 |

| GIRASSOL | Gir5c | 7,06E-04 | 0,00E+00 | 7,25E-04 | 1,09E-02 | 4,71E-04 | 0,00E+00 | 1,49E-01 | 0,00E+00 | 6,42E-01 | 1,12E-01 | 0,00E+00 | 1,48E-04 | 5,64E-03 |
|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| GIRASSOL | Gir6a | 9,24E-04 | 0,00E+00 | 1,07E-03 | 5,32E-03 | 4,24E-04 | 0,00E+00 | 2,36E-01 | 0,00E+00 | 6,50E-01 | 1,96E-02 | 0,00E+00 | 1,43E-04 | 3,62E-03 |
| GIRASSOL | Gir6b | 8,37E-04 | 0,00E+00 | 1,33E-03 | 6,07E-03 | 4,83E-04 | 0,00E+00 | 2,49E-01 | 0,00E+00 | 6,27E-01 | 2,01E-02 | 0,00E+00 | 1,16E-04 | 4,03E-03 |
| GIRASSOL | Gir6c | 8,80E-04 | 0,00E+00 | 1,28E-03 | 6,24E-03 | 4,31E-04 | 0,00E+00 | 2,49E-01 | 0,00E+00 | 6,24E-01 | 2,02E-02 | 0,00E+00 | 1,33E-04 | 3,90E-03 |
| MAMONA | Mam1a | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,00E-06 | 0,00E+00 | 3,64E-04 | 1,00E-06 | 0,00E+00 | 1,00E-06 | 1,00E-06 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam1b | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,00E-06 | 0,00E+00 | 3,65E-04 | 1,00E-06 | 0,00E+00 | 1,00E-06 | 1,00E-06 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam1c | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,00E-06 | 0,00E+00 | 3,57E-04 | 1,00E-06 | 0,00E+00 | 1,00E-06 | 1,00E-06 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam2a | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,00E-06 | 2,00E-06 | 4,03E-04 | 4,00E-06 | 1,00E-06 | 1,00E-06 | 3,00E-06 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam2b | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,00E-06 | 1,00E-06 | 4,07E-04 | 4,00E-06 | 1,00E-06 | 1,00E-06 | 3,00E-06 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam2c | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,00E-06 | 1,00E-06 | 3,98E-04 | 4,00E-06 | 1,00E-06 | 1,00E-06 | 3,00E-06 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam3a | 9,51E-04 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,23E-04 | 0,00E+00 | 6,48E-03 | 4,06E-03 | 8,39E-01 | 1,08E-02 | 2,70E-03 | 0,00E+00 | 5,87E-04 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam3b | 1,12E-03 | 3,20E-05 | 0,00E+00 | 4,51E-04 | 0,00E+00 | 6,65E-03 | 5,12E-03 | 8,38E-01 | 1,24E-02 | 3,01E-03 | 0,00E+00 | 6,23E-04 | 0,00E+00 |
| MAMONA | Mam3c | 1,13E-03 | 3,30E-05 | 0,00E+00 | 6,31E-04 | 0,00E+00 | 6,86E-03 | 5,96E-03 | 8,35E-01 | 1,34E-02 | 2,99E-03 | 0,00E+00 | 6,12E-04 | 0,00E+00 |
| MILHO | Mil1a | 4,04E-03 | 1,79E-04 | 2,74E-03 | 1,32E-02 | 8,02E-04 | 0,00E+00 | 1,47E-01 | 0,00E+00 | 5,35E-01 | 1,59E-02 | 9,20E-05 | 7,52E-04 | 2,66E-03 |
| MILHO | Mil1b | 4.02E-03 | 1.84E-04 | 2.78E-03 | 1.32E-02 | 7.96E-04 | 0.00E+00 | 1.48E-01 | 0.00E+00 | 5.32E-01 | 1.59E-02 | 1.56E-04 | 7.30E-04 | 2.66E-03 |
| MILHO | Mil1c | 4.05E-03 | 1.78E-04 | 2.84E-03 | 1.32E-02 | 7.89E-04 | 0.00E+00 | 1.48E-01 | 0.00E+00 | 5.30E-01 | 1.62E-02 | 8.20E-05 | 6.99E-04 | 2.62E-03 |
| мино | Mil2a | 5 86F-04 | 0.00F+00 | 1 48F-03 | 1 16F-02 | 7 32F-04 | 0.00F+00 | 1 93F-01 | 0.00F+00 | 6 93E-01 | 2 41F-02 | 0.00F+00 | 1 21F-04 | 3 33F-03 |
| MILHO | Mil2b | 5.075-04 | 0.005+00 | 1 535-03 | 1,102 02 | 7.425-04 | 0.005+00 | 1.035-01 | 0.005+00 | 6.92E-01 | 2,410.02 | 0.005+00 | 9.805-05 | 3 235-03 |
| MILHO | Mil2c | 5 585-04 | 0.005+00 | 1,532-03 | 1,246-02 | 7 295-04 | 0.005+00 | 1.035-01 | 0.005+00 | 6 90E-01 | 2,410-02 | 0.005+00 | 7 305-05 | 3 285-03 |
| MILLIO | Mil2o | 5,562-04 | 0,000100 | 1,946-03 | 1,240-02 | 9 215 04 | 0,000100 | 2 155 01 | 0,000100 | 6 715 01 | 2,432-02 | 0.005+00 | 1.095.04 | 2 955 02 |
| MILHO | Miloh | 5,032-04 | 0,000+00 | 1,070-03 | 1,290-02 | 8,210-04 | 0,000+00 | 2,150-01 | 0,002+00 | 6 725 01 | 2,072-02 | 0,000+00 | 1,000-04 | 3,835-03 |
| MILHO | NUID | 0,53E-04 | 0,00E+00 | 1,775-03 | 1,295-02 | 6,25E-04 | 0,000+00 | 2,15E-01 | 0,002+00 | 6,722-01 | 2,035-02 | 0,000000 | 1,032-04 | 3,632-03 |
| MILHO | IVIII3C | 5,80E-04 | 0,00E+00 | 1,78E-03 | 1,27E-02 | 8,30E-04 | 0,00E+00 | 2,17E-01 | 0,00E+00 | 6,70E-01 | 2,02E-02 | 0,00E+00 | 1,16E-04 | 3,81E-03 |
| MILHO | IVIII4a | 2,11E-03 | 2,16E-04 | 2,21E-03 | 1,01E-02 | 3,50E-04 | 0,00E+00 | 1,23E-01 | 0,00E+00 | 6,14E-01 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 1,64E-04 | 5,05E-03 |
| MILHO | Mil4b | 2,16E-03 | 1,43E-04 | 2,29E-03 | 1,08E-02 | 3,18E-04 | 0,00E+00 | 1,24E-01 | 0,00E+00 | 6,12E-01 | 1,08E-01 | 0,00E+00 | 1,43E-04 | 4,56E-03 |
| MILHO | Mill4C | 2,08E-03 | 1,82E-04 | 2,27E-03 | 1,15E-02 | 3,16E-04 | 0,00E+00 | 1,25E-01 | 0,00E+00 | 6,11E-01 | 1,07E-01 | 0,00E+00 | 1,58E-04 | 4,45E-03 |
| MILHO | Mil5a | 4,71E-04 | 0,00E+00 | 9,15E-04 | 1,21E-02 | 6,96E-04 | 0,00E+00 | 2,00E-01 | 0,00E+00 | 6,74E-01 | 4,51E-02 | 0,00E+00 | 2,32E-04 | 4,63E-03 |
| MILHO | Mil5b | 4,25E-04 | 0,00E+00 | 1,02E-03 | 1,32E-02 | 7,45E-04 | 0,00E+00 | 2,02E-01 | 0,00E+00 | 6,71E-01 | 4,57E-02 | 0,00E+00 | 1,49E-04 | 4,25E-03 |
| MILHO | Mil5c | 4,26E-04 | 0,00E+00 | 1,01E-03 | 1,33E-02 | 7,41E-04 | 0,00E+00 | 2,02E-01 | 0,00E+00 | 6,68E-01 | 4,53E-02 | 0,00E+00 | 1,47E-04 | 4,28E-03 |
| MILHO | Mil6a | 6,87E-04 | 0,00E+00 | 9,69E-04 | 1,18E-02 | 7,85E-04 | 0,00E+00 | 2,05E-01 | 0,00E+00 | 6,81E-01 | 2,38E-02 | 0,00E+00 | 1,69E-04 | 3,61E-03 |
| MILHO | Mil6b | 7,75E-04 | 0,00E+00 | 9,96E-04 | 1,25E-02 | 7,53E-04 | 0,00E+00 | 2,07E-01 | 0,00E+00 | 6,74E-01 | 2,37E-02 | 0,00E+00 | 1,34E-04 | 3,50E-03 |
| MILHO | Mil6c | 7,39E-04 | 0,00E+00 | 1,08E-03 | 1,32E-02 | 7,61E-04 | 0,00E+00 | 2,10E-01 | 0,00E+00 | 6,64E-01 | 2,39E-02 | 0,00E+00 | 1,17E-04 | 3,57E-03 |
| MILHO | Mil7a | 6,05E-04 | 0,00E+00 | 6,46E-04 | 1,79E-02 | 8,76E-04 | 0,00E+00 | 1,86E-01 | 0,00E+00 | 6,97E-01 | 1,98E-02 | 0,00E+00 | 1,86E-04 | 3,74E-03 |
| MILHO | Mil7b | 5,36E-04 | 0,00E+00 | 5,12E-04 | 1,57E-02 | 8,59E-04 | 0,00E+00 | 1,88E-01 | 0,00E+00 | 6,99E-01 | 2,02E-02 | 0,00E+00 | 1,48E-04 | 3,89E-03 |
| MILHO | Mil7c | 5,94E-04 | 0,00E+00 | 6,27E-04 | 1,46E-02 | 8,23E-04 | 0,00E+00 | 1,87E-01 | 0,00E+00 | 7,03E-01 | 2,06E-02 | 0,00E+00 | 1,56E-04 | 3,63E-03 |
| PALMISTE | Pat1a | 2,80E-03 | 1,59E-01 | 1,12E-01 | 1,02E-01 | 5,80E-04 | 3,85E-02 | 3,76E-01 | 0,00E+00 | 8,17E-02 | 1,44E-03 | 0,00E+00 | 3,21E-04 | 0,00E+00 |
| PALMISTE | Pat1b | 3,50E-03 | 1,87E-01 | 1,22E-01 | 1,05E-01 | 5,79E-04 | 3,74E-02 | 3,42E-01 | 0,00E+00 | 7,69E-02 | 1,57E-03 | 0,00E+00 | 2,79E-04 | 0,00E+00 |
| PALMISTE | Pat1c | 4,07E-03 | 2,09E-01 | 1,28E-01 | 1,06E-01 | 5,84E-04 | 3,66E-02 | 3,15E-01 | 0,00E+00 | 7,44E-02 | 1,70E-03 | 0,00E+00 | 2,57E-04 | 9,79E-04 |
| PALMISTE | Pat2a | 6,07E-03 | 1,54E-01 | 1,15E-01 | 1,07E-01 | 5,95E-04 | 3,62E-02 | 2,47E-01 | 0,00E+00 | 5,95E-03 | 1,23E-03 | 1,15E-04 | 4,17E-04 | 6,92E-04 |
| PALMISTE | Pat2b | 6,04E-03 | 1,77E-01 | 1,23E-01 | 1,09E-01 | 5,45E-04 | 3,55E-02 | 2,43E-01 | 0,00E+00 | 5,50E-03 | 1,52E-03 | 0,00E+00 | 3,72E-04 | 5,94E-04 |
| PALMISTE | Pat2c | 6,39E-03 | 1,87E-01 | 1,26E-01 | 1,08E-01 | 5,62E-04 | 3,43E-02 | 2,35E-01 | 0,00E+00 | 5,25E-03 | 1,63E-03 | 8,00E-05 | 3,29E-04 | 5,71E-04 |
| PALMISTE | Pat3a | 7,19E-03 | 1,87E-01 | 1,23E-01 | 9,86E-02 | 4,76E-04 | 4,39E-02 | 3,20E-01 | 0,00E+00 | 7,54E-02 | 3,52E-03 | 0,00E+00 | 2,29E-04 | 2,32E-03 |
| PALMISTE | Pat3b | 6,69E-03 | 1,62E-01 | 1,14E-01 | 9,66E-02 | 4,61E-04 | 4,48E-02 | 3,40E-01 | 0,00E+00 | 8,04E-02 | 3,64E-03 | 0,00E+00 | 2,67E-04 | 2,40E-03 |
| PALMISTE | Pat3c | 7,40E-03 | 1,93E-01 | 1,26E-01 | 1,01E-01 | 4,84E-04 | 4,42E-02 | 3,10E-01 | 0,00E+00 | 7,56E-02 | 3,55E-03 | 0,00E+00 | 2,09E-04 | 2,23E-03 |
| PALMISTE | Pat4a | 3,52E-03 | 7,42E-02 | 4,96E-02 | 6,43E-02 | 5,32E-04 | 3,60E-02 | 3,06E-01 | 0,00E+00 | 2,94E-01 | 3,51E-02 | 0,00E+00 | 3,23E-04 | 4,69E-03 |
| PALMISTE | Pat4b | 3,80E-03 | 9,94E-02 | 5,98E-02 | 7,00E-02 | 5,07E-04 | 3,61E-02 | 3,00E-01 | 0,00E+00 | 2,77E-01 | 3,18E-02 | 0,00E+00 | 2,49E-04 | 3,84E-03 |
| PALMISTE | Pat4c | 4,34E-03 | 1,13E-01 | 6,38E-02 | 7,20E-02 | 5,42E-04 | 3,58E-02 | 2,96E-01 | 0,00E+00 | 2,67E-01 | 3,05E-02 | 0,00E+00 | 2,18E-04 | 3,50E-03 |
| PALMISTE | Pat5a | 4,85E-03 | 1,70E-01 | 1,01E-01 | 8,85E-02 | 7,41E-04 | 0,00E+00 | 3,71E-01 | 0,00E+00 | 9,90E-02 | 4,66E-03 | 0,00E+00 | 1,83E-04 | 7,19E-03 |

| PALMISTE | Pat5b | 5,36E-03 | 1,84E-01 | 1,04E-01 | 8,80E-02 | 7,22E-04 | 0,00E+00 | 3,63E-01 | 0,00E+00 | 9,52E-02 | 4,33E-03 | 0,00E+00 | 1,35E-04 | 6,94E-03 |
|----------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| PALMISTE | Pat5c | 6,47E-03 | 2,05E-01 | 1,09E-01 | 8,79E-02 | 7,17E-04 | 0,00E+00 | 3,47E-01 | 0,00E+00 | 8,94E-02 | 3,97E-03 | 0,00E+00 | 7,00E-05 | 6,39E-03 |
| SOJA | Soj1a | 8,29E-04 | 0,00E+00 | 2,43E-03 | 1,15E-02 | 4,41E-04 | 0,00E+00 | 1,55E-01 | 0,00E+00 | 6,21E-01 | 9,36E-02 | 0,00E+00 | 2,19E-04 | 3,79E-03 |
| SOJA | Soj1b | 1,01E-03 | 0,00E+00 | 2,32E-03 | 1,20E-02 | 4,74E-04 | 0,00E+00 | 1,56E-01 | 0,00E+00 | 6,23E-01 | 9,47E-02 | 0,00E+00 | 1,74E-04 | 3,95E-03 |
| SOJA | Soj1c | 1,10E-03 | 0,00E+00 | 2,06E-03 | 1,22E-02 | 4,43E-04 | 0,00E+00 | 1,53E-01 | 0,00E+00 | 6,16E-01 | 9,31E-02 | 0,00E+00 | 1,87E-04 | 3,79E-03 |
| SOJA | Soj2a | 3,19E-04 | 0,00E+00 | 1,52E-03 | 1,04E-02 | 4,00E-04 | 0,00E+00 | 1,09E-01 | 0,00E+00 | 6,58E-01 | 1,22E-01 | 0,00E+00 | 1,92E-04 | 3,68E-03 |
| SOJA | Soj2b | 3,65E-04 | 0,00E+00 | 1,51E-03 | 1,06E-02 | 4,11E-04 | 0,00E+00 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 6,58E-01 | 1,20E-01 | 0,00E+00 | 1,77E-04 | 3,56E-03 |
| SOJA | Soj2c | 3,70E-04 | 0,00E+00 | 1,52E-03 | 1,07E-02 | 4,05E-04 | 0,00E+00 | 1,11E-01 | 0,00E+00 | 6,58E-01 | 1,20E-01 | 0,00E+00 | 1,53E-04 | 3,47E-03 |
| SOJA | Soj3a | 4,78E-04 | 0,00E+00 | 1,17E-03 | 1,04E-02 | 3,94E-04 | 8,25E-03 | 1,09E-01 | 0,00E+00 | 6,63E-01 | 1,25E-01 | 0,00E+00 | 1,69E-04 | 3,77E-03 |
| SOJA | Soj3b | 4,74E-04 | 0,00E+00 | 1,22E-03 | 1,07E-02 | 3,95E-04 | 0,00E+00 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 6,71E-01 | 1,25E-01 | 0,00E+00 | 1,41E-04 | 3,60E-03 |
| SOJA | Soj3c | 4,97E-04 | 0,00E+00 | 1,26E-03 | 1,07E-02 | 3,58E-04 | 0,00E+00 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 6,71E-01 | 1,25E-01 | 0,00E+00 | 1,39E-04 | 3,71E-03 |
| SOJA | Soj4a | 2,10E-03 | 0,00E+00 | 2,28E-03 | 1,30E-02 | 4,88E-04 | 0,00E+00 | 1,34E-01 | 0,00E+00 | 5,73E-01 | 1,11E-01 | 0,00E+00 | 2,60E-04 | 3,21E-03 |
| SOJA | Soj4b | 1,99E-03 | 0,00E+00 | 2,46E-03 | 1,39E-02 | 4,96E-04 | 0,00E+00 | 1,36E-01 | 0,00E+00 | 5,77E-01 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 3,00E-04 | 3,10E-03 |
| SOJA | Soj4c | 2,10E-03 | 0,00E+00 | 2,53E-03 | 1,42E-02 | 4,80E-04 | 0,00E+00 | 1,37E-01 | 0,00E+00 | 5,67E-01 | 1,11E-01 | 0,00E+00 | 3,01E-04 | 3,11E-03 |
| SOJA | Soj5a | 1,10E-03 | 1,11E-04 | 1,64E-03 | 1,18E-02 | 5,06E-04 | 0,00E+00 | 1,29E-01 | 0,00E+00 | 6,23E-01 | 1,05E-01 | 0,00E+00 | 1,43E-04 | 3,57E-03 |
| SOJA | Soj5b | 1,10E-03 | 1,83E-04 | 1,83E-03 | 1,26E-02 | 5,15E-04 | 0,00E+00 | 1,31E-01 | 0,00E+00 | 6,20E-01 | 1,04E-01 | 0,00E+00 | 1,64E-04 | 3,43E-03 |
| SOJA | Soj5c | 1,06E-03 | 1,63E-04 | 1,92E-03 | 1,28E-02 | 4,84E-04 | 0,00E+00 | 1,32E-01 | 0,00E+00 | 6,22E-01 | 1,04E-01 | 0,00E+00 | 1,69E-04 | 3,28E-03 |
| SOJA | Soj6a | 3,65E-03 | 2,96E-04 | 3,14E-03 | 1,52E-02 | 9,52E-04 | 0,00E+00 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 5,23E-01 | 7,11E-02 | 0,00E+00 | 1,19E-03 | 1,89E-03 |
| SOJA | Soj6b | 3,64E-03 | 2,90E-04 | 3,41E-03 | 1,66E-02 | 9,38E-04 | 0,00E+00 | 1,12E-01 | 0,00E+00 | 5,26E-01 | 7,12E-02 | 0,00E+00 | 1,09E-03 | 1,80E-03 |
| SOJA | Soj6c | 3,67E-03 | 3,43E-04 | 3,40E-03 | 1,69E-02 | 9,11E-04 | 9,28E-03 | 1,13E-01 | 0,00E+00 | 5,17E-01 | 7,08E-02 | 0,00E+00 | 1,10E-03 | 1,77E-03 |
| SOJA | Soj7a | 1,01E-03 | 9,40E-05 | 3,24E-03 | 1,33E-02 | 9,44E-04 | 0,00E+00 | 1,33E-01 | 0,00E+00 | 5,84E-01 | 9,04E-02 | 0,00E+00 | 1,88E-04 | 3,16E-03 |
| SOJA | Soj7b | 1,13E-03 | 0,00E+00 | 3,22E-03 | 1,39E-02 | 1,02E-03 | 0,00E+00 | 1,33E-01 | 0,00E+00 | 5,85E-01 | 9,04E-02 | 0,00E+00 | 1,62E-04 | 3,15E-03 |
| SOJA | Soj7c | 1,10E-03 | 1,29E-04 | 3,36E-03 | 1,42E-02 | 1,00E-03 | 0,00E+00 | 1,33E-01 | 0,00E+00 | 5,78E-01 | 8,98E-02 | 0,00E+00 | 1,56E-04 | 3,08E-03 |
| SOJA | Soj8a | 7,99E-04 | 0,00E+00 | 1,29E-03 | 1,14E-02 | 3,89E-04 | 0,00E+00 | 1,37E-01 | 0,00E+00 | 6,48E-01 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 2,79E-04 | 4,03E-03 |
| SOJA | Soj8b | 8,12E-04 | 0,00E+00 | 1,36E-03 | 1,17E-02 | 4,00E-04 | 0,00E+00 | 1,39E-01 | 0,00E+00 | 6,45E-01 | 1,11E-01 | 0,00E+00 | 2,88E-04 | 3,94E-03 |
| SOJA | Soj8c | 8,84E-04 | 0,00E+00 | 1,36E-03 | 1,14E-02 | 3,82E-04 | 0,00E+00 | 1,38E-01 | 0,00E+00 | 6,46E-01 | 1,12E-01 | 0,00E+00 | 2,71E-04 | 4,02E-03 |
| SOJA | Soj9a | 6,82E-04 | 0,00E+00 | 9,97E-04 | 1,12E-02 | 4,51E-04 | 0,00E+00 | 1,35E-01 | 0,00E+00 | 6,61E-01 | 1,10E-01 | 0,00E+00 | 7,70E-05 | 4,82E-03 |
| SOJA | Soj9b | 6,76E-04 | 0,00E+00 | 1,05E-03 | 1,18E-02 | 4,64E-04 | 0,00E+00 | 1,38E-01 | 0,00E+00 | 6,55E-01 | 1,11E-01 | 0,00E+00 | 9,60E-05 | 4,89E-03 |
| SOJA | Soj9c | 7,27E-04 | 0,00E+00 | 1,18E-03 | 1,24E-02 | 4,81E-04 | 0,00E+00 | 1,41E-01 | 0,00E+00 | 6,61E-01 | 1,13E-01 | 0,00E+00 | 1,05E-04 | 4,83E-03 |
| SOJA | Soj10a | 4,61E-04 | 1,73E-04 | 8,61E-04 | 1,49E-02 | 4,82E-04 | 0,00E+00 | 1,22E-01 | 0,00E+00 | 6,67E-01 | 1,16E-01 | 0,00E+00 | 6,70E-05 | 7,69E-03 |
| SOJA | Soj10b | 4,82E-04 | 2,27E-04 | 8,98E-04 | 1,62E-02 | 5,13E-04 | 0,00E+00 | 1,26E-01 | 0,00E+00 | 6,58E-01 | 1,18E-01 | 0,00E+00 | 8,70E-05 | 7,79E-03 |
| SOJA | Soj10c | 5,13E-04 | 1,92E-04 | 8,82E-04 | 1,51E-02 | 4,70E-04 | 0,00E+00 | 1,25E-01 | 0,00E+00 | 6,61E-01 | 1,18E-01 | 0,00E+00 | 7,30E-05 | 7,79E-03 |
| | | | | | | | | | | | | | | |

ANEXO 2 – ANÁLISE EXPLORATÓRIA - SCRIPT SOFTWARE R

```
# Definir diretório
        setwd("C:\\ Definir pasta dos arquivos")
# Carregar Pacotes
        install.packages(c("factoextra", "rgl"), dependencies=TRUE)
        source("https://bioconductor.org/biocLite.R")
        biocLite("ropls")
        library(ropls)
        library(e1071)
        library(rgl)
        library(ggbiplot)
# Carregar Funções
        f stat <- function(x){c(mean(x, na.rm=TRUE), median(x, na.rm=TRUE), min(x, na.rm=TRUE),
        max(x, na.rm=TRUE), sd(x, na.rm=TRUE), sd(x, na.rm=TRUE)/mean(x, na.rm=TRUE))}
# Pasta
        pasta_plots <- "PLOTS"
        dir.create(pasta plots)
# Carregar dados (intensidades RELATIVAS, em triplicatas)
        dados_todos <- read.table("dados_classificacao_todos_Final.txt", sep="\t", dec=".", header=TRUE)
        head(dados todos)
# Correção dos dados da Mamona
        sum_mamona <- apply(dados_todos[which(dados_todos$ORIGEM=="MAMONA"),
        4:(dim(dados todos)[2]-1)], 1, sum)
        dados todos[which(dados todos$ORIGEM=="MAMONA"), dim(dados todos)[2]] <- 1 - sum mamona
# Transformar dados em MEDIAS das 3 replicatas, por ESTER #
        dados_medias0 <- aggregate(dados_todos[, -(1:3)], by=list(dados_todos$CODIGO2),
        FUN=mean, na.rm=TRUE)
        names(dados medias0)[1] <- "CODIGO2"
        ind name <- seq(from=1, by=3,length=nrow(dados medias0))
        dados_medias <- data.frame(ORIGEM=dados_todos$ORIGEM[ind_name], dados_medias0)
        head(dados medias)
# Transformar dados em DESVIOS-PADRAO das 3 replicatas, por ESTER #
        dados_desvios0 <- aggregate(dados_todos[, -(1:3)], by=list(dados_todos$CODIGO2),
        FUN=sd, na.rm=TRUE)
        names(dados desvios0)[1] <- "CODIGO2"
        ind name
                    <- seq(from=1, by=3,length=nrow(dados_desvios0))
        dados_desvios <- data.frame(ORIGEM=dados_todos$ORIGEM[ind_name], dados_desvios0)
        head(dados desvios)
# Salvar dados
        write.table(dados medias, "dados classificacao medias.txt", sep="\t", dec=".",
        quote=FALSE, row.names=FALSE)
        write.table(dados desvios, "dados classificacao desvios.txt", sep="\t", dec=".",
        quote=FALSE, row.names=FALSE)
# Dados e Tabelas #
# Ler os dados (medias das triplicatas)
        dados medias <- read.table("dados classificacao medias.txt", sep="\t",
        dec=".", header=TRUE)
        head(dados medias)
# Ler os dados (desvios-padrao das triplicatas)
        dados_desvios <- read.table("dados_classificacao_desvios.txt", sep="\t",
        dec=".", header=TRUE)
        head(dados desvios)
# Vetores de nomes/labels
        origens <- as.character(unique(dados_medias$ORIGEM))</pre>
        esteres <- gsub(pattern="_", replacement=":",
```

```
x=colnames(dados_medias)[-c(1, 2, 16)])
        esteres <- gsub(pattern="\\.", replacement=":", esteres)
# Base - com todos os dados #
        esteres T
                        <- esteres
        dados medias T <- dados medias
         dados_mean_origem_T <- aggregate(100*dados_medias[, -c(1:2, ncol(dados_medias_T))],
        by=list(dados_medias$ORIGEM), FUN=mean, na.rm=TRUE)
        names(dados_mean_origem_T) <- c("ORIGEM", esteres)</pre>
# Base - removendo os esteres C20:5 e C21:1
                    <- which(esteres %in% c("C20:5", "C21:1"))
        ind rm
        dados_medias <- dados_medias[, -(2+ind_rm)]</pre>
        dados_desvios <- dados_desvios[, -(2+ind_rm)]</pre>
        esteres <- esteres T[-ind rm]
# Objetos com os tamanhos dos vetores "origens" e "esteres"
        n_origens <- length(origens)</pre>
        n esteres <- length(esteres)</pre>
        n_dados <- ncol(dados_medias)
# Estatisticas Descritivas (Media e desvio-padrao) de cada Ester, por ORIGEM
        dados_mean_origem <- aggregate(100*dados_medias[, -c(1:2, n_dados)],</pre>
        by=list(dados_medias$ORIGEM), FUN=mean, na.rm=TRUE)
        dados_sd_origem <- aggregate(100*dados_medias[, -c(1:2, n_dados)],</pre>
         by=list(dados medias$ORIGEM), FUN=sd, na.rm=TRUE)
        names(dados_mean_origem) <- names(dados_sd_origem) <- c("ORIGEM", esteres)
        MED <- round(c(as.matrix(dados_mean_origem[, -1])), 4)</pre>
        STD <- round(c(as.matrix(dados_sd_origem[, -1])), 4)</pre>
        MED_STD <- matrix(paste(MED, " (", STD, ")", sep=""), ncol=length(esteres))</pre>
        Tab01 <- data.frame(dados_mean_origem$ORIGEM, MED_STD)
        names(Tab01) <- c("Origin", esteres)</pre>
# Salvando a tabela
        write.table(Tab01, "Tab01 Medias-Desvios.txt", sep="\t",
        dec=".", quote=FALSE, row.names=FALSE)
# Gráficos
# CI plot dos esteres, para cada amostra
        library(gplots)
        for(i in 1:length(origens)){
        #i=1
        dados <- dados_medias[dados_medias$ORIGEM==origens[i], ]</pre>
        sds <- dados desvios[dados desvios$ORIGEM==origens[i], ]
        amostras <- as.character(dados$CODIGO2)
        xx <- 100*as.matrix(dados[, -c(1:2, n_dados)])</pre>
        uu <- 100*as.matrix(sds[, -c(1:2, n_dados)])</pre>
        plot_colors <- colorRampPalette(colors=c("springgreen", "royalblue"))(length(amostras))
        plot_name <- paste(pasta_plots, "/", "Fig_CI-plot_", origens[i], ".tiff", sep="")</pre>
        tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
         par(mfrow=c(3, 4), mar=c(1, 4, 1, 1))
        plot.new()
        box()
        legend("topleft", legend=origens[i], bty="n")
        legend("center", legend=dados$CODIGO2, title="Amostras:", title.col="black",
        col=plot_colors, text.col=plot_colors, pch=16)
        text(x=0.5, y=0.08, labels="Eixo y: Percentual (%) \n do éster na \n composição")
        for(j in 1:length(esteres))
        { #j=1
        plotCl(y=xx[, j], x=1:length(xx[, j]), uiw=2*uu[, j], pch=16, gap=0.1,
        col=plot_colors, xlab="", ylab="", main=esteres[j], xaxt="n",
         axes=FALSE)
        axis(2)}
```

94

dev.off()} # Curvas dos esteres das amostras para cada origem for(i in 1:length(origens)){ #i=1 dados <- dados medias[dados medias\$ORIGEM==origens[i],] sds <- dados desvios[dados desvios\$ORIGEM==origens[i],] amostras <- as.character(dados\$CODIGO2) xx <- 100*as.matrix(dados[, -c(1:2, n_dados)])</pre> uu <- 100*as.matrix(sds[, -c(1:2, n_dados)])</pre> plot_colors <- colorRampPalette(colors=c("springgreen", "royalblue"))(length(amostras)) plot_name <- paste(pasta_plots, "/", "Fig_Curves_", origens[i], ".tiff", sep="")</pre> tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw") plot.new() plot.window(xlim=c(1, length(esteres)), ylim=c(0, 100)) #ylim=c(0, max(xx)), matlines(t(xx), type="b", pch=19, col=plot_colors) axis(1, at=1:length(esteres), labels=esteres, cex.axis=0.80) axis(2) title(main=origens[i], xlab="Éster", ylab="%") legend("topleft", legend=amostras, title="Amostras:", title.col="black", col=plot colors, text.col=plot colors, pch=19, bty="n") dev.off()} # CI plot das MEDIAS dos percentuais de esteres, para CADA ORIGEM xx <- as.matrix(dados mean origem[, -1]) plot_colors <- scales::hue_pal()(length(esteres))</pre> plot name <- paste(pasta plots, "/", "Fig Curves ", "Medias", ".tiff", sep="") tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw") plot.new() plot.window(xlim=c(1, length(esteres)), ylim=c(0, 100)) #ylim=c(0, max(xx)), matlines(t(xx), type="b", pch=19, col=plot_colors) axis(1, at=1:length(esteres), labels=esteres, cex.axis=0.70) axis(2) title(main="", xlab="Éster", ylab="%") legend("topleft", legend=dados_mean_origem[, 1], title="Amostras:", pch=19, bty="n", col=plot colors, text.col=plot colors, title.col="black") dev.off() # CI plot das MEDIAS dos percentuais de esteres, para CADA ORIGEM - TODOS OS ESTERES xx <- as.matrix(dados_mean_origem_T[, -1])</pre> plot colors <- scales::hue pal()(length(esteres T))</pre> plot_name <- paste(pasta_plots, "/", "Fig_Curves_", "Medias_TODOS", ".tiff", sep="")</pre> tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw") plot.new() plot.window(xlim=c(1, length(esteres_T)), ylim=c(0, 100)) #ylim=c(0, max(xx)), matlines(t(xx), type="b", pch=19, col=plot_colors) axis(1, at=1:length(esteres_T), labels=esteres_T, cex.axis=0.70) axis(2) title(main="", xlab="Éster", ylab="%") legend("topleft", legend=dados_mean_origem[, 1], title="Amostras:", pch=19, bty="n", col=plot colors, text.col=plot colors, title.col="black") dev.off() # Barplot dos esteres, para cada amostra for(i in 1:length(origens)){ #i=1 dados <- dados_medias[dados_medias\$ORIGEM==origens[i],] sds <- dados_desvios[dados_desvios\$ORIGEM==origens[i],]</pre> amostras <- as.character(dados\$CODIGO2) xx <- 100*t(as.matrix(dados[, -c(1, 2, n dados)]))</pre> colnames(xx) <- amostras

```
rownames(xx) <- NULL
        plot colors <- scales::hue pal()(length(esteres))</pre>
        plot_name <- paste(pasta_plots, "/", "Barplot_", origens[i], ".tiff", sep="")</pre>
        tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
         par(mar=c(5.1, 4.1, 4.1, 8.1), xpd=TRUE)
         bb <- barplot(xx, horiz=TRUE, beside=FALSE, xlim=c(0, 100),
         border="white", col=plot_colors, yaxt="n", main=origens[i],
         xlab="Percentual (%) de éster \n na composição", ylab="Amostra")
        axis(2, las=1, at=bb, labels=amostras, tick=FALSE)
        legend("topright", legend=esteres, inset=c(-0.2, 0), title="Éster",
        col=plot_colors, pch=15, bty="n")
        dev.off()}
# Analise de Componentes Principais (PCA)
# Matriz de dados
        dados <- dados_medias[, -c(1:2, n_dados)]</pre>
        row.names(dados) <- dados medias[, 2]
# PCA
        pca <- princomp(dados)</pre>
        pca
# Biplot (duas componentes) do Numero de componentes
        plot_colors <- c("#619CFF", "#F8766D", "#00BA38")
         plot_name <- paste(pasta_plots, "/", "Fig_PCA_1", ".tiff", sep="")</pre>
        tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
        plot(pca, type="lines", pch=16, col=plot_colors[1], lwd=2)
        dev.off()
# Biplot (duas componentes) do PCA 1 (todos) e PCA2 (sem a amamona)
        plot_colors <- scales::hue_pal()(length(origens))</pre>
         plot_name <- paste(pasta_plots, "/", "Fig_PCA_", "Biplot", ".tiff", sep="")</pre>
        tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
        print(ggbiplot::ggbiplot(pca, ellipse=TRUE, circle=TRUE,
        groups=dados medias$ORIGEM, labels=dados medias$CODIGO2),
        ylab="Segunda componente", xlab="Primeira Componente")
        dev.off()
# Biplot (duas componentes) do PCA 3 (saturados, mono, e poli-insaturados)
        plot_colors <- scales::hue_pal()(length(origens))</pre>
        plot_name <- paste(pasta_plots, "/", "Fig_PCA_", "Biplot", ".tiff", sep="")</pre>
        tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
         print(ggbiplot::ggbiplot(pca, obs.scale = 1, var.scale = 1, groups = dados medias$ORIGEM,
              ellipse = TRUE, circle = TRUE))
        dev.off()
```

ANEXO 3 - ESTUDO DE PREDIÇÃO - VARIÁVEIS INDEPENDENTES

(Arquivo usado no Software R: Dados_X.txt)

| Amostra | C10_0 | C12_0 | C14_0 | C16_0 | C16_1 | C18_0 | C18_1 | C18_1_OH | C18_2 | C18_3 | C22_1 |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| So | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 4,03E+05 | 2,27E+06 | 8,20E+05 | 3,59E+06 | 2,62E+07 | 0,00E+00 | 1,12E+08 | 1,55E+07 | 9,95E+05 |
| So | 8,63E+05 | 0,00E+00 | 5,63E+05 | 3,23E+06 | 0,00E+00 | 2,76E+06 | 3,13E+07 | 0,00E+00 | 1,23E+08 | 2,31E+07 | 1,05E+06 |
| So | 3,65E+05 | 0,00E+00 | 6,24E+05 | 2,65E+06 | 1,02E+05 | 0,00E+00 | 3,45E+07 | 0,00E+00 | 1,33E+08 | 2,36E+07 | 8,20E+05 |
| Ma | 2,13E+04 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 7,12E+04 | 1,56E+04 | 9,06E+05 | 6,25E+05 | 1,32E+08 | 1,61E+06 | 2,48E+05 | 2,91E+04 |
| Ma | 2,76E+04 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,07E+05 | 0,00E+00 | 1,02E+06 | 9,55E+05 | 1,34E+08 | 2,18E+06 | 3,00E+05 | 3,54E+04 |
| Ma | 3,70E+04 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 1,40E+05 | 0,00E+00 | 1,06E+06 | 1,07E+06 | 1,32E+08 | 2,30E+06 | 3,00E+05 | 0,00E+00 |
| Cr | 8,43E+05 | 6,34E+04 | 4,94E+05 | 8,62E+05 | 4,23E+05 | 0,00E+00 | 3,61E+07 | 0,00E+00 | 1,02E+08 | 2,31E+07 | 1,28E+08 |
| Cr | 7,91E+05 | 0,00E+00 | 4,01E+05 | 7,79E+05 | 4,20E+05 | 0,00E+00 | 3,37E+07 | 0,00E+00 | 9,55E+07 | 2,16E+07 | 1,23E+08 |
| Cr | 8,23E+05 | 0,00E+00 | 4,12E+05 | 7,39E+05 | 3,93E+05 | 0,00E+00 | 3,33E+07 | 0,00E+00 | 9,56E+07 | 2,17E+07 | 1,24E+08 |
| Со | 1,38E+06 | 2,61E+07 | 2,20E+07 | 1,53E+07 | 6,12E+04 | 7,71E+06 | 2,56E+07 | 0,00E+00 | 8,89E+06 | 6,26E+05 | 5,50E+05 |
| Со | 1,75E+06 | 3,43E+07 | 2,70E+07 | 1,78E+07 | 6,97E+04 | 8,54E+06 | 2,85E+07 | 0,00E+00 | 9,68E+06 | 6,93E+05 | 5,69E+05 |
| Со | 2,11E+06 | 4,22E+07 | 3,18E+07 | 1,98E+07 | 7,99E+04 | 8,99E+06 | 2,98E+07 | 0,00E+00 | 1,01E+07 | 7,39E+05 | 5,97E+05 |
| Cn | 2,42E+05 | 0,00E+00 | 5,69E+05 | 1,89E+06 | 4,04E+05 | 0,00E+00 | 9,35E+07 | 0,00E+00 | 1,25E+08 | 3,79E+07 | 1,13E+06 |
| Cn | 2,23E+05 | 0,00E+00 | 5,31E+05 | 1,79E+06 | 3,77E+05 | 0,00E+00 | 8,75E+07 | 0,00E+00 | 1,19E+08 | 3,55E+07 | 1,10E+06 |
| Cn | 2,18E+05 | 0,00E+00 | 4,12E+05 | 1,43E+06 | 2,99E+05 | 0,00E+00 | 7,57E+07 | 0,00E+00 | 1,02E+08 | 3,07E+07 | 1,11E+06 |
| De | 1,59E+05 | 0,00E+00 | 6,00E+05 | 1,24E+07 | 4,34E+05 | 0,00E+00 | 1,12E+08 | 0,00E+00 | 4,92E+07 | 2,46E+06 | 2,01E+06 |
| De | 1,93E+05 | 0,00E+00 | 6,67E+05 | 1,35E+07 | 4,36E+05 | 0,00E+00 | 1,20E+08 | 0,00E+00 | 5,32E+07 | 2,64E+06 | 2,26E+06 |
| De | 1,96E+05 | 0,00E+00 | 6,99E+05 | 1,45E+07 | 4,95E+05 | 0,00E+00 | 1,25E+08 | 0,00E+00 | 5,66E+07 | 2,90E+06 | 2,33E+06 |
| CoCr | 4,02E+05 | 6,84E+06 | 6,47E+06 | 5,52E+06 | 1,62E+05 | 0,00E+00 | 2,81E+07 | 0,00E+00 | 3,12E+07 | 5,65E+06 | 5,96E+07 |
| CoCr | 6,95E+05 | 1,27E+07 | 1,03E+07 | 8,09E+06 | 2,25E+05 | 4,87E+06 | 3,35E+07 | 0,00E+00 | 3,48E+07 | 6,02E+06 | 6,14E+07 |
| CoCr | 7,36E+05 | 1,11E+07 | 1,22E+07 | 6,91E+06 | 3,28E+05 | 5,44E+06 | 3,14E+07 | 0,00E+00 | 3,65E+07 | 6,36E+06 | 6,43E+07 |
| DeCn | 2,06E+05 | 0,00E+00 | 3,50E+05 | 6,08E+06 | 4,11E+05 | 0,00E+00 | 1,09E+08 | 0,00E+00 | 9,00E+07 | 1,98E+07 | 1,87E+06 |
| DeCn | 2,33E+05 | 0,00E+00 | 3,41E+05 | 6,39E+06 | 4,34E+05 | 0,00E+00 | 1,10E+08 | 0,00E+00 | 9,10E+07 | 2,00E+07 | 1,77E+06 |
| DeCn | 2,25E+05 | 0,00E+00 | 3,78E+05 | 6,98E+06 | 4,69E+05 | 0,00E+00 | 1,18E+08 | 0,00E+00 | 9,82E+07 | 2,16E+07 | 1,84E+06 |
| SoMa | 1,73E+05 | 0,00E+00 | 1,46E+05 | 1,02E+06 | 2,39E+04 | 2,52E+06 | 1,42E+07 | 1,31E+08 | 5,03E+07 | 7,48E+06 | 7,17E+05 |
| SoMa | 2,03E+05 | 0,00E+00 | 1,37E+05 | 1,16E+06 | 3,59E+04 | 2,44E+06 | 1,46E+07 | 1,31E+08 | 5,14E+07 | 7,58E+06 | 7,30E+05 |
| SoMa | 2,13E+05 | 0,00E+00 | 1,50E+05 | 1,26E+06 | 3,35E+04 | 2,43E+06 | 1,44E+07 | 1,31E+08 | 5,08E+07 | 7,47E+06 | 7,35E+05 |
| CoSo | 5,31E+05 | 8,32E+06 | 7,92E+06 | 1,25E+07 | 3,63E+05 | 0,00E+00 | 5,83E+07 | 0,00E+00 | 1,20E+08 | 1,57E+07 | 6,98E+06 |
| CoSo | 6,04E+05 | 1,02E+07 | 9,18E+06 | 1,40E+07 | 3,94E+05 | 0,00E+00 | 6,17E+07 | 0,00E+00 | 1,24E+08 | 1,64E+07 | 7,07E+06 |
| CoSo | 6,20E+05 | 1,05E+07 | 9,16E+06 | 1,39E+07 | 3,86E+05 | 8,72E+06 | 6,00E+07 | 0,00E+00 | 1,20E+08 | 1,58E+07 | 6,86E+06 |
| Pt | 7,13E+05 | 2,53E+07 | 2,04E+07 | 1,86E+07 | 8,95E+04 | 0,00E+00 | 7,40E+07 | 0,00E+00 | 1,57E+07 | 9,62E+05 | 1,05E+06 |
| Pt | 9,08E+05 | 3,19E+07 | 2,40E+07 | 2,09E+07 | 9,16E+04 | 0,00E+00 | 7,92E+07 | 0,00E+00 | 1,65E+07 | 1,01E+06 | 1,07E+06 |
| Pt | 9,73E+05 | 3,49E+07 | 2,53E+07 | 2,13E+07 | 9,47E+04 | 0,00E+00 | 7,89E+07 | 0,00E+00 | 1,61E+07 | 9,80E+05 | 1,03E+06 |
| CrDe | 1,86E+05 | 0,00E+00 | 3,28E+05 | 7,89E+06 | 3,94E+05 | 0,00E+00 | 9,35E+07 | 0,00E+00 | 7,42E+07 | 1,01E+07 | 7,24E+07 |
| CrDe | 2,11E+05 | 0,00E+00 | 3,26E+05 | 7,26E+06 | 3,95E+05 | 0,00E+00 | 9,18E+07 | 0,00E+00 | 7,33E+07 | 9,87E+06 | 7,35E+07 |
| CrDe | 2,54E+05 | 0,00E+00 | 3,32E+05 | 8,00E+06 | 4,15E+05 | 0,00E+00 | 9,74E+07 | 0,00E+00 | 7,73E+07 | 1,05E+07 | 7,61E+07 |
| MaCo | 1,43E+05 | 2,56E+06 | 2,51E+06 | 2,09E+06 | 0,00E+00 | 2,23E+06 | 5,31E+06 | 1,13E+08 | 4,85E+06 | 5,21E+05 | 8,15E+04 |
| MaCo | 1,77E+05 | 3,77E+06 | 3,45E+06 | 2,80E+06 | 1,54E+04 | 2,61E+06 | 6,55E+06 | 1,15E+08 | 5,91E+06 | 5,83E+05 | 9,27E+04 |
| MaCo | 2,62E+05 | 5,40E+06 | 4,55E+06 | 3,44E+06 | 2,34E+04 | 2,87E+06 | 7,76E+06 | 1,17E+08 | 6,78E+06 | 7,01E+05 | 1,21E+05 |
| SoBa | 2,49E+05 | 2,32E+06 | 2,54E+06 | 5,61E+06 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,73E+07 | 0,00E+00 | 8,25E+07 | 1,16E+07 | 1,63E+06 |
| SoBa | 2,17E+05 | 2,96E+06 | 2,86E+06 | 5,98E+06 | 9,30E+04 | 0,00E+00 | 3,58E+07 | 0,00E+00 | 7,62E+07 | 1,03E+07 | 1,47E+06 |
| SoBa | 2,25E+05 | 3,02E+06 | 2,71E+06 | 5,46E+06 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,19E+07 | 0,00E+00 | 6,56E+07 | 8,72E+06 | 1,32E+06 |

| PtCn | 1,91E+05 | 2,83E+06 | 2,68E+06 | 4,77E+06 | 2,31E+05 | 0,00E+00 | 7,00E+07 | 0,00E+00 | 5,38E+07 | 1,33E+07 | 1,06E+06 |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| PtCn | 2,53E+05 | 3,95E+06 | 3,36E+06 | 5,62E+06 | 2,78E+05 | 0,00E+00 | 7,57E+07 | 0,00E+00 | 5,74E+07 | 1,41E+07 | 1,11E+06 |
| PtCn | 2,62E+05 | 4,94E+06 | 3,86E+06 | 6,22E+06 | 2,91E+05 | 0,00E+00 | 7,84E+07 | 0,00E+00 | 5,85E+07 | 1,41E+07 | 1,12E+06 |
| Ва | 1,54E+06 | 4,92E+07 | 3,98E+07 | 3,00E+07 | 1,32E+05 | 1,45E+07 | 8,13E+07 | 0,00E+00 | 2,33E+07 | 1,99E+06 | 1,11E+06 |
| Ва | 2,09E+06 | 6,50E+07 | 4,84E+07 | 3,40E+07 | 1,44E+05 | 1,56E+07 | 8,82E+07 | 0,00E+00 | 2,47E+07 | 2,01E+06 | 1,11E+06 |
| Ва | 2,25E+06 | 6,93E+07 | 4,96E+07 | 3,43E+07 | 1,43E+05 | 1,54E+07 | 8,70E+07 | 0,00E+00 | 2,44E+07 | 1,97E+06 | 1,04E+06 |
| BaPt | 7,02E+05 | 2,26E+07 | 1,87E+07 | 1,58E+07 | 8,39E+04 | 8,31E+06 | 5,38E+07 | 0,00E+00 | 1,30E+07 | 9,77E+05 | 8,66E+05 |
| BaPt | 8,86E+05 | 2,83E+07 | 2,21E+07 | 1,79E+07 | 7,47E+04 | 8,91E+06 | 5,69E+07 | 0,00E+00 | 1,33E+07 | 9,95E+05 | 8,47E+05 |
| BaPt | 9,97E+05 | 3,15E+07 | 2,38E+07 | 1,88E+07 | 8,15E+04 | 9,25E+06 | 5,96E+07 | 0,00E+00 | 1,39E+07 | 1,05E+06 | 8,59E+05 |
| Ba2 | 7,69E+05 | 2,98E+07 | 2,77E+07 | 2,21E+07 | 9,63E+04 | 1,14E+07 | 6,61E+07 | 0,00E+00 | 2,13E+07 | 1,66E+06 | 8,08E+05 |
| Ba2 | 1,13E+06 | 4,20E+07 | 3,48E+07 | 2,57E+07 | 1,02E+05 | 1,19E+07 | 6,93E+07 | 0,00E+00 | 2,09E+07 | 1,50E+06 | 0,00E+00 |
| Ba2 | 1,50E+06 | 4,84E+07 | 3,66E+07 | 2,50E+07 | 9,66E+04 | 1,12E+07 | 6,44E+07 | 0,00E+00 | 1,85E+07 | 1,29E+06 | 6,43E+05 |
| Cn2 | 1,35E+05 | 0,00E+00 | 2,23E+05 | 1,06E+06 | 3,62E+05 | 0,00E+00 | 9,31E+07 | 0,00E+00 | 8,43E+07 | 3,65E+07 | 1,83E+06 |
| Cn2 | 1,43E+05 | 0,00E+00 | 2,67E+05 | 1,30E+06 | 4,20E+05 | 0,00E+00 | 1,03E+08 | 0,00E+00 | 9,26E+07 | 3,98E+07 | 1,93E+06 |
| Cn2 | 1,52E+05 | 0,00E+00 | 2,45E+05 | 1,21E+06 | 3,47E+05 | 0,00E+00 | 1,01E+08 | 0,00E+00 | 9,11E+07 | 3,91E+07 | 1,99E+06 |
| So2 | 1,12E+05 | 0,00E+00 | 1,37E+05 | 1,87E+06 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,91E+07 | 0,00E+00 | 1,16E+08 | 1,76E+07 | 1,16E+06 |
| So2 | 1,19E+05 | 0,00E+00 | 1,24E+05 | 1,71E+06 | 6,18E+04 | 0,00E+00 | 2,65E+07 | 0,00E+00 | 1,05E+08 | 1,58E+07 | 1,08E+06 |
| So2 | 1,19E+05 | 0,00E+00 | 1,28E+05 | 2,19E+06 | 9,97E+04 | 0,00E+00 | 3,29E+07 | 0,00E+00 | 1,28E+08 | 2,01E+07 | 1,30E+06 |
| MaCr | 1,13E+05 | 0,00E+00 | 7,96E+04 | 2,54E+05 | 5,27E+04 | 0,00E+00 | 9,72E+06 | 1,03E+08 | 2,53E+07 | 5,27E+06 | 3,16E+07 |
| MaCr | 1,07E+05 | 0,00E+00 | 9,20E+04 | 3,26E+05 | 6,95E+04 | 0,00E+00 | 1,04E+07 | 1,04E+08 | 2,64E+07 | 5,56E+06 | 3,21E+07 |
| MaCr | 1,37E+05 | 0,00E+00 | 9,48E+04 | 3,42E+05 | 6,31E+04 | 0,00E+00 | 1,06E+07 | 1,02E+08 | 2,63E+07 | 5,49E+06 | 3,21E+07 |
| Mix23 | 3,33E+05 | 0,00E+00 | 2,63E+05 | 4,34E+06 | 1,36E+05 | 0,00E+00 | 3,52E+07 | 3,79E+07 | 1,02E+08 | 1,49E+07 | 1,02E+07 |
| Mix23 | 3,23E+05 | 0,00E+00 | 2,40E+05 | 3,64E+06 | 9,87E+04 | 0,00E+00 | 3,09E+07 | 3,34E+07 | 9,08E+07 | 1,30E+07 | 9,15E+06 |
| Mix23 | 2,97E+05 | 0,00E+00 | 2,22E+05 | 2,86E+06 | 9,66E+04 | 0,00E+00 | 2,65E+07 | 3,02E+07 | 8,03E+07 | 1,18E+07 | 8,09E+06 |
| Mix24 | 1,09E+06 | 6,48E+06 | 5,66E+06 | 1,31E+07 | 3,79E+05 | 0,00E+00 | 1,09E+08 | 3,24E+07 | 7,30E+07 | 1,35E+07 | 1,00E+07 |
| Mix24 | 1,16E+06 | 7,67E+06 | 6,21E+06 | 1,38E+07 | 3,95E+05 | 0,00E+00 | 1,09E+08 | 3,09E+07 | 7,24E+07 | 1,32E+07 | 9,64E+06 |
| Mix24 | 1,33E+06 | 9,28E+06 | 7,00E+06 | 1,53E+07 | 4,18E+05 | 0,00E+00 | 1,10E+08 | 2,97E+07 | 7,06E+07 | 1,29E+07 | 9,37E+06 |
| Mix25 | 1,66E+06 | 1,54E+07 | 1,15E+07 | 1,34E+07 | 3,16E+05 | 0,00E+00 | 9,19E+07 | 0,00E+00 | 8,66E+07 | 1,52E+07 | 2,39E+07 |
| Mix25 | 1,96E+06 | 1,86E+07 | 1,30E+07 | 1,43E+07 | 3,29E+05 | 0,00E+00 | 9,10E+07 | 0,00E+00 | 8,31E+07 | 1,45E+07 | 2,24E+07 |
| Mix25 | 2,09E+06 | 2,20E+07 | 1,45E+07 | 1,58E+07 | 3,57E+05 | 0,00E+00 | 9,47E+07 | 0,00E+00 | 8,46E+07 | 1,48E+07 | 2,31E+07 |
| Mix26 | 9,28E+05 | 2,18E+06 | 2,38E+06 | 2,73E+06 | 1,43E+05 | 0,00E+00 | 4,56E+07 | 1,65E+07 | 5,11E+07 | 1,51E+07 | 4,04E+06 |
| Mix26 | 1,05E+06 | 3,32E+06 | 3,04E+06 | 3,52E+06 | 1,64E+05 | 0,00E+00 | 5,22E+07 | 1,67E+07 | 5,43E+07 | 1,57E+07 | 4,05E+06 |
| Mix26 | 9,81E+05 | 3,01E+06 | 2,84E+06 | 3,39E+06 | 1,75E+05 | 0,00E+00 | 5,10E+07 | 1,60E+07 | 5,35E+07 | 1,54E+07 | 4,25E+06 |
| Mix27 | 1,16E+06 | 7,20E+06 | 5,86E+06 | 7,38E+06 | 2,13E+05 | 0,00E+00 | 5,00E+07 | 1,78E+07 | 3,92E+07 | 8,10E+06 | 1,44E+07 |
| Mix27 | 1,08E+06 | 6,06E+06 | 5,25E+06 | 6,64E+06 | 1,81E+05 | 0,00E+00 | 4,73E+07 | 1,73E+07 | 3,80E+07 | 7,88E+06 | 1,41E+07 |
| Mix27 | 9,76E+05 | 4,55E+06 | 4,31E+06 | 5,55E+06 | 1,49E+05 | 0,00E+00 | 4,27E+07 | 1,72E+07 | 3,59E+07 | 7,58E+06 | 1,32E+07 |
| Mix28 | 4,26E+05 | 0,00E+00 | 2,99E+05 | 1,14E+06 | 8,56E+04 | 0,00E+00 | 1,50E+07 | 0,00E+00 | 7,34E+07 | 1,40E+07 | 1,28E+06 |
| Mix28 | 4,69E+05 | 0,00E+00 | 3,36E+05 | 1,53E+06 | 8,72E+04 | 0,00E+00 | 1,67E+07 | 0,00E+00 | 7,77E+07 | 1,45E+07 | 1,21E+06 |
| Mix28 | 5,01E+05 | 0,00E+00 | 3,82E+05 | 2,00E+06 | 1,07E+05 | 0,00E+00 | 1,83E+07 | 0,00E+00 | 8,13E+07 | 1,48E+07 | 1,17E+06 |
| Mix29 | 4,39E+05 | 1,11E+05 | 3,17E+05 | 1,85E+06 | 1,13E+05 | 0,00E+00 | 2,33E+07 | 0,00E+00 | 1,08E+08 | 1,75E+07 | 1,30E+06 |
| Mix29 | 4,57E+05 | 1,62E+05 | 3,96E+05 | 2,44E+06 | 1,38E+05 | 0,00E+00 | 2,68E+07 | 0,00E+00 | 1,17E+08 | 1,86E+07 | 1,20E+06 |
| Mix29 | 4,60E+05 | 2,32E+05 | 4,32E+05 | 2,88E+06 | 1,49E+05 | 0,00E+00 | 2,93E+07 | 0,00E+00 | 1,23E+08 | 2,00E+07 | 1,15E+06 |
| Mix30 | 2,31E+05 | 0,00E+00 | 2,18E+05 | 1,36E+06 | 1,76E+04 | 0,00E+00 | 1,57E+07 | 0,00E+00 | 9,45E+07 | 1,99E+07 | 1,00E+06 |
| Mix30 | 2,72E+05 | 0,00E+00 | 2,38E+05 | 1,60E+06 | 6,98E+04 | 0,00E+00 | 1,69E+07 | 0,00E+00 | 9,94E+07 | 2,07E+07 | 9,54E+05 |
| Mix30 | 2,48E+05 | 0,00E+00 | 2,32E+05 | 1,88E+06 | 6,97E+04 | 0,00E+00 | 1,75E+07 | 0,00E+00 | 1,01E+08 | 2,09E+07 | 9,08E+05 |
| Mix31 | 1,58E+05 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,85E+06 | 9,98E+04 | 7,47E+06 | 1,71E+07 | 1,34E+08 | 3,73E+07 | 5,29E+06 | 2,57E+05 |

| Mix31 | 1,55E+05 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,13E+06 | 9,08E+04 | 7,10E+06 | 1,46E+07 | 1,34E+08 | 3,52E+07 | 5,10E+06 | 2,45E+05 |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mix31 | 1,72E+05 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 3,14E+06 | 9,70E+04 | 7,58E+06 | 1,75E+07 | 1,34E+08 | 3,69E+07 | 5,19E+06 | 2,33E+05 |
| Mix32 | 1,65E+05 | 0,00E+00 | 2,05E+05 | 6,79E+05 | 1,60E+04 | 1,74E+06 | 4,65E+06 | 1,29E+08 | 1,21E+07 | 1,99E+06 | 1,22E+05 |
| Mix32 | 1,50E+05 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 5,98E+05 | 2,45E+04 | 1,82E+06 | 4,55E+06 | 1,32E+08 | 1,25E+07 | 2,04E+06 | 1,14E+05 |
| Mix32 | 6,30E+04 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 2,29E+05 | 0,00E+00 | 1,52E+06 | 2,07E+06 | 1,25E+08 | 7,13E+06 | 1,34E+06 | 8,31E+04 |
| Mix33 | 1,70E+05 | 0,00E+00 | 2,04E+05 | 3,07E+06 | 3,98E+04 | 2,15E+06 | 1,13E+07 | 1,11E+08 | 9,05E+06 | 1,26E+06 | 1,74E+05 |
| Mix33 | 2,00E+05 | 0,00E+00 | 2,17E+05 | 2,95E+06 | 3,86E+04 | 2,19E+06 | 1,09E+07 | 1,14E+08 | 9,18E+06 | 1,29E+06 | 1,65E+05 |
| Mix33 | 2,01E+05 | 0,00E+00 | 2,36E+05 | 2,72E+06 | 3,45E+04 | 2,29E+06 | 1,10E+07 | 1,25E+08 | 9,52E+06 | 1,31E+06 | 1,84E+05 |
| Mix34 | 4,58E+05 | 0,00E+00 | 6,35E+05 | 8,83E+06 | 2,35E+05 | 0,00E+00 | 5,35E+07 | 2,46E+07 | 1,07E+08 | 1,50E+07 | 1,30E+06 |
| Mix34 | 5,23E+05 | 0,00E+00 | 6,67E+05 | 1,00E+07 | 2,52E+05 | 0,00E+00 | 5,36E+07 | 2,28E+07 | 1,03E+08 | 1,41E+07 | 1,27E+06 |
| Mix34 | 4,49E+05 | 0,00E+00 | 6,28E+05 | 1,00E+07 | 2,43E+05 | 0,00E+00 | 4,89E+07 | 2,02E+07 | 9,35E+07 | 1,28E+07 | 1,07E+06 |
| Mix35 | 3,22E+05 | 0,00E+00 | 3,04E+05 | 3,69E+06 | 9,26E+04 | 2,59E+06 | 1,98E+07 | 1,28E+08 | 3,27E+07 | 5,01E+06 | 9,63E+06 |
| Mix35 | 3,36E+05 | 0,00E+00 | 2,97E+05 | 2,88E+06 | 6,97E+04 | 2,63E+06 | 1,90E+07 | 1,34E+08 | 3,39E+07 | 5,42E+06 | 1,07E+07 |
| Mix35 | 3,16E+05 | 0,00E+00 | 3,41E+05 | 2,44E+06 | 6,77E+04 | 2,53E+06 | 1,71E+07 | 1,33E+08 | 3,11E+07 | 5,05E+06 | 1,10E+07 |
| Mix36 | 4,63E+05 | 0,00E+00 | 3,77E+05 | 1,14E+06 | 1,42E+05 | 2,25E+06 | 1,98E+07 | 1,08E+08 | 6,76E+07 | 1,39E+07 | 3,86E+07 |
| Mix36 | 5,42E+05 | 0,00E+00 | 3,65E+05 | 1,26E+06 | 1,34E+05 | 2,40E+06 | 2,08E+07 | 1,02E+08 | 6,77E+07 | 1,37E+07 | 3,75E+07 |
| Mix36 | 5,53E+05 | 0,00E+00 | 3,73E+05 | 1,69E+06 | 1,55E+05 | 2,58E+06 | 2,31E+07 | 1,00E+08 | 6,82E+07 | 1,37E+07 | 3,82E+07 |
| Gir | 9,82E+04 | 0,00E+00 | 1,21E+05 | 2,18E+06 | 9,24E+04 | 0,00E+00 | 2,86E+07 | 0,00E+00 | 1,27E+08 | 2,34E+07 | 1,48E+06 |
| Gir | 1,08E+05 | 0,00E+00 | 1,32E+05 | 2,40E+06 | 8,34E+04 | 0,00E+00 | 3,05E+07 | 0,00E+00 | 1,30E+08 | 2,48E+07 | 1,60E+06 |
| Gir | 1,14E+05 | 0,00E+00 | 1,46E+05 | 2,42E+06 | 7,33E+04 | 0,00E+00 | 3,11E+07 | 0,00E+00 | 1,30E+08 | 2,47E+07 | 1,66E+06 |
| And | 3,78E+05 | 0,00E+00 | 5,31E+05 | 5,59E+06 | 3,46E+05 | 0,00E+00 | 4,62E+07 | 0,00E+00 | 1,30E+08 | 2,16E+07 | 1,23E+06 |
| And | 3,75E+05 | 0,00E+00 | 5,81E+05 | 5,56E+06 | 3,73E+05 | 0,00E+00 | 4,95E+07 | 0,00E+00 | 1,33E+08 | 2,36E+07 | 1,41E+06 |
| And | 4,04E+05 | 0,00E+00 | 5,74E+05 | 5,16E+06 | 3,61E+05 | 0,00E+00 | 4,83E+07 | 0,00E+00 | 1,32E+08 | 2,34E+07 | 1,49E+06 |
| Ger | 3,14E+05 | 0,00E+00 | 4,73E+05 | 3,88E+06 | 1,62E+05 | 0,00E+00 | 3,72E+07 | 0,00E+00 | 1,31E+08 | 1,89E+07 | 1,48E+06 |
| Ger | 3,44E+05 | 0,00E+00 | 4,83E+05 | 4,31E+06 | 1,65E+05 | 0,00E+00 | 3,71E+07 | 0,00E+00 | 1,29E+08 | 1,84E+07 | 1,42E+06 |
| Ger | 3,54E+05 | 0,00E+00 | 5,18E+05 | 3,95E+06 | 1,55E+05 | 0,00E+00 | 3,66E+07 | 0,00E+00 | 1,27E+08 | 1,84E+07 | 1,52E+06 |

ANEXO 4 - ESTUDO DE PREDIÇÃO - VARIÁVEIS DEPENDENTES

(Arquivo usado no Software R: Dados_Y.txt)

| Amostra | Replicata | Viscosidade40 | MassaEspecifica20 | MassaEspecifica40 |
|---------|-----------|---------------|-------------------|-------------------|
| So | 1 | 4,2415 | 0,88139 | 0,8672 |
| So | 2 | 4,2405 | 0,88139 | 0,8672 |
| So | 3 | 4,2397 | 0,8814 | 0,8672 |
| Ma | 1 | 13,054 | 0,90466 | 0,9043 |
| Ma | 2 | 13,022 | 0,90468 | 0,9043 |
| Ma | 3 | 13,068 | 0,90467 | 0,9045 |
| Cr | 1 | 3,6754 | 0,84766 | 0,8332 |
| Cr | 2 | 3,6734 | 0,84766 | 0,8332 |
| Cr | 3 | 3,6754 | 0,84769 | 0,8332 |
| Со | 1 | 1,7805 | 0,83634 | 0,821 |
| Со | 2 | 1,7817 | 0,83636 | 0,8211 |
| Со | 3 | 1,7887 | 0,83642 | 0,8214 |
| Cn | 1 | 3,3929 | 0,86147 | 0,8485 |
| Cn | 2 | 3,3941 | 0,86151 | 0,8483 |
| Cn | 3 | 3,3935 | 0,86151 | 0,8483 |
| De | 1 | 3,6485 | 0,85879 | 0,8446 |
| De | 2 | 3,6487 | 0,85879 | 0,8446 |
| De | 3 | 3,6482 | 0,85882 | 0,8446 |
| CoCr | 1 | 2,5069 | 0,84161 | 0,8302 |
| CoCr | 2 | 2,5068 | 0,84163 | 0,8302 |
| CoCr | 3 | 2,5075 | 0,84165 | 0,8302 |
| DeCn | 1 | 3,4732 | 0,86059 | 0,8461 |
| DeCn | 2 | 3,4719 | 0,8606 | 0,8461 |
| DeCn | 3 | 3,4718 | 0,86061 | 0,8461 |
| SoMa | 1 | 6,1501 | 0,89366 | 0,879 |
| SoMa | 2 | 6,1505 | 0,89366 | 0,8793 |
| SoMa | 3 | 6,1532 | 0,89367 | 0,8793 |
| CoSo | 1 | 2,5776 | 0,8571 | 0,8417 |
| CoSo | 2 | 2,5776 | 0,8571 | 0,8418 |
| CoSo | 3 | 2,5776 | 0,85711 | 0,8418 |
| Pt | 1 | 2,0309 | 0,84096 | 0,825 |
| Pt | 2 | 2,0303 | 0,84098 | 0,825 |
| Pt | 3 | 2,0305 | 0,84112 | 0,825 |
| CrDe | 1 | 3,8597 | 0,8544 | 0,8427 |
| CrDe | 2 | 3,8595 | 0,85444 | 0,8427 |
| CrDe | 3 | 3,8651 | 0,85453 | 0,8427 |
| MaCo | 1 | 4,4231 | 0,87865 | 0,8663 |
| MaCo | 2 | 4,4221 | 0,87869 | 0,8664 |
| MaCo | 3 | 4,4236 | 0,87868 | 0,8664 |
| SoBa | 1 | 2,8376 | 0,85801 | 0,8463 |

| SoBa | 2 | 2,8211 | 0,85805 | 0,8463 |
|------------|-----|--------|---------|--------|
| SoBa | 3 | 2,8207 | 0,8581 | 0,8463 |
| PtCn | 1 | 2,6223 | 0,8524 | 0,8369 |
| PtCn | 2 | 2,6223 | 0,85242 | 0,8369 |
| PtCn | 3 | 2,6221 | 0,8525 | 0,837 |
| Ва | 1 | 1,7724 | 0,83256 | 0,817 |
| Ва | 2 | 1,7721 | 0,8326 | 0,817 |
| Ва | 3 | 1,7755 | 0,83267 | 0,8172 |
| BaPt | 1 | 1,9162 | 0,83645 | 0,8221 |
| BaPt | 2 | 1,9162 | 0,83653 | 0,8222 |
| BaPt | 3 | 1,9169 | 0,83654 | 0,8222 |
| Ba2 | 1 | 2,2006 | 0,85203 | 0,8357 |
| Ba2 | 2 | 2.2069 | 0.85198 | 0.8357 |
| Ba2 | 3 | 2.2068 | 0.85198 | 0.8357 |
| Cn2 | 1 | 3.1433 | 0.85596 | 0.8418 |
| Cn2 | 2 | 3,1436 | 0.85597 | 0.8418 |
| Cn2 | - 3 | 3,1446 | 0.85608 | 0.8418 |
| So2 | 1 | 3,6863 | 0.87284 | 0.8586 |
| 502 So2 | 2 | 3 686 | 0 87254 | 0.8586 |
| 502 So2 | 3 | 3 685 | 0.87253 | 0 8585 |
| MaCr | 1 | 5 7867 | 0 8804 | 0.8657 |
| MaCr | 2 | 5,7853 | 0 88042 | 0,8657 |
| MaCr | 2 | 5 785 | 0,88046 | 0,8657 |
| Miv23 | 1 | 4 9542 | 0,88406 | 0,8037 |
| Miv23 | 2 | 4,5542 | 0,88407 | 0,871 |
| Miv22 | 2 | 4,9549 | 0,88407 | 0,871 |
| Miy24 | 1 | 4,9554 | 0,88403 | 0,871 |
| | 1 | 3,1047 | 0,03943 | 0,8431 |
| | 2 | 3,1040 | 0,05940 | 0,6454 |
| | 3 | 3,1649 | 0,8595 | 0,8453 |
| IVIIXZ5 | 1 | 2,4661 | 0,84849 | 0,8334 |
| IVIIX25 | 2 | 2,4669 | 0,84848 | 0,8334 |
| IVIIX25 | 3 | 2,4663 | 0,84849 | 0,8333 |
| IVIIX26 | 1 | 3,1526 | 0,85709 | 0,8484 |
| IVIIX26 | 2 | 3,1523 | 0,85711 | 0,8484 |
| IVIIX26 | 3 | 3,1532 | 0,85709 | 0,8484 |
| MIX27 | 1 | 2,7954 | 0,85441 | 0,8405 |
| MIX27 | 2 | 2,7955 | 0,85438 | 0,8403 |
| Mix27 | 3 | 2,7942 | 0,85441 | 0,8403 |
| Mix28 | 1 | 4,2045 | 0,88254 | 0,8681 |
| Mix28 | 2 | 4,2051 | 0,88275 | 0,8682 |
| Mix28 | 3 | 4,2044 | 0,88256 | 0,8681 |
| Mix29 | 1 | 4,3791 | 0,88366 | 0,8695 |
| Mix29 | 2 | 4,3791 | 0,88368 | 0,8695 |
| Mix29 | 3 | 4,379 | 0,88369 | 0,8695 |
| Mix30 | 1 | 4,1688 | 0,88296 | 0,8683 |
| Mix30 | 2 | 4,1664 | 0,88295 | 0,8683 |

| Mix30 | 3 | 4,1667 | 0,88297 | 0,8683 |
|-------|---|--------|---------|--------|
| Mix31 | 1 | 11,913 | 0,91618 | 0,9019 |
| Mix31 | 2 | 11,898 | 0,9162 | 0,9019 |
| Mix31 | 3 | 11,909 | 0,91622 | 0,902 |
| Mix32 | 1 | 10,804 | 0,91351 | 0,8992 |
| Mix32 | 2 | 10,804 | 0,9136 | 0,8992 |
| Mix32 | 3 | 10,807 | 0,91365 | 0,8993 |
| Mix33 | 1 | 9,4956 | 0,90585 | 0,8916 |
| Mix33 | 2 | 9,5029 | 0,90588 | 0,8916 |
| Mix33 | 3 | 9,505 | 0,90588 | 0,8916 |
| Mix34 | 1 | 4,8451 | 0,8805 | 0,8665 |
| Mix34 | 2 | 4,8457 | 0,8805 | 0,8665 |
| Mix34 | 3 | 4,8494 | 0,88051 | 0,8665 |
| Mix35 | 1 | 7,6002 | 0,89683 | 0,8829 |
| Mix35 | 2 | 7,6015 | 0,89684 | 0,8829 |
| Mix35 | 3 | 7,6074 | 0,89685 | 0,8828 |
| Mix36 | 1 | 6,5674 | 0,88701 | 0,8733 |
| Mix36 | 2 | 6,5651 | 0,887 | 0,8733 |
| Mix36 | 3 | 6,5655 | 0,887 | 0,8733 |
| Gir | 1 | 4,2546 | 0,88149 | 0,8674 |
| Gir | 2 | 4,2575 | 0,8815 | 0,8674 |
| Gir | 3 | 4,2566 | 0,88151 | 0,8674 |
| And | 1 | 4,4655 | 0,88001 | 0,8657 |
| And | 2 | 4,4676 | 0,87999 | 0,8658 |
| And | 3 | 4,4666 | 0,88009 | 0,8657 |
| Ger | 1 | 4,6486 | 0,88222 | 0,8682 |
| Ger | 2 | 4,6506 | 0,88223 | 0,8683 |
| Ger | 3 | 4,6509 | 0,88223 | 0,8682 |

ANEXO 5 - ESTUDO DE PREDIÇÃO - SCRIPT SOFTWARE R

PARTE 1 - ANÁLISE DESCRITIVA

```
## Definir diretório
       setwd("C:\\ Definir pasta dos arquivos")
## Carregar Pacotes
       library(pls)
       library(car)
       library(corrplot)
## Carregar Funções
       f.stat = function(x) c(mean(x), median(x), min(x), max(x), sd(x), sd(x)/mean(x))
# Carregar os dados
# Variáveis Dependentes (Y = Viscosidade, MassaEspecifica20 e MassaEspecífica40)
       DadosY_0 = read.table("Dados_Y.txt", sep="\t", dec=",", header=TRUE)
       DadosY = as.matrix( DadosY_0[,-c(1:2)] )
# Variáveis Independentes (X = C10:0, ..., Outros esteres metílicos)
       DadosX = read.table("Dados X.txt", sep="\t", dec=",", header=TRUE)
       DadosX abs = as.matrix( DadosX[,-c(1:2)] )
# Intensidades Relativas
       Soma = apply(DadosX abs, 1, sum )
       res = 0
       for(i in 1:nrow(DadosX_abs))
       { res = rbind( res, DadosX_abs[i,]/Soma[i] )}
       DadosX rel = res[-1,]; names(DadosX rel) = names(DadosX abs) # Intensidades RELativas
# Base de dados - das Intensidades Relativas - (Ordenados pelos nomes das amostras)
       BASE = data.frame(Amostra=DadosX$Amostra, DadosX rel,
       DadosY)[order(DadosX$Amostra), ]
       write.table(BASE, "Dados_Todos.txt", sep="\t", dec=",", quote=FALSE, row.names=FALSE)
# Base de dados - das Intensidades Relativas - MÉDIAS DAS REPLICATAS
       BASE m = aggregate(BASE[,-1], by=list(BASE$Amostra), FUN=mean)
       names(BASE m)[1] = "Amostra"
       write.table(BASE_m, "Dados_Medias.txt", sep="\t", dec=",",
       quote=FALSE,row.names=FALSE)
# Definir aleatoriamente os conjuntos: TREINAMENTO e VALIDAÇÃO
# Ler Base de Dados
       BASE_m = read.table("Dados_Medias.txt", header=TRUE, sep="\t", dec=",")
# Gerar a amostra de maneira aleatória
       set.seed(0) ; training = sort( as.character( sample(x=BASE m$Amostra, 6) ))
       training = c("CoSo", "De", "Ma", "Ger", "And")
# Dividir Bases de Dados - Treinamento (Calibração) e Teste (Validação)
       BASE_tra = BASE_m[-which(as.character(BASE_m$Amostra) %in% training), ]
       BASE val = BASE m[which(as.character(BASE m$Amostra) %in% training), ]
# Variáveis de interesse:
       X tra = as.matrix(BASE_tra[, 2:12])
                                        # Apenas do conjunto de TREINAMENTO/CALIBRAÇÃO
       visc = BASE_tra$Viscosidade40
       mesp = BASE_tra$MassaEspecifica40 # Apenas do conjunto de TREINAMENTO/CALIBRAÇÃO
       X_val = as.matrix( BASE_val[, 2:12] ) # Ésteres - grupo de VALIDAÇÃO/TESTE
       Y_val = as.matrix( BASE_val[, c(14,16)] ) # Visc40 e Mesp40 - grupo de VALIDAÇÃO/TESTE
# Tabela - estatísticas descritivas
       Medida = c("Mean", "Median", "Min", "Max", "SD", "CV")
```

```
Variavel = c("Kinematic Viscosity", "Density", gsub(pattern="_", replacement=":",
       x=colnames(BASE m)[2:12]))
# Todos os dados (TREINAMENTO/CALIBRAÇÃO + VALIDAÇÃO/TESTE)
       TabX = t( apply(100*BASE_m[,2:12], 2, f.stat) )
       TabY = t( apply( BASE_m[,c(14,16)], 2, f.stat) )
       Tabela = rbind(TabY, TabX)
       Tabela = data.frame(Variable=Variavel, Tabela)
       rownames(Tabela) = NULL
       colnames(Tabela)[2:7] = Medida
       write.table(Tabela, "Tab 1_Sumario_XY_TODOS.txt", sep="\t", dec=".", quote=FALSE,
       row.names=FALSE)
# Dados de TREINAMENTO/CALIBRAÇÃO
       TabX_tra = t( apply(100*BASE_tra[,2:12], 2, f.stat) )
       TabY_tra = t( apply( BASE_tra[,c(14,16)], 2, f.stat) )
       Tabela tra = rbind(TabY tra, TabX tra)
       Tabela_tra = data.frame(Variable=Variavel, Tabela_tra)
       rownames(Tabela_tra) = NULL
       colnames(Tabela_tra)[2:7] = Medida
       write.table(Tabela_tra, "Tab 1_Sumario_XY_TRA.txt", sep="\t", dec=".", quote=FALSE,
       row.names=FALSE)
# Dados de VALIDAÇÃO/TESTE
       TabX_val = t( apply(100*BASE_val[,2:12], 2, f.stat) )
       TabY_val = t( apply( BASE_val[,c(14,16)], 2, f.stat) )
       Tabela val = rbind(TabY val, TabX val)
       Tabela_val = data.frame(Variable=Variavel, Tabela_val)
       rownames(Tabela_val) = NULL
       colnames(Tabela_val)[2:7] = Medida
       write.table(Tabela_val, "Tab 1_Sumario_XY_VAL.txt", sep="\t", dec=".", quote=FALSE,
       row.names=FALSE)
# Figura - Box Plots das Variáveis de interesse (Y) e das regressoras (X)
       Variavel = c("Visc", "Dens", gsub(pattern="_", replacement=":", x=colnames(BASE_m)[2:12]))
       DadosXY_0 = 100*BASE_m[, c(14,16,2:12)]
       names(DadosXY 0) = Variavel
       DadosXY = stack(DadosXY 0)
       DadosXY$Type = rep(x=c("Target", "Regressor"), times=c(2*38,11*38))
       names(DadosXY) = c("Value", "Variable", "Type")
       tiff("Fig BoxPlot 300dpi.tiff", height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
       layout(matrix(c(1,2,3,3), 2, 2, byrow = TRUE))
 # Y1 – Viscosidade Cinemática
       par(mar=c(1, 5, 4, 2)+0.1)
       boxplot(DadosXY[which(DadosXY$Variable=="Visc"), 1], col="#F8766D",
       main="Viscosidade Cinemática", ylab=expression(mm^2/s))
 # Y2 - Massa Específica
       boxplot(DadosXY[which(DadosXY$Variable=="Dens"), 1], col="#F8766D",
       main="Massa Específica", ylab=expression(g/cm^3))
 # X - Esters
       par(mar=c(5, 4, 4, 2)+0.1)
       DadosXY_2 = DadosXY[which(DadosXY$Type=="Regressor"), -3]
       DadosXY_2$Variable2 = as.factor(as.character(DadosXY_2$Variable))
       plot(Value~Variable2, data=DadosXY_2, col="#619CFF",
       main="Intensidade Relativa dos Esteres Metílicos", xlab="Variáveis Regressoras", ylab="(%)")
       dev.off()
```

Mapa de Calor + Correlograma entre as variáveis X e Y

Matriz de correlações entre X e Y

COR = cor(BASE_m[, c(14,16,2:12)], use="complete.obs") Variavel = c("Visc", "Dens", gsub(pattern="_", replacement=":", x=colnames(BASE_m)[2:12])) colnames(COR) = rownames(COR) = Variavel # tiff("Fig_Heatmap.tiff", height=8, width=8, units='in', res=960, compression="lzw") tiff("Fig_Heatmap_300dpi.tiff", height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw") # bitmap("Plot7.tiff", height=4, width=4, units='in', type="tifflzw", res=300) # tiff("Plot8.tiff", width=4.8, units="cm", res=300, compression="lzw") corrplot.mixed(COR, lower="color", upper="number", diag="u", tl.pos="lt", tl.col="black") # col=rev(brewer.pal(10, "Greys") dev.off()

PARTE 2 - ANÁLISE INFERENCIAL (ESTIMAÇÃO DOS MODELOS MMLR E PLSR)

```
# Definir aleatoriamente os conjuntos: TREINAMENTO e VALIDAÇÃO
# Ler Base de Dados
       BASE_m = read.table("Dados_Medias.txt", header=TRUE, sep="\t", dec=",")
# Gerar a amostra de maneira aleatória
# set.seed(0) ; training = sort( as.character( sample(x=BASE m$Amostra, 6) ))
       training = c("CoSo", "De", "Ma", "Ger", "And")
# Dividir Bases de Dados - Treinamento (Calibração) e Teste (Validação)
       BASE tra = BASE m[-which(as.character(BASE m$Amostra) %in% training), ]
       BASE val = BASE m[which(as.character(BASE m$Amostra) %in% training), ]
# Variáveis de interesse:
       X_tra = as.matrix(BASE_tra[, 2:12])
       visc = BASE_tra$Viscosidade40
                                      # Apenas do conjunto de TREINAMENTO/CALIBRAÇÃO
       mesp = BASE tra$MassaEspecifica40 # Apenas do conjunto de TREINAMENTO/CALIBRAÇÃO
       X val = as.matrix( BASE val[, 2:12] ) # Ésteres - grupo de VALIDAÇÃO/TESTE
       Y_val = as.matrix( BASE_val[, c(14,16)] ) # Visc40 e Mesp40 - grupo de VALIDAÇÃO/TESTE
# Estimação do modelo RLMM
# Modelo com todas as regressoras
       Model RLMM = Im(cbind(visc, mesp) ~ C10 0 + C12 0 + C14 0 + C16 0 + C16 1 + C18 0 +
       C18_1 + C18_1_OH + C18_2 + C18_3 + C22_1, data=BASE_tra, na.action=na.exclude)
# summary( manova(Model_RLMM) ) # Soma de Quadrados - Tipo I # "Hotelling-Lawley", "Wilks",
"Rov"
       Manova(Model RLMM, type="III") # Soma de Quadrados - Tipo III # Pillai
# Tabela com os resultados do teste
       Tab_RLMM0 = capture.output(Manova(Model_RLMM, type="III"))[4:15]
       Tab RLMM = NULL
       for(i in 1:length(Tab RLMM0)){ x0 = Tab RLMM0[i]
       x1 = strsplit(x0, " ")[[1]]
       x2 = gsub("<", "", x1)
       x3 = x2[x2!=""]
       Tab_RLMM = rbind(Tab_RLMM, x3)}
       Tab RLMM = data.frame(Tab RLMM)
       names(Tab_RLMM) = c("Variable", "Df", "Pillai Test Statistic", "F value", "DF Num", "DF Den",
       "P-value", "Obs")
       write.table(Tab_RLMM, "Tab 2_RLMM.txt", sep="\t", dec=",", quote=FALSE,
       row.names=FALSE)
# Modelo com as variáveis significantes segundo teste de Pillai (a 5% de significância)
```

```
104
```
```
Model_RLMM_2 = lm(cbind(visc, mesp) ~ C12_0 + C14_0 + C18_1_OH + C18_2,
       data=BASE tra, na.action=na.exclude)
# summary( manova(Model_RLMM_2) ) # Soma de Quadrados - Tipo I # "Hotelling-Lawley",
"Wilks", "Roy"
       Manova(Model_RLMM_2, type="III")
# Tabela com os resultados do teste
       Tab RLMM0 2 = capture.output(Manova(Model RLMM 2, type="III"))[4:8]
       Tab RLMM 2 = NULL
       for(i in 1:length(Tab_RLMM0_2)){
       x0 = Tab RLMM0 2[i]
       x1 = strsplit(x0, " ")[[1]]
       x2 = gsub("<", "", x1)
       x3 = x2[x2!=""]
       Tab_RLMM_2 = rbind(Tab_RLMM_2, x3)}
       Tab RLMM 2 = data.frame(Tab RLMM 2)
       names(Tab_RLMM_2) = c("Variable", "Df", "Pillai Test Statistic", "F value", "DF Num", "DF
       Den", "P-value", "Obs")
       write.table(Tab_RLMM_2, "Tab 3_RLMM_2.txt", sep="\t", dec=",", quote=FALSE,
       row.names=FALSE)
# Coeficientes do Modelo
       (Tab RLMM 2 Coef = coef(Model RLMM 2))
       write.table(Tab_RLMM_2_Coef, "Tab 4_RLMM_2_Coef.txt", sep="\t", dec=",", quote=FALSE,
       row.names=TRUE)
# Estimação do modelo PLSR
# Validação Cruzada - Escolha do número de componentes
# Modelo com todas as componentes para fazer a validação cruzada
       Model_PLSR = plsr(cbind(visc, mesp) ~ X_tra, validation="CV", ncomp=11)
       summary(Model PLSR)
# Gráfico RMSEP para escolha do número de componentes no modelo PLSR
       tiff("Fig RMSEP PLSR 300dpi.tiff", height=8, width=8, units='in', res=300,
       compression="lzw")
       par(mfrow=c(2,2))
# RMSEP
# Viscosidade
       plot(x=RMSEP(Model_PLSR)$comps, y=RMSEP(Model_PLSR)$val[1,1,], xaxt="n",
       main="Viscosidade Cinemática", ylab="RMSEP", xlab="", type="b", lwd=1.2)
       axis(1, at=0:11, cex.axis=1)
       points(x=2, y=RMSEP(Model PLSR)$val[1,1,2+1], col="red", pch=19)
       lines(x=c(2,2), y=c(0,RMSEP(Model_PLSR)$val[1,1,2+1]), lty=2, col="red")
# Massa Específica
       plot(x=RMSEP(Model PLSR)$comps, y=RMSEP(Model PLSR)$val[1,2,], xaxt="n",
       main="Massa Específica", ylab="RMSEP", xlab="", type="b", lwd=1.2)
       axis(1, at=0:11, cex.axis=1)
       points(x=2, y=RMSEP(Model_PLSR)$val[1,2,2+1], col="red", pch=19)
       lines(x=c(2,2), y=c(0,RMSEP(Model_PLSR)$val[1,2,2+1]), lty=2, col="red")
# R2
# Viscosidade
       plot(x=R2(Model_PLSR)$comps, y=R2(Model_PLSR)$val[1,1,], xaxt="n", ylim=c(0,1),
       main="Viscosidade Cinemática", ylab=expression(R^2), xlab="", type="b", pch=19)
       axis(1, at=0:11, cex.axis=1)
       points(x=2, y=R2(Model PLSR)$val[1,1,2+1], col="red", pch=19)
       lines(x=c(2,2), y=c(-1,R2(Model PLSR)$val[1,1,2+1]), lty=2, col="red")
```

```
# Massa Específica
       plot(x=R2(Model_PLSR)$comps, y=R2(Model_PLSR)$val[1,2,], xaxt="n", ylim=c(0,1),
       main="Massa Específica", ylab=expression(R^2), xlab="", type="b", pch=19)
       axis(1, at=0:11, cex.axis=1)
       points(x=2, y=R2(Model_PLSR)$val[1,2,2+1], col="red", pch=19)
       lines(x=c(2,2), y=c(-1,R2(Model PLSR)$val[1,2,2+1]), lty=2, col="red")
# Labels
       mtext(side=1, "Número de Componentes", line = -1, outer=TRUE)
       dev.off()
       par(mfrow=c(1,1))
# Estimação modelo PLSR com A=2 componentes
# Modelo de 2 componentes
       Model_PLSR_2 = plsr(cbind(visc, mesp) ~ X_tra, ncomp=2, method="kernelpls")
# Coeficientes da tabela
       Tab5 = round( Model PLSR 2$coefficients, 4)
       Tab5_PLSR_2_Coef = cbind(Tab5[,,1], Tab5[,,2])
       write.table(Tab5_PLSR_2_Coef, "Tab 5_PLSR_2_Coef.txt", sep="\t", dec=",", quote=FALSE,
       row.names=TRUE)
# Percentual relativo da variância de X explicada por cada componente
       explvar(Model PLSR 2) # 61.51157 26.79426
# Percentual explicado para modelo com 3 componentes (comparar)
       explvar(plsr(cbind(visc, mesp) ~ X_tra, ncomp=3, method="kernelpls"))
# Predição
       visc pred = predict(Model PLSR 2, ncomp=2, newdata=X val)[,1,]
       mesp_pred = predict(Model_PLSR_2, ncomp=2, newdata=X_val)[,2,]
# RMSEP ("à mão")
       RMSEP_visc = sqrt( mean( (Y_val[, 1]-visc_pred)^2 ) ) # 1.902751
       RMSEP mesp = sqrt( mean( (Y val[, 2]-mesp pred)^2)) # 0.009464198
# RMSEP (pacote pls)
# RMSEP(Model PLSR 2, estimate="test", newdata=data.frame(Y val, X val))
# RMSEP(Model_PLSR_2, comps=2, estimate="test", newdata=data.frame(Y_val, X_val))
# Gráficos diagnóstico do modelo PLSR: Loadings e Scores
       tiff("Fig_Plots_PLSR_300dpi.tiff", height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
       par(mfrow=c(2,1))
       nomes = gsub(pattern="_", replacement=":", dimnames(Model_PLSR_2$coefficients)[[1]])
# Loadings Plot
       loadingplot(Model PLSR 2, main="Gráfico de Loading", legendpos="bottomleft", xaxt="n",
       xlab="Variáveis Regressoras (esters metílicos)", ylab="Valores de Loading")
       axis(1, at=1:11, labels=nomes, cex.axis=0.7)
# Plot das correlações das variáveis com as respectivas componentes selecionadas
       pls::corrplot(Model PLSR 2, comp=1:2, main="Gráfico de correlação", pch=19, type="p",
       labels=nomes)
#corrplot(Model PLSR 2, identify=TRUE, pch=19, type="p")
#points()
       dev.off()
# Score Plot
       scoreplot(Model_PLSR_2, comps=1:2) # Parece haver dois grupos, um pouco influenciado
# pela componente 1 e outro pouco pela componente 2
# Predição do conjunto de Validação/Teste
# Medidas (R2 e RMSE) para RLMM
       RLMM Val visc R2 = cor(Y val[, 1], predict(Model RLMM 2,
       newdata=as.data.frame(X val))[, 1] )^2
```

```
RLMM_Val_visc_RMSE = sqrt(mean((Y_val[, 1]-predict(Model_RLMM_2,
       newdata=as.data.frame(X_val))[, 1])^2))
       RLMM_Val_mesp_R2 = cor(Y_val[, 2], predict(Model_RLMM_2,
       newdata=as.data.frame(X_val))[, 2] )^2
       RLMM_Val_mesp_RMSE = sqrt(mean((Y_val[, 2]-predict(Model_RLMM_2,
       newdata=as.data.frame(X val))[, 2])^2))
# Medidas (R2 e RMSE) para PLSR
       PLSR_Val_visc_R2 = cor(Y_val[, 1], predict(Model_PLSR_2, ncomp=2, newdata=X_val)[,1,]
       )^2
       PLSR_Val_visc_RMSE = sqrt(mean((Y_val[, 1]-predict(Model_PLSR_2, ncomp=2,
       newdata=X val)[,1,])^2))
       PLSR_Val_mesp_R2 = cor(Y_val[, 2], predict(Model_PLSR_2, ncomp=2, newdata=X_val)[,2,]
       )^2
       PLSR_Val_mesp_RMSE = sqrt(mean((Y_val[, 2]-predict(Model_PLSR_2, ncomp=2,
       newdata=X val)[,2,])^2))
# Predições para os modelos MMLR e PLSR
       # tiff("Fig_Prediction_RLMMvsPLSR.tiff", height=8, width=8, units='in', res=960,
       compression="lzw")
       tiff("Fig_Prediction_RLMMvsPLSR.tiff", height=8, width=8, units='in', res=300,
       compression="lzw")
       par(mfrow=c(2,2))
# Viscosidade a 40 graus
       plot(x=visc, y=predict(Model_RLMM_2)[, 1], xlim=c(0,14), ylim=c(0,14), pch=1,
               xlab="Valores Medidos", ylab="Valores Preditos", main="Modelo RLMM \n
       (Viscosidade Cinemática)")
       points(x=Y_val[, 1], y=predict(Model_RLMM_2, newdata=as.data.frame(X_val))[, 1],
       col="black", pch=19)
       abline(a=0, b=1, lty=2)
# legend(x="upleft", legend=c("Training data","Test data"), pch=c(1,19), bty="n")
       text(0, 13, bquote(paste(R[Val]^2 == .(round(RLMM_Val_visc_R2,4)))), pos=4)
       text(0, 12, bquote(paste(RMSE[Val]^2 == .(round(RLMM_Val_visc_RMSE,4)))), pos=4)
# Massa Específica a 40 graus
       plot(x=mesp, y=predict(Model_RLMM_2)[, 2], xlim=c(0.82,0.92), ylim=c(0.82,0.92), pch=1,
               xlab="Valores Medidos", ylab="Valores Preditos", main="Modelo RLMM \n (Massa
       Específica)")
       points(x=Y_val[, 2], y=predict(Model_RLMM_2, newdata=as.data.frame(X_val))[, 2],
       col="black", pch=19)
       abline(a=0, b=1, lty=2)
# legend(x="upleft", legend=c("Training data","Test data"), pch=c(1,19), bty="n")
       text(0.82, 0.91, bquote(paste(R[Val]^2 == .(round(RLMM_Val_mesp_R2,4)))), pos=4)
       text(0.82, 0.90, bquote(paste(RMSE[Val]^2 == .(round(RLMM_Val_mesp_RMSE,4)))), pos=4)
# PLSR #
# Viscosidade a 40 graus
       plot(x=visc, y=predict(Model_PLSR_2, ncomp=2)[,1,], xlim=c(0,14), ylim=c(0,14), pch=1,
        xlab="Valores Medidos", ylab="Valores Preditos", main="Modelo PLSR \n (Viscosidade
       Cinemática)")
       points(x=Y_val[, 1], y=predict(Model_PLSR_2, ncomp=2, newdata=X_val)[,1,], col="black",
       pch=19)
       abline(a=0, b=1, lty=2)
# legend(x="upleft", legend=c("Training data","Test data"), pch=c(1,19), bty="n")
       text(0, 13, bquote(paste(R[Val]^2 == .(round(PLSR_Val_visc_R2,4)))), pos=4)
       text(0, 12, bquote(paste(RMSE[Val]^2 == .(round(PLSR_Val_visc_RMSE,4)))), pos=4)
```

```
# Massa Específica a 40 graus
       plot(x=mesp, y=predict(Model_PLSR_2, ncomp=2)[,2,], xlim=c(0.82,0.92), ylim=c(0.82,0.92),
       pch=1,
       xlab="Valores Medidos", ylab="Valores Preditos", main=" Modelo PLSR \n (Massa
       Específica)")
       points(x=Y val[, 2], y=predict(Model PLSR 2, ncomp=2, newdata=X val)[,2,], col="black",
       pch=19)
       abline(a=0, b=1, lty=2)
# legend(x="upleft", legend=c("Training data","Test data"), pch=c(1,19), bty="n")
       text(0.82, 0.91, bquote(paste(R[Val]^2 == .(round(PLSR Val mesp R2,4)))), pos=4)
       text(0.82, 0.90, bquote(paste(RMSE[Val]^2 == .(round(PLSR Val mesp RMSE,4)))), pos=4)
# Legenda
#par(mfrow=c(1,1)
# legend(x="center", legend=c("Training data","Test data"), pch=c(1,19), horiz=TRUE, cex=0.7,
bty="n", xpd=NA)
       dev.off()
# Histograma dos Resíduos do modelo
       tiff("Fig_HistResiduals_RLMMvsPLSR.tiff", height=8, width=8, units='in', res=960,
       compression="lzw")
       par(mfrow=c(2,2))
# RLMM #
# Viscosidade a 40 graus
       xx = visc - predict(Model RLMM 2)[, 1]
       hist(xx, main="Modelo RLMM \n (Viscosidade Cinemática)")## Massa Específica a 40 graus
       xx = mesp - predict(Model_RLMM_2)[, 2]
       hist(xx, main="Modelo RLMM \n (Massa Específica)")
# PLSR #
# Viscosidade a 40 graus
       xx = visc - predict(Model PLSR 2, ncomp=2)[,1,]
       hist(xx, main="Modelo PLSR \n (Viscosidade Cinemática)")
# Massa Específica a 40 graus
       xx = mesp - predict(Model_PLSR_2, ncomp=2)[,2,]
       hist(xx, main="Modelo PLSR \n (Massa Específica)") dev.off()
```

ANEXO 6 - ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO - SCRIPT SOFTWARE R

```
## Definir diretório
        setwd("C:\\ Definir pasta dos arquivos")
## Carregar Pacotes
        library(RColorBrewer)
        library(stringi)
        library(reshape2)
        library(gplots)## Carregar Funcoes
# Carregar funções
        srt <- function(x) ((4*sd(x)^5)/(3*length(x)))^(1/5)</pre>
        col2alpha <- function(col, alpha) { col_rgb <- col2rgb(col)/255 rgb(col_rgb[1], col_rgb[2],
        col rgb[3], alpha=alpha)}
#1 - Fontes de Incertezas
# Graficos de Barras #
# Carregar dados
        dados incerteza <- read.table("dados incerteza port.txt", sep="\t", dec=".", header=TRUE)
# Definindo o vetor de origens de biodiesel (4 - Soja, Côco, Canola, Crambe)
        biodiesel <- unique(dados_incerteza$Oleo)</pre>
        for(i in 1:length(biodiesel))
        {#i=1
        dados0 <- dados incerteza[which(dados incerteza$Oil==biodiesel[i]), ]</pre>
        U_source <- c(expression("I"[C19], "I"[eb], "C"[C19], "EIR"[e]))
        dados1 <- reshape2::dcast(dados0[, -1], U_source ~ Ester)</pre>
        dados2 <- as.matrix( t(t(dados1[, -1])/colSums(dados1[, -1])) )*100</pre>
        rownames(dados2) <- dados1[, 1]</pre>
        plot_color <- RColorBrewer::brewer.pal(length(rownames(dados2)), "Blues") #blues9[4:7]
#plot_name <- paste("Fontes de incerteza", biodiesel[i], ".png", sep="")</pre>
#png(plot_name, width=8, height=6, units="in", res=200)
        plot_name <- paste("Fontes de incerteza ", biodiesel[i], ".tiff", sep="")
        tiff(plot name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
        bb <- barplot(dados2, main="", horiz=TRUE, beside=TRUE,
        border="white", col=plot_color,
        xlim=c(0, 100), xlab="(%)", ylab="Éster metílico",
        legend=U source,
        args.legend=list(bty="n", border="white", x="right"))
        title(paste("Fontes de incerteza", "\n ", biodiesel[i], sep=""))
        text(x=dados2+3, bb, xpd=TRUE, cex=0.7, labels=round(dados2, digits=2))
        dev.off()}
# PADRONIZAÇÃO DOS DADOS #
# Origens utilizadas
        biodiesel <- c("Canola port", "Côco port", "Crambe port", "Soja port")
        for(i in 1:length(biodiesel))
        {#i=1
# Carregar dados
        dados0 <- read.table(paste(biodiesel[i], ".txt", sep=""), header=TRUE, sep="\t", dec=",")
        metodos <- sort( unique(dados0$Metodo) )</pre>
        esters <- unique(dados0$Ester)</pre>
        dados0$uz <- dados0$z <- NA
# Padronizando as variaveis
        for(j in 1:length(metodos))
```

```
{#j=1
       dados1 <- dados0[which(dados0$Metodo==metodos[j]), ]</pre>
# Calculando media e desvio
       media <- mean(dados1$x)
       desvio <- sd(dados1$x)
# Padronizando as medicoes (x)
       dados0$z[which(dados0$Metodo==metodos[j])] <- (dados1$x-media)/desvio
# Padronizando as incertezas (metodo Delta)
       dados0$uz[which(dados0$Metodo==metodos[j])] <- dados1$ux/desvio}</pre>
# Salvando a tabela
       name table <- paste(biodiesel[i], " padronizados.txt", sep="")</pre>
       write.table(dados0, file=name table, row.names=FALSE, quote=FALSE, sep="\t", dec=".") }
# CI plots dos dados padronizados (metodo delta)
# Origens utilizadas
       biodiesel <- c("Canola", "Côco", "Crambe", "Soja")
#dados L <- list()</pre>
       for(i in 1:length(biodiesel))
       {#i=1
# Carregar os dados
       dados0 <- read.table(paste(biodiesel[i], " port padronizados.txt", sep=""), header=TRUE,
       sep="\t", dec=".")
       metodos <- sort( unique(dados0$Metodo) )</pre>
       esters <- unique(dados0$Ester)
       m1 <- subset(dados0, Metodo=="ESI-EM")
       m2 <- subset(dados0, Metodo=="CG-EM")
        m3 <- subset(dados0, Metodo=="CG-DIC")
        plot_colors <- c("#619CFF", "#F8766D", "#00BA38")
       plot_name <- paste("CI-plot port_", biodiesel[i], ".tiff", sep="")</pre>
        tiff(plot name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
       xx <- 1:length(m1$z)
        plotCl(y=m1$z, x=xx, uiw=2*m1$uz, pch=16, gap=0.1, col=plot_colors[1], xlim=c(1-0.33,
       xx[length(xx)]+1-0.33),
                                     axes=FALSE,
                                                       #yaxt="n", xaxt="n"
       main="", xlab="Éster metílico", ylab="Valor padronizado")
       plotCl(y=m2$z, x=xx+0.33, uiw=2*m2$uz, pch=16, gap=0.1, col=plot_colors[2], add=TRUE)
       plotCl(y=m3$z, x=xx+0.66, uiw=2*m3$uz, pch=16, gap=0.1, col=plot_colors[3], add=TRUE)
        axis(1, at=xx+0.33, labels=esters, cex=0.8)
        axis(2)
        title(biodiesel[i])
        leg_position <- ifelse(biodiesel[i]=="Côco", "topright","topleft")</pre>
                                                                          # corrigir legenda para o
       сосо
        legend(leg_position, legend=c("ESI-EM", "CG-EM", "CG-DIC"), col=plot_colors,
       text.col=plot colors, pch=16, bty="n")
       dev.off() }
# GRAFICO DE KERNEL COM INTERVALO DE CONFIANÇA PARA OS DADOS PADRONIZADOS
# Origens utilizadas
       biodiesel <- c("Canola", "Côco", "Crambe", "Soja")</pre>
# Cores (ordenadas de acordo com os metodos)
       plot_colors <- c("#00BA38", "#F8766D", "#619CFF")
       for(i in 1:length(biodiesel))
       {#i=1
       dados0 <- read.table(paste(biodiesel[i], "port_padronizados.txt", sep=""), header=TRUE,
       sep="\t", dec=".")
```

```
metodos <- sort( unique(dados0$Metodo) )</pre>
        CORTE <- 10
        nboot <- 10000
        dados_L <- list()</pre>
        for(j in 1:length(metodos))
        {#j=1
        dados1 <- dados0[which(dados0$Metodo==metodos[j]), ]</pre>
        h <- srt(dados1$z)
        fit kernel <- density(dados1$z, bw=h) # kernel para dados padronizados
# Bootstrap
        bootsamples0 <- replicate(nboot, {</pre>
        xx <- sample(dados1$z, replace=TRUE)</pre>
        density(xx, bw=h, from=min(fit_kernel$x), to=max(fit_kernel$x))$y } )
# bootsamples <- bootsamples0[, which(apply(abs(bootsamples0-fit_kernel$y), 2, sum) < CORTE)] #</p>
COM o "corte"
        lim_kernel <- apply(bootsamples, 1, quantile, c(0.025, 0.975) )</pre>
# Salvando os limites de confianca
        dados_L[[j]] <- data.frame(x=fit_kernel$x, y=fit_kernel$y, LI=lim_kernel[1, ],</pre>
        LS=lim_kernel[2,]) }
# Gráfico Kernel com ESI-EM E CG-EM
        plot_name <- paste("Kernel port CI_", biodiesel[i], ".tiff", sep="")</pre>
        tiff(plot_name, height=8, width=8, units='in', res=300, compression="lzw")
        plot(dados L[[3]]$x, dados L[[3]]$y,
        ylim=c(0, max(c(dados_L[[1]]$LS, dados_L[[2]]$LSdados_L[[3]]$LS))),
        type="l", lwd=2, col=plot_colors[3], axes=FALSE,
        xlab="Valores padronizados", ylab="Densidade", main="")
        axis(1)
        axis(2)
        title(biodiesel[i])
# polygon( c(dados_L[[1]]$x, rev(dados_L[[1]]$x)),
# c(dados_L[[1]]$LI, rev(dados_L[[1]]$LS)),
# col=col2alpha(plot_colors[1], 0.5), border=F)
        polygon( c(dados_L[[2]]$x, rev(dados_L[[2]]$x)),
        c(dados_L[[2]]$LI, rev(dados_L[[2]]$LS)),
        col=col2alpha(plot_colors[2], 0.5), border=F)
        polygon( c(dados_L[[3]]$x, rev(dados_L[[3]]$x)),
        c(dados_L[[3]]$LI, rev(dados_L[[3]]$LS)),
        col=col2alpha(plot colors[3], 0.5), border=F)
        legend("topleft", legend=as.character(metodos)[c(2, 3)], pch=16, bty="n",
        col=plot_colors[c(2, 3)], text.col=plot_colors[c(2, 3)])
        dev.off()
# TESTE DE HIPITESES (KRUSKALL E FLIGNER)
# Origens utilizadas
        biodiesel <- c("Canola", "Côco", "Crambe", "Soja")</pre>
# Cores (ordenadas de acordo com os metodos)
        plot_colors <- c("#00BA38", "#F8766D", "#619CFF")
        RES <- data.frame()
        for(i in 1:length(biodiesel))
        {#i=1
        dados0 <- read.table(paste(biodiesel[i], " port_padronizados.txt", sep=""),</pre>
        header=TRUE, sep="\t", dec=".")
        metodos <- sort( unique(dados0$Metodo) )</pre>
```

pval_kruskal <- kruskal.test(z~Metodo, data=dados0)\$p.value # Kruskal-Wallis
pval_fligner <- fligner.test(z~Metodo, data=dados0)\$p.value # Fligner-Killeen
tab_result <- data.frame(Test=c("Kruskal-Wallis","Fligner-Killeen"),
Pvalue=c(pval_kruskal, pval_fligner))
RES <- rbind(RES, tab_result)}
name_table <- paste("Tab_", "testes", ".txt", sep="")
write.table(data.frame(Biodiesel=rep(biodiesel, each=2), RES), file=name_table,
row.names=FALSE, quote=FALSE, sep="\t", dec=".")</pre>

ANEXO 7 – ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO – INCERTEZA DA EIR

| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C10:0 | C19:0 | C10:0 | C19:0 |
| VALOR | | 2,90E-01 | 2,42E-01 | 1,45E+06 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 3,02E-04 | 2,75E-04 | 1,20E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 2,90E-01 | 2,91E-01 | 2,90E-01 | 2,90E-01 | 2,90E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 1,45E+06 | 1,45E+06 | 1,45E+06 | 1,57E+06 | 1,45E+06 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 1,05E-01 | 1,05E-01 | 1,05E-01 | 1,13E-01 | 9,69E-02 |
| u(y,xi) | | -1,09E-04 | 1,19E-04 | 8,66E-03 | -7,74E-03 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,35E-04 | 1,19E-08 | 1,41E-08 | 7,50E-05 | 5,99E-05 |
| u(EIR) | 0,012 | | | | |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C10:0

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C12:0

| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C12:0 | C19:0 | C12:0 | C19:0 |
| VALOR | | 2,87E-01 | 2,42E-01 | 1,82E+06 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 3,01E-04 | 2,75E-04 | 3,23E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 2,87E-01 | 2,88E-01 | 2,87E-01 | 2,87E-01 | 2,87E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 1,82E+06 | 1,82E+06 | 1,82E+06 | 2,15E+06 | 1,82E+06 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 1,33E-01 | 1,33E-01 | 1,34E-01 | 1,57E-01 | 1,23E-01 |
| u(y,xi) | | -1,39E-04 | 1,51E-04 | 2,36E-02 | -9,86E-03 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 6,56E-04 | 1,94E-08 | 2,29E-08 | 5,59E-04 | 9,72E-05 |
| u(EIR) | 0,026 | | | | |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C14:0

| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C14:0 | C19:0 | C14:0 | C19:0 |
| VALOR | | 3,51E-01 | 2,42E-01 | 5,45E+06 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 3,39E-04 | 2,75E-04 | 7,26E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 3,51E-01 | 3,51E-01 | 3,51E-01 | 3,51E-01 | 3,51E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 5,45E+06 | 5,45E+06 | 5,45E+06 | 6,18E+06 | 5,45E+06 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 3,27E-01 | 3,26E-01 | 3,27E-01 | 3,70E-01 | 3,03E-01 |
| u(y,xi) | | -3,16E-04 | 3,71E-04 | 4,35E-02 | -2,42E-02 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 2,48E-03 | 9,98E-08 | 1,37E-07 | 1,89E-03 | 5,83E-04 |
| u(EIR) | 0,050 | | | | |

| Endionidia do Tomiza | açao ronan | | 0.0 | | |
|----------------------|------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
| | | C16:0 | C19:0 | C16:0 | C19:0 |
| VALOR | | 2,54E-01 | 2,42E-01 | 7,18E+06 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 2,82E-04 | 2,75E-04 | 7,89E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 2,54E-01 | 2,55E-01 | 2,54E-01 | 2,54E-01 | 2,54E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 7,18E+06 | 7,18E+06 | 7,18E+06 | 7,97E+06 | 7,18E+06 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 5,93E-01 | 5,93E-01 | 5,94E-01 | 6,59E-01 | 5,49E-01 |
| u(y,xi) | | -6,56E-04 | 6,73E-04 | 6,52E-02 | -4,39E-02 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 6,17E-03 | 4,31E-07 | 4,53E-07 | 4,25E-03 | 1,92E-03 |
| u(EIR) | 0,079 | | | | |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C16:0

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C16:1

| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C16:1 | C19:0 | C16:1 | C19:0 |
| VALOR | | 2,87E-01 | 2,42E-01 | 1,59E+07 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 3,00E-04 | 2,75E-04 | 1,14E+06 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 2,87E-01 | 2,87E-01 | 2,87E-01 | 2,87E-01 | 2,87E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 1,59E+07 | 1,59E+07 | 1,59E+07 | 1,70E+07 | 1,59E+07 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 1,16E+00 | 1,16E+00 | 1,17E+00 | 1,25E+00 | 1,08E+00 |
| u(y,xi) | | -1,22E-03 | 1,32E-03 | 8,34E-02 | -8,60E-02 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,44E-02 | 1,48E-06 | 1,74E-06 | 6,95E-03 | 7,40E-03 |
| u(EIR) | 0,12 | | | | |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C18:0

| . <u>.</u> | | | | |
|------------|---|---|---|---|
| | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
| | C18:0 | C19:0 | C18:0 | C19:0 |
| | 2,64E-01 | 2,42E-01 | 1,20E+07 | 1,15E+07 |
| | 2,87E-04 | 2,75E-04 | 9,98E+05 | 9,20E+05 |
| 2,64E-01 | 2,64E-01 | 2,64E-01 | 2,64E-01 | 2,64E-01 |
| 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| 1,20E+07 | 1,20E+07 | 1,20E+07 | 1,29E+07 | 1,20E+07 |
| 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| 9,52E-01 | 9,51E-01 | 9,53E-01 | 1,03E+00 | 8,81E-01 |
| | -1,03E-03 | 1,08E-03 | 7,95E-02 | -7,04E-02 |
| 1,13E-02 | 1,07E-06 | 1,17E-06 | 6,32E-03 | 4,95E-03 |
| 0,11 | | | | |
| | 2,64E-01 2,42E-01 1,20E+07 1,15E+07 9,52E-01 1,13E-02 0,11 | Concentração C18:0 2,64E-01 2,87E-04 2,64E-01 2,64E-01 2,42E-01 2,42E-01 1,20E+07 1,20E+07 1,15E+07 1,15E+07 9,52E-01 9,51E-01 -1,03E-03 1,13E-02 1,07E-06 0,11 | Concentração Concentração C18:0 C19:0 2,64E-01 2,42E-01 2,87E-04 2,75E-04 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,42E-01 2,64E-01 2,42E-01 2,43E-01 1,20E+07 1,20E+07 1,15E+07 1,15E+07 9,52E-01 9,51E-01 -1,03E-03 1,08E-03 1,13E-02 1,07E-06 0,11 | Concentração Concentração Intensidade C18:0 C19:0 C18:0 2,64E-01 2,42E-01 1,20E+07 2,87E-04 2,75E-04 9,98E+05 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,64E-01 2,42E-01 2,42E-01 2,42E-01 2,42E-01 2,42E-01 2,42E-01 1,20E+07 1,20E+07 1,29E+07 1,20E+07 1,20E+07 1,29E+07 1,15E+07 1,15E+07 1,15E+07 9,52E-01 9,51E-01 9,53E-01 1,03E+00 -1,03E-03 1,08E-03 7,95E-02 1,13E-02 1,07E-06 1,17E-06 6,32E-03 0,11 52E-03 5 |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C18:1

| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C18:1 | C19:0 | C18:1 | C19:0 |
| VALOR | | 2,85E-01 | 2,42E-01 | 2,43E+07 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 2,99E-04 | 2,75E-04 | 9,62E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 2,85E-01 | 2,85E-01 | 2,85E-01 | 2,85E-01 | 2,85E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 2,43E+07 | 2,43E+07 | 2,43E+07 | 2,53E+07 | 2,43E+07 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 1,79E+00 | 1,79E+00 | 1,80E+00 | 1,87E+00 | 1,66E+00 |
| u(y,xi) | | -1,88E-03 | 2,04E-03 | 7,10E-02 | -1,33E-01 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 2,27E-02 | 3,54E-06 | 4,15E-06 | 5,04E-03 | 1,76E-02 |
| u(EIR) | 0,15 | | | | |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C18:2

| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C18:2 | C19:0 | C18:2 | C19:0 |
| VALOR | | 2,85E-01 | 2,42E-01 | 2,90E+07 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 2,99E-04 | 2,75E-04 | 2,82E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 2,85E-01 | 2,85E-01 | 2,85E-01 | 2,85E-01 | 2,85E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 2,90E+07 | 2,90E+07 | 2,90E+07 | 2,93E+07 | 2,90E+07 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 2,14E+00 | 2,14E+00 | 2,14E+00 | 2,16E+00 | 1,98E+00 |
| u(y,xi) | | -2,25E-03 | 2,43E-03 | 2,08E-02 | -1,58E-01 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 2,55E-02 | 5,05E-06 | 5,91E-06 | 4,34E-04 | 2,51E-02 |
| u(EIR) | 0,16 | | | | |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C18:3

| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C18:3 | C19:0 | C18:3 | C19:0 |
| VALOR | | 3,07E-01 | 2,42E-01 | 2,54E+07 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 3,12E-04 | 2,75E-04 | 5,94E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 3,07E-01 | 3,07E-01 | 3,07E-01 | 3,07E-01 | 3,07E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 2,54E+07 | 2,54E+07 | 2,54E+07 | 2,60E+07 | 2,54E+07 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 1,74E+00 | 1,74E+00 | 1,74E+00 | 1,78E+00 | 1,61E+00 |
| u(y,xi) | | -1,77E-03 | 1,98E-03 | 4,07E-02 | -1,29E-01 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,83E-02 | 3,14E-06 | 3,91E-06 | 1,66E-03 | 1,66E-02 |
| u(EIR) | 0,14 | | | | |

| | ağao roran | | | | |
|------------------|------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
| | | C22:0 | C19:0 | C22:0 | C19:0 |
| VALOR | | 1,82E-01 | 2,42E-01 | 1,45E+07 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 2,45E-04 | 2,75E-04 | 6,28E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 1,82E-01 | 1,82E-01 | 1,82E-01 | 1,82E-01 | 1,82E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 1,45E+07 | 1,45E+07 | 1,45E+07 | 1,52E+07 | 1,45E+07 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 1,68E+00 | 1,68E+00 | 1,68E+00 | 1,75E+00 | 1,55E+00 |
| u(y,xi) | | -2,25E-03 | 1,90E-03 | 7,25E-02 | -1,24E-01 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 2,07E-02 | 5,08E-06 | 3,63E-06 | 5,26E-03 | 1,54E-02 |
| u(EIR) | 0,14 | | | | |

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C22:0

Eficiência de ionização relativa (EIR) do C22:1

| | - | Concentração | Concentração | Intensidade | Intensidade |
|------------------|----------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| | | C22:1 | C19:0 | C22:1 | C19:0 |
| VALOR | | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 3,84E+07 | 1,15E+07 |
| Incerteza padrão | | 2,75E-04 | 2,75E-04 | 3,11E+05 | 9,20E+05 |
| C(D2) | 2,43E-01 | 2,43E-01 | 2,43E-01 | 2,43E-01 | 2,43E-01 |
| C(PI) | 2,42E-01 | 2,42E-01 | 2,43E-01 | 2,42E-01 | 2,42E-01 |
| Int (D2) | 3,84E+07 | 3,84E+07 | 3,84E+07 | 3,87E+07 | 3,84E+07 |
| Int (PI) | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,15E+07 | 1,25E+07 |
| EIR | 3,33E+00 | 3,32E+00 | 3,33E+00 | 3,35E+00 | 3,08E+00 |
| u(y,xi) | | -3,77E-03 | 3,77E-03 | 2,69E-02 | -2,46E-01 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 6,12E-02 | 1,42E-05 | 1,42E-05 | 7,24E-04 | 6,05E-02 |
| u(EIR) | 0,25 | | | | |

ANEXO 8 – ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO – INCERTEZAS FINAIS

SOJA

| C18:3 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:3 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 1,74E+00 | 3,42E-01 | 9,56E+06 | 4,58E+07 |
| INCERTEZA | | 1,35E-01 | 3,56E-04 | 4,69E+05 | 4,72E+05 |
| EIR | 1,74E+00 | 1,88E+00 | 1,74E+00 | 1,74E+00 | 1,74E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,42E-01 | 3,42E-01 | 3,42E-01 | 3,42E-01 | 3,42E-01 |
| Intensidade C18:3 | 9,56E+06 | 9,56E+06 | 9,56E+06 | 1,00E+07 | 9,56E+06 |
| Intensidade C19:0 | 4,58E+07 | 4,58E+07 | 4,58E+07 | 4,58E+07 | 4,63E+07 |
| Cfinal | 4,10E-02 | 3,80E-02 | 4,10E-02 | 4,30E-02 | 4,06E-02 |
| u(y,xi) | | -2,95E-03 | 4,27E-05 | 2,01E-03 | -4,18E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,29E-05 | 8,70E-06 | 1,82E-09 | 4,04E-06 | 1,74E-07 |
| u(C) | 3,59E-03 | | | | |
| U (C) | 0,0072 | | | | |

CANOLA

| C14:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C14:0 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 3,27E-01 | 3,50E-01 | 1,55E+05 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 4,98E-02 | 3,52E-04 | 1,18E+04 | 1,53E+06 |
| EIR | 3,27E-01 | 3,76E-01 | 3,27E-01 | 3,27E-01 | 3,27E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,50E-01 | 3,50E-01 | 3,51E-01 | 3,50E-01 | 3,50E-01 |
| Intensidade C14:0 | 1,55E+05 | 1,55E+05 | 1,55E+05 | 1,66E+05 | 1,55E+05 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,84E+07 |
| Cfinal | 3,54E-03 | 3,07E-03 | 3,54E-03 | 3,81E-03 | 3,42E-03 |
| u(y,xi) | | -4,67E-04 | 3,56E-06 | 2,70E-04 | -1,12E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 3,04E-07 | 2,18E-07 | 1,26E-11 | 7,27E-08 | 1,25E-08 |
| u(C) | 5,51E-04 | | | | |
| U (C) | 0,0011 | | | | |

| C16:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C16:0 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 5,93E-01 | 3,50E-01 | 1,77E+06 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 7 <i>,</i> 86E-02 | 3,52E-04 | 3,41E+04 | 1,53E+06 |
| EIR | 5,93E-01 | 6,72E-01 | 5,93E-01 | 5,93E-01 | 5,93E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,50E-01 | 3,50E-01 | 3,51E-01 | 3,50E-01 | 3,50E-01 |
| Intensidade C16:0 | 1,77E+06 | 1,77E+06 | 1,77E+06 | 1,80E+06 | 1,77E+06 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,84E+07 |
| Cfinal | 2,23E-02 | 1,97E-02 | 2,23E-02 | 2,27E-02 | 2,16E-02 |
| u(y,xi) | | -2,61E-03 | 2,24E-05 | 4,29E-04 | -7,05E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 7,48E-06 | 6,80E-06 | 5,03E-10 | 1,84E-07 | 4,97E-07 |
| u(C) | 2,74E-03 | | | | |
| <u>U (C)</u> | 0,0055 | | | | |

| C18:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:0 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 9,52E-01 | 3,50E-01 | 4,46E+05 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 1,06E-01 | 3,52E-04 | 2,25E+04 | 1,53E+06 |
| EIR | 9,52E-01 | 1,06E+00 | 9,52E-01 | 9,52E-01 | 9,52E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,50E-01 | 3,50E-01 | 3,51E-01 | 3,50E-01 | 3,50E-01 |
| Intensidade C18:0 | 4,46E+05 | 4,46E+05 | 4,46E+05 | 4,69E+05 | 4,46E+05 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,84E+07 |
| Cfinal | 3,50E-03 | 3,15E-03 | 3,51E-03 | 3,68E-03 | 3,39E-03 |
| u(y,xi) | | -3,52E-04 | 3,52E-06 | 1,77E-04 | -1,11E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,67E-07 | 1,24E-07 | 1,24E-11 | 3,14E-08 | 1,23E-08 |
| u(C) | 4,09E-04 | | | | |
| U (C) | 0,00082 | | | | |
| | | | | | |

| C18:1 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:1 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| VALOR | | 1,79E+00 | 3,50E-01 | 5,80E+07 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 1,51E-01 | 3,52E-04 | 1,19E+06 | 1,53E+06 |
| EIR | 1,79E+00 | 1,95E+00 | 1,79E+00 | 1,79E+00 | 1,79E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,50E-01 | 3,50E-01 | 3,51E-01 | 3,50E-01 | 3,50E-01 |
| Intensidade C18:1 | 5,80E+07 | 5,80E+07 | 5,80E+07 | 5,92E+07 | 5,80E+07 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,84E+07 |
| Cfinal | 2,42E-01 | 2,23E-01 | 2,42E-01 | 2,47E-01 | 2,34E-01 |
| u(y,xi) | | -1,87E-02 | 2,43E-04 | 4,95E-03 | -7,64E-03 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 4,32E-04 | 3,50E-04 | 5,90E-08 | 2,45E-05 | 5,83E-05 |
| u(C) | 2,08E-02 | | | | |
| <u>U (C)</u> | 0,042 | | | | |
| | | | | | |
| C18:2 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:2 | Intensidade C19:0 |
| VALOR | | 2,14E+00 | 3,50E-01 | 4,44E+07 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 1,60E-01 | 3,52E-04 | 5,27E+05 | 1,53E+06 |
| EIR | 2,14E+00 | 2,30E+00 | 2,14E+00 | 2,14E+00 | 2,14E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,50E-01 | 3,50E-01 | 3,51E-01 | 3,50E-01 | 3,50E-01 |
| Intensidade C18:2 | 4,44E+07 | 4,44E+07 | 4,44E+07 | 4,49E+07 | 4,44E+07 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4 <i>,</i> 84E+07 |
| Cfinal | 1,55E-01 | 1,44E-01 | 1,55E-01 | 1,57E-01 | 1,50E-01 |
| u(y,xi) | | -1,07E-02 | 1,56E-04 | 1,84E-03 | -4,89E-03 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,43E-04 | 1,16E-04 | 2,42E-08 | 3,39E-06 | 2,39E-05 |
| u(C) | 1,20E-02 | | | | |
| U (C) | 0,024 | | | | |
| C18·2 | | FID | Conc C19:0 | Intensidade (18:3 | Intensidade (19:0 |
| VALOR | | 1 7/F+00 | 3 50E-01 | 1 09F+07 | 1 69F+07 |
| | | 1 355-01 | 3,50E 01 3,52E-0/ | 1 955+05 | 1,03E+06 |
| FIR | 1 74F+00 | 1 88F+00 | 1 74F+00 | 1,74F+00 | 1,33E+00 |
| | 2 50F-01 | 3 50E-01 | 2 51E-01 | 2 50F-01 | 2 50F-01 |
| Intensidade C18·3 | 1 09F+07 | 1 09F+07 | 1.09F+07 | 1 10E+07 | 1.09F+07 |
| Intensidade C10:5 | 1,09E+07 | 1,05E+07 | 1,09E+07 | 1,10E+07 | 1,05E+07 |
| Cfinal | 4,65E-02 | 4,002-07 | 4,052107 | 4,05E-07 | 4,54E-07 |
| ulu vi) | 4,002 02 | -3 355-03 | 4,002 02 | 4,74E 02 8 38F-04 | -1 /7F-03 |
| | 1 /15-05 | 1 12F-05 | -,00L-00 | 7 025-04 | 1, 1 ,1-05 |
| u(y)z, u(y,x)z | 2 755-02 | 1,120-05 | 2,191-09 | 1,020-07 | 2,100-00 |
| u(c) | 0 007E | | | | |
| | 0,0075 | | | | |

CÔCO

| C12:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C12:0 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 1,33E-01 | 3,33E-01 | 5,81E+06 | 8,38E+07 |
| INCERTEZA | | 2,56E-02 | 3,47E-04 | 9,84E+05 | 6,09E+06 |
| EIR | 1,33E-01 | 1,59E-01 | 1,33E-01 | 1,33E-01 | 1,33E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,33E-01 | 3,33E-01 | 3,34E-01 | 3,33E-01 | 3,33E-01 |
| Intensidade C12:0 | 5,81E+06 | 5,81E+06 | 5,81E+06 | 6,79E+06 | 5,81E+06 |
| Intensidade C19:0 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,99E+07 |
| Cfinal | 1,73E-01 | 1,45E-01 | 1,73E-01 | 2,03E-01 | 1,62E-01 |
| u(y,xi) | | -2,79E-02 | 1,81E-04 | 2,94E-02 | -1,17E-02 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,78E-03 | 7,79E-04 | 3,26E-08 | 8,62E-04 | 1,38E-04 |
| u(C) | 4,22E-02 | | | | |
| U (C) | 0,084 | | | | |

| C14:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C14:0 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 3,27E-01 | 3,33E-01 | 5,55E+06 | 8,38E+07 |
| INCERTEZA | | 4,98E-02 | 3,47E-04 | 7,28E+05 | 6,09E+06 |
| EIR | 3,27E-01 | 3,76E-01 | 3,27E-01 | 3,27E-01 | 3,27E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,33E-01 | 3,33E-01 | 3,34E-01 | 3,33E-01 | 3,33E-01 |
| Intensidade C14:0 | 5,55E+06 | 5,55E+06 | 5,55E+06 | 6,28E+06 | 5,55E+06 |
| Intensidade C19:0 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,99E+07 |
| Cfinal | 6,76E-02 | 5,87E-02 | 6,77E-02 | 7,65E-02 | 6,30E-02 |
| u(y,xi) | | -8,94E-03 | 7,04E-05 | 8,86E-03 | -4,58E-03 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,79E-04 | 7,99E-05 | 4,96E-09 | 7,85E-05 | 2,10E-05 |
| u(C) | 1,34E-02 | | | | |
| U (C) | 0,027 | | | | |
| | | | | | |
| C16:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C16:0 | Intensidade C19:0 |
| VALOR | | 5,93E-01 | 3,33E-01 | 4,01E+06 | 8,38E+07 |
| INCERTEZA | | 7,86E-02 | 3,47E-04 | 3,68E+05 | 6,09E+06 |
| EIR | 5,93E-01 | 6,72E-01 | 5,93E-01 | 5,93E-01 | 5,93E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,33E-01 | 3,33E-01 | 3,34E-01 | 3,33E-01 | 3,33E-01 |
| Intensidade C16:0 | 4,01E+06 | 4,01E+06 | 4,01E+06 | 4,38E+06 | 4,01E+06 |
| Intensidade C19:0 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,99E+07 |
| Cfinal | 2,69E-02 | 2,38E-02 | 2,69E-02 | 2,94E-02 | 2,51E-02 |
| u(y,xi) | | -3,15E-03 | 2,80E-05 | 2,47E-03 | -1,82E-03 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,93E-05 | 9,90E-06 | 7,86E-10 | 6,08E-06 | 3,32E-06 |
| u(C) | 4,39E-03 | | | | |
| U (C) | 0,0088 | | | | |
| | | | | | |
| C18:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:0 | Intensidade C19:0 |
| VALOR | | 9,52E-01 | 3,33E-01 | 3,04E+06 | 8,38E+07 |
| INCERTEZA | | 1,06E-01 | 3,47E-04 | 2,25E+05 | 6,09E+06 |
| EIR | 9,52E-01 | 1,06E+00 | 9,52E-01 | 9,52E-01 | 9,52E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,33E-01 | 3,33E-01 | 3,34E-01 | 3,33E-01 | 3,33E-01 |
| Intensidade C18:0 | 3,04E+06 | 3,04E+06 | 3,04E+06 | 3,26E+06 | 3,04E+06 |

| Intensidade C19:0 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,99E+07 |
|---|----------------------------|---|---|---|---|
| Cfinal | 1,27E-02 | 1,14E-02 | 1,27E-02 | 1,36E-02 | 1,18E-02 |
| u(y,xi) | | -1,27E-03 | 1,32E-05 | 9,38E-04 | -8,60E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 3,25E-06 | 1,63E-06 | 1,75E-10 | 8,81E-07 | 7,40E-07 |
| u(C) | 1,80E-03 | | | | |
| U (C) | 0,0036 | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| C18:1 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:1 | Intensidade C19:0 |
| C18:1 VALOR | | EIR 1,79E+00 | Conc. C19:0 3,33E-01 | Intensidade C18:1 1,27E+07 | Intensidade C19:0 8,38E+07 |
| C18:1 VALOR INCERTEZA | | EIR 1,79E+00 1,51E-01 | Conc. C19:0 3,33E-01 3,47E-04 | Intensidade C18:1 1,27E+07 9,18E+05 | Intensidade C19:0 8,38E+07 6,09E+06 |
| C18:1 VALOR INCERTEZA EIR | 1,794973226 | EIR 1,79E+00 1,51E-01 1,95E+00 | Conc. C19:0 3,33E-01 3,47E-04 1,79E+00 | Intensidade C18:1 1,27E+07 9,18E+05 1,79E+00 | Intensidade C19:0 8,38E+07 6,09E+06 1,79E+00 |
| C18:1 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 | 1,794973226 0,333406549 | EIR 1,79E+00 1,51E-01 1,95E+00 3,33E-01 | Conc. C19:0 3,33E-01 3,47E-04 1,79E+00 3,34E-01 | Intensidade C18:1 1,27E+07 9,18E+05 1,79E+00 3,33E-01 | Intensidade C19:0 8,38E+07 6,09E+06 1,79E+00 3,33E-01 |

2,82E-02

2,94E-05

8,64E-10

8,99E+07

2,63E-02

-1,91E-03

3,65E-06

3,02E-02

2,04E-03

4,14E-06

| | 0,0030 | | | |
|-------------------|-------------|----------|-------------|-------------------|
| | | | | |
| C18:1 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:1 |
| VALOR | | 1,79E+00 | 3,33E-01 | 1,27E+07 |
| INCERTEZA | | 1,51E-01 | 3,47E-04 | 9,18E+05 |
| EIR | 1,794973226 | 1,95E+00 | 1,79E+00 | 1,79E+00 |
| Conc. C19:0 | 0,333406549 | 3,33E-01 | 3,34E-01 | 3,33E-01 |
| Intensidade C18:1 | 12730000 | 1,27E+07 | 1,27E+07 | 1,36E+07 |
| Intensidade C19:0 | 83806666,67 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 |
| | | | | |

2,60E-02

-2,18E-03

4,76E-06

0,028214086

1,2556E-05

0,003543447

0,0071

Cfinal

u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2

u(C) U (C)

| C18:2 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:2 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 2,14E+00 | 3,33E-01 | 3,69E+06 | 8,38E+07 |
| INCERTEZA | | 1,60E-01 | 3,47E-04 | 7,95E+04 | 6,09E+06 |
| EIR | 2,14E+00 | 2,30E+00 | 2,14E+00 | 2,14E+00 | 2,14E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,33E-01 | 3,33E-01 | 3,34E-01 | 3,33E-01 | 3,33E-01 |
| Intensidade C18:2 | 3,69E+06 | 3,69E+06 | 3,69E+06 | 3,77E+06 | 3,69E+06 |
| Intensidade C19:0 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,99E+07 |
| Cfinal | 6,85E-03 | 6,38E-03 | 6,86E-03 | 7,00E-03 | 6,39E-03 |
| u(y,xi) | | -4,76E-04 | 7,14E-06 | 1,48E-04 | -4,64E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 4,63E-07 | 2,26E-07 | 5,10E-11 | 2,18E-08 | 2,15E-07 |
| u(C) | 6,81E-04 | | | | |
| U (C) | 0,0014 | | | | |
| | | | | | |
| C18:3 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:3 | Intensidade C19:0 |
| VALOR | | 1,74E+00 | 3,33E-01 | 8,63E+05 | 8,38E+07 |
| INCERTEZA | | 1,35E-01 | 3,47E-04 | 1,04E+04 | 6,09E+06 |
| EIR | 1,74E+00 | 1,88E+00 | 1,74E+00 | 1,74E+00 | 1,74E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,33E-01 | 3,33E-01 | 3,34E-01 | 3,33E-01 | 3,33E-01 |
| Intensidade C18:3 | 8,63E+05 | 8,63E+05 | 8,63E+05 | 8,73E+05 | 8,63E+05 |
| Intensidade C19:0 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,38E+07 | 8,99E+07 |
| Cfinal | 1,97E-03 | 1,83E-03 | 1,97E-03 | 1,99E-03 | 1,84E-03 |
| u(y,xi) | | -1,42E-04 | 2,05E-06 | 2,38E-05 | -1,33E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 3,85E-08 | 2,01E-08 | 4,21E-12 | 5,65E-10 | 1,78E-08 |
| u(C) | 1,96E-04 | | | | |
| U (C) | 0,00039 | | | | |

CRAMBE

| C16:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C16:0 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 5,93E-01 | 3,55E-01 | 8,40E+05 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 7,86E-02 | 3,63E-04 | 2,20E+04 | 1,77E+05 |
| EIR | 5,93E-01 | 6,72E-01 | 5,93E-01 | 5,93E-01 | 5,93E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 |
| Intensidade C16:0 | 8,40E+05 | 8,40E+05 | 8,40E+05 | 8,62E+05 | 8,40E+05 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,71E+07 |
| Cfinal | 1,07E-02 | 9,46E-03 | 1,07E-02 | 1,10E-02 | 1,07E-02 |
| u(y,xi) | | -1,25E-03 | 1,10E-05 | 2,80E-04 | -4,02E-05 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 1,65E-06 | 1,57E-06 | 1,20E-10 | 7,85E-08 | 1,62E-09 |
| u(C) | 1,28E-03 | | | | |
| U (C) | 0,0026 | | | | |

| C18:0 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:0 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 9,52E-01 | 3,55E-01 | 2,05E+05 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 1,06E-01 | 3,63E-04 | 1,08E+04 | 1,77E+05 |
| EIR | 9,52E-01 | 1,06E+00 | 9,52E-01 | 9,52E-01 | 9,52E-01 |
| Conc. C19:0 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 |
| Intensidade C18:0 | 2,05E+05 | 2,05E+05 | 2,05E+05 | 2,16E+05 | 2,05E+05 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,71E+07 |
| Cfinal | 1,63E-03 | 1,47E-03 | 1,63E-03 | 1,71E-03 | 1,62E-03 |
| u(y,xi) | | -1,63E-04 | 1,67E-06 | 8,57E-05 | -6,11E-06 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 3,41E-08 | 2,67E-08 | 2,78E-12 | 7,35E-09 | 3,74E-11 |
| u(C) | 1,85E-04 | | | | |
| U (C) | 0,00037 | | | | |
| | | | | | |

| C18:1 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:1 | Intensidade C19:0 |
|---|--|--|--|--|---|
| VALOR | | 1,79E+00 | 3,55E-01 | 2,56E+07 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 1,51E-01 | 3,63E-04 | 3,00E+05 | 1,77E+05 |
| EIR | 1,79E+00 | 1,95E+00 | 1,79E+00 | 1,79E+00 | 1,79E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 |
| Intensidade C18:1 | 2,56E+07 | 2,56E+07 | 2,56E+07 | 2,59E+07 | 2,56E+07 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,71E+07 |
| Cfinal | 1,08E-01 | 9,94E-02 | 1,08E-01 | 1,09E-01 | 1,07E-01 |
| u(y,xi) | | -8,34E-03 | 1,10E-04 | 1,26E-03 | -4,04E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 7,12E-05 | 6 <i>,</i> 95E-05 | 1,22E-08 | 1,59E-06 | 1,64E-07 |
| u(C) | 0,008440628 | | | | |
| U (C) | 0,017 | | | | |
| | | | | | |
| C18:2 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:2 | Intensidade C19:0 |
| VALOR | | 2,14E+00 | 3,55E-01 | 3,58E+07 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 1,60E-01 | 3,63E-04 | 6,16E+05 | 1,77E+05 |
| EIR | 2,14E+00 | 2,30E+00 | 2,14E+00 | 2,14E+00 | 2,14E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 |
| Intensidade C18:2 | 3,58E+07 | 3,58E+07 | 3,58E+07 | 3,64E+07 | 3,58E+07 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,71E+07 |
| Cfinal | 1,26E-01 | 1,18E-01 | 1,26E-01 | 1,28E-01 | 1,26E-01 |
| u(y,xi) | | -8,76E-03 | 1,29E-04 | 2,18E-03 | -4,74E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 8,18E-05 | 7,68E-05 | 1,67E-08 | 4,73E-06 | 2,25E-07 |
| u(C) | 9,04E-03 | | | | |
| U (C) | 0,018 | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| <u>C18:3</u> | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C18:3 | Intensidade C19:0 |
| C18:3 VALOR | | EIR 1,74E+00 | Conc. C19:0 3,55E-01 | Intensidade C18:3 6,91E+06 | Intensidade C19:0 4,69E+07 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA | | EIR 1,74E+00 1,35E-01 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR | 1,74E+00 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 | 1,74E+00 3,55E-01 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal <i>u(y,xi)</i> <i>u(y)2, u(y,xi)2</i> <i>u(C)</i> U(C) | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) U(C) | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal <i>u(y,xi)</i> <i>u(y)2, u(y,xi)2</i> <i>u(C)</i> U(C) C22:0 | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) U(C) VALOR | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 4,69E+07 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) U(C) VALOR INCERTEZA | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal <i>u(y,xi)</i> <i>u(y)2, u(y,xi)2</i> <i>u(C)</i> U(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 0 = 5 = 5 + 1 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 0,55E-01 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,68E+00 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal <i>u(y,xi)</i> <i>u(y)2, u(y,xi)2</i> <i>u(C)</i> U(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 3,55E-01 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 3,55E-01 2,55E-01 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 3,55E-01 2,55E-01 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 3,55E-01 0,55E-01 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,68E+00 3,55E-01 0 102 5 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal <i>u</i> (<i>y</i> , <i>xi</i>) <i>u</i> (<i>y</i>)2, <i>u</i> (<i>y</i> , <i>xi</i>)2 <i>u</i> (<i>C</i>) U(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C22:0 | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 3,55E-01 8,19E+05 1,025 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 3,55E-01 8,35E+05 1,835E+05 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 1,91E-05 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) U(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C22:0 Intensidade C19:0 Cfinal | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 2,55E-01 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 0,000 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 3,55E-01 8,35E+05 4,69E+07 0 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,71E+07 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal <i>u(y,xi)</i> <i>u(y)2, u(y,xi)2</i> <i>u(C)</i> U(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C22:0 Intensidade C19:0 Cfinal | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,40E-03 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 3,55E-01 8,35E+05 4,69E+07 3,76E-03 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,71E+07 3,68E-03 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) U(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C22:0 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,40E-03 -2,91E-04 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 3,78E-06 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 3,55E-01 8,35E+05 4,69E+07 3,76E-03 7,20E-05 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,71E+07 3,68E-03 -1,38E-05 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) U(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C22:0 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 9,01E-08 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,40E-03 -2,91E-04 8,47E-08 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 3,78E-06 1,43E-11 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 3,55E-01 8,35E+05 4,69E+07 3,76E-03 7,20E-05 5,19E-09 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 I,27E-08 I,27E-08 I,27E-08 I,27E-05 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,71E+07 3,68E-03 -1,38E-05 1,92E-10 |
| C18:3 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C18:3 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(C) C22:0 VALOR INCERTEZA EIR Conc. C19:0 Intensidade C22:0 Intensidade C19:0 Cfinal u(y,xi) u(y)2, u(y,xi)2 u(y)2, u(y,xi)2 u(y)2, u(y,xi)2 u(y)2, u(y,xi)2 u(y)2, u(y,xi)2 u(y)2, u(y,xi)2 u(C) | 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 4,94E-06 2,22E-03 0,0044 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 9,01E-08 3,00E-04 | EIR 1,74E+00 1,35E-01 1,88E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 2,78E-02 -2,16E-03 4,65E-06 EIR 1,68E+00 1,44E-01 1,82E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,40E-03 -2,91E-04 8,47E-08 | Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,69E+07 3,00E-02 3,07E-05 9,42E-10 Conc. C19:0 3,55E-01 3,63E-04 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,69E+07 3,69E-03 3,78E-06 1,43E-11 | Intensidade C18:3 6,91E+06 1,20E+05 1,74E+00 3,55E-01 7,03E+06 4,69E+07 3,05E-02 5,21E-04 2,72E-07 Intensidade C22:0 8,19E+05 1,60E+04 1,68E+00 3,55E-01 8,35E+05 4,69E+07 3,76E-03 7,20E-05 5,19E-09 | Intensidade C19:0 4,69E+07 1,77E+05 1,74E+00 3,55E-01 6,91E+06 4,71E+07 2,99E-02 -1,12E-04 1,27E-08 I,27E-08 I,27E-08 A,69E+07 1,77E+05 1,68E+00 3,55E-01 8,19E+05 4,71E+07 3,68E-03 -1,38E-05 1,92E-10 |

| C22:1 | | EIR | Conc. C19:0 | Intensidade C22:1 | Intensidade C19:0 |
|-------------------|----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| VALOR | | 3,33E+00 | 3,55E-01 | 8,96E+07 | 4,69E+07 |
| INCERTEZA | | 2,47E-01 | 3,63E-04 | 1,01E+06 | 1,77E+05 |
| EIR | 3,33E+00 | 3,57E+00 | 3,33E+00 | 3,33E+00 | 3,33E+00 |
| Conc. C19:0 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 | 3,55E-01 |
| Intensidade C22:1 | 8,96E+07 | 8,96E+07 | 8,96E+07 | 9,06E+07 | 8,96E+07 |
| Intensidade C19:0 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,69E+07 | 4,71E+07 |
| Cfinal | 2,04E-01 | 1,90E-01 | 2,04E-01 | 2,06E-01 | 2,03E-01 |
| u(y,xi) | | -1,41E-02 | 2,09E-04 | 2,30E-03 | -7,65E-04 |
| u(y)2, u(y,xi)2 | 2,05E-04 | 1,99E-04 | 4,36E-08 | 5,27E-06 | 5,85E-07 |
| u(C) | 1,43E-02 | | | | |
| U (C) | 0,029 | | | | |

ANEXO 9 – ARTIGO ESTUDO DE PREDIÇÃO – ENERGY & FUELS



Prediction of Kinematic Viscosity and Density of Biodiesel Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry by Multivariate Statistical Models

Rodrigo V. Leal,^{*,†,§} Gabriel F. Sarmanho,[†] Luiz H. Leal,[†] Fernanda A. Silva,[†] Alex P. Barbosa,[‡] and Peter R. Seidl[§]

[†]Organic Analysis Laboratory and [‡]Fluids Laboratory, National Institute of Metrology Quality and Technology (INMETRO), Rio de Janeiro 20261-232, Brazil

[§]School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro 21941-900, Brazil

S Supporting Information

ABSTRACT: By Brazilian law, biodiesel has to satisfy certain quality requirements and measurements established by standardized procedures, as is the case for kinematic viscosity and density. In this respect, information on the profile of methyl esters in biodiesel is very important because they are directly related to both these parameters. The objective of this study was to determine the profile of methyl esters present in a biodiesel sample by electrospray ionization mass spectrometry and evaluate its reliability in predicting their kinematic viscosity and density. Two multivariate statistical models were used for this purpose, the multiple multivariate linear regression (MMLR) and the partial least square regression (PLSR). The input variables used in the models were the relative intensities of the main methyl ester peaks, and the models were compared by their predictive behavior. Samples were randomly divided into two parts: 87% in the training or calibration set, used for the estimation of MMLR and PLSR models, and the remaining 13% in the test or validation set, which was used to evaluate the predictive power of each model that was estimated. Although the root mean squared error and R^2 for the MMLR model were slightly better than those of the PLSR model ($R^2_{PLSR} = 0.9232$ and $R^2_{MMLR} = 0.9908$ for kinematic viscosity and $R^2_{DLR} = 0.8721$ and $R^2_{MMLR} = 0.9415$ for density), both showed a similarity with respect to predicted values for the training and validation sets, and thus for the performance statistics, attesting to the quality of these models in predicting kinematic viscosity and density. Furthermore, the prediction of kinematic viscosity showed better performance compared to the density.

ANEXO 10 – ARTIGO ESTUDO DE QUANTIFICAÇÃO – ANALYTICAL METHODS

Analytical Method

ARTICLE



Potential of electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), using direct infusion, to quantify fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel

Rodrigo V. P. Leal, *^{ab} Gabriel F. Sarmanho,^a Luiz H. Leal,^a Bruno C. Garrido,^a Lucas J. de Carvalho,^a Eliane C. P. do Rego^a and Peter R. Seidl^b

Biodiesel is a very important biofuel obtained from vegetable oil or animal fat by a chemical reaction know as transesterification. Its product consists mainly of fatty acid methyl esters (FAME). In biodiesel quality control, limits and methodologies for each parameter are well established, and one of them is related to the total amount of FAME, which is measured by gas chromatography. However, the development of other analytical methods for such measurements can serve as alternative techniques. This work shows the use of mass spectrometry with direct infusion in electrospray ionization source (ESI-MS) as a promising technique to quantify the FAME present in biodiesel. Due to the chemical difference and the behaviour of the methyl esters, the ionizations occur at different scales, thus, to evaluate this behaviour, the concept of relative ionization efficiency (RIE) in the ESI source was used for quantification. Uncertainty estimations of intensities measurement by ESI-MS were also proposed. Four biodiesel samples (canola, coconut, crambe and soy) were synthesized, and their concentrations determined by the reference methods, GC-MS and GC-FID, and by the proposed method, ESI-MS. Then the efficiency of the method was evaluated comparing the methods with two approaches, one using the uncertainties and another considering a statistical analysis. In both situations, the methods could be considered as equivalent.

www.rsc.org/